

Поликонденсационные депрессорные присадки для нефтяных продуктов с использованием высших жирных спиртов

А. М. Глазунов*, А. Г. Мозырев, С. П. Семухин, Е. О. Землянский

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия

**e-mail: glazunovam@tyuiu.ru*

Аннотация. Известны поликонденсационные сложноэфирные депрессорные присадки, получаемые конденсацией многоатомных спиртов, синтетических жирных кислот и дикарбоновых кислот. Эффективность таких присадок ограничивается нефтями и нефтепродуктами, содержащими высокоплавкие твердые углеводороды. В дизельных топливах такие присадки не эффективны. Поэтому представляло интерес синтезировать конденсационные сложноэфирные депрессорные присадки при другом сочетании исходных продуктов, используя для этого в качестве основы продукт, являющийся производным многоатомной кислоты, — пиромеллитовый диангидрид (ПДА); в качестве веществ, придающих присадкам поверхностно-активные свойства и растворимость в нефтях и нефтепродуктах, — высшие жирные спирты (ВЖС); в качестве веществ, регулирующих молекулярную массу присадок, — гликоли, например этиленгликоль (ЭГ).

Депрессорные присадки синтезировали конденсацией ВЖС фракции $C_{10} - C_{20}$ и ПДА с последующим введением ЭГ в структуру присадок.

Депрессорные свойства присадок оценивали при их введении в компонент дизельного топлива Сургутского завода стабилизации конденсата. Присадки считались тем более эффективными, чем выше депрессия температуры застывания нефтепродукта в их присутствии и чем меньше их расход.

С учетом простоты технологии, безотходности производства и достаточно высокой эффективности синтезированные в работе депрессорные присадки могут быть рекомендованы для снижения температуры застывания дизельных топлив.

Ключевые слова: дизельное топливо; депрессорные присадки; спирты; температура застывания

Polycondensation depressor additives for oil products using higher fat alcohols

Alexander M. Glazunov*, Andrey G. Mozyrev, Sergey P. Semuhin, Evgeny O. Zemlyanskiy

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

**e-mail: glazunovam@tyuiu.ru*

Abstract. There are polycondensation ester depressant additives, obtained by the condensation of polyhydric alcohols, synthetic fatty acids and dicarboxylic acids. The effectiveness of such additives is limited to oils and petroleum products containing high melting solid hydrocarbons. Such additives are not effective in diesel fuels. Therefore, it was of interest to synthesize condensation ester depressor additives with a different combination of starting materials. We used pyromellitic dianhydride (it is a product derived from polyhydric acid) as a base, also higher fatty alcohols as substances that add additives to the surface-active properties and solubility in oils and petroleum products, and glycols, for example ethylene glycol, as substances that regulate the molecular weight of additives.

Depressor additives were synthesized by condensation of higher fatty alcohols fractions $C_{10} - C_{20}$ and pyromellitic dianhydride with the subsequent introduction of ethylene glycol into the structure of additives.

We evaluated the depressor properties of the additives when they were introduced into the diesel component of the Surgut condensate stabilization plant. Additives were considered all the more effective, the higher the depression of the pour point of the oil in their presence and the lower their consumption.

We introduced into the diesel component of the Surgut condensate stabilization plant, and then evaluated their properties. The higher the depression of the pour point of the oil when using depressor additives and the lower their consumption, the additives were considered more effective.

Taking into account the simplicity of the technology, waste-free production and sufficiently high efficiency, we can recommend the depressor additives synthesized in the study to reduce the solidification temperature of diesel fuels.

Key words: diesel fuel; depressant additives; alcohols; pour point

Введение

Известны поликонденсационные сложноэфирные депрессорные присадки (ДП), получаемые конденсацией многоатомных спиртов, синтетических жирных кислот и дикарбоновых кислот. В качестве многоатомных спиртов используются пентаэритрит, глицерин, триэтаноламин и др. Синтетическими жирными кислотами являются различные фракции кислот от C_{10-16} до C_{21-25} . В качестве дикарбоновых кислот предложены фталевый и малеиновый ангидриды, янтарная кислота и др. [1–4]. Эффективность таких присадок ограничивается нефтями и нефтепродуктами, содержащими высокоплавкие твердые углеводороды. В дизельных топливах (ДТ) такие присадки не эффективны [5–11]. Поэтому представляло интерес синтезировать конденсационные сложноэфирные депрессорные присадки при другом сочетании исходных продуктов, используя для этого в качестве основы продукт, являющийся производным многоатомной кислоты, — пиромеллитовый диангидрид (ПДА); в качестве веществ, придающих присадкам поверхностно-активные свойства и растворимость в нефтях и нефтепродуктах, — высшие жирные спирты (ВЖС); в качестве веществ, регулирующих молекулярную массу присадок, — гликоли, например этиленгликоль (ЭГ) [12, 13].

Объект и методы исследования

Депрессорные присадки по такой схеме синтезировали в две стадии: на первой стадии получали неполные эфиры ПДА и ВЖС, на второй стадии эти эфиры доэтерифицировали ЭГ. Депрессорные присадки синтезировали конденсацией ВЖС фракции $C_{10} - C_{20}$ и ПДА с последующим введением ЭГ в структуру присадок.

На первой стадии выбрано мольное соотношение ВЖС:ПДА равным от 4,0:1,0 до 1,25:1. На второй стадии мольное соотношение ЭГ:ПДА варьировалось в пределах от 0,6:1,0 до 1,75:1,0. При этом общее мольное соотношение спиртовых групп по ВЖС и ЭГ к карбоксильным группам ПДА оставалось приблизительно равным или несколько выше 4,0:1,0 (табл. 1, синтезы 4–6, 19, 44, 18, 45 и 48). Дополнительно была проведена серия синтезов при постоянном мольном соотношении ВЖС:ПДА = 2,0:1,0 и разным мольным соотношением ЭГ:ПДА в пределах от 1,0:1,0 до 2,0:1,0 (см. табл. 1, синтезы 19/4–19/9 и 19/18, 19/20–19/24).

Температура синтеза выбиралась из соображений реакционной способности исходных реагентов, известной из работы [14], опыта синтеза сложноэфирных депрессорных присадок на основе пентаэритрита [1, 2].

Температура синтеза эфиров ПДА и ВЖС была выбрана равной 198 °С. Синтез присадок на обеих стадиях проводился в расплаве, что упрощало технологию получения присадок за счет исключения отгонки растворителя после завершения синтеза. Для выяснения влияния температуры на эффективность ДП на второй стадии были проведены две аналогичных серии синтезов — при температурах 198 °С (см. табл. 1, синтезы 19/4–19/9) и 144 °С (см. табл. 1, синтезы 19/18, 19/20–19/24). Выяснение возможности проведения синтеза присадок при более низких температурах определялось использованием на второй стадии высокорекреакционного этиленгликоля [12, 13].

Таблица 1

Условия синтеза полиэфирных депрессорных присадок на основе пиромеллитового диангидрида

Синтез, номер	Мольное соотношение			Температура стадии синтеза, °С		Время стадии синтеза, ч		Кислотное число ДП, мг КОН/г
	ВЖС	ПДА	ЭГ	1	2	1	2	
4	4,0	1,0	–	198	198	3	–	6,1
5	3,0	1,0	0,6				3	6,0
6	2,0	1,0	1,1				3	6,0
19	2,0	1,0	2,0				3	5,1
44	1,75	1,0	1,25				7	4,0
18	1,5	1,0	1,3				7	3,9
45	1,5	1,0	1,25				7	5,1
48	1,25	1,0	1,75				7	4,1
19/4	2,0	1,0	1,0	198	198	4	4	2,6
19/5	2,0	1,0	1,2				7	5,0
19/6	2,0	1,0	1,4				6	4,5
19/7	2,0	1,0	1,6				6	4,2
19/8	2,0	1,0	1,8				6	5,3
19/9	2,0	1,0	2,0				5	2,6
19/24	2,0	1,0	1,0				198	144
19/23	2,0	1,0	1,2	12	8,6			
19/22	2,0	1,0	1,4	12	12,7			
19/21	2,0	1,0	1,6	12	12,4			
19/20	2,0	1,0	1,8	12	13,5			
19/18	2,0	1,0	2,0	12	6,4			

Температура синтеза стадии конденсации ВЖС и ПДА обеспечивалась этиленгликолевой баней ($t_{\text{кип}}$ 198 °С). На стадии взаимодействия продукта конденсации ВЖС и ПДА с ЭГ в качестве бани использовали этиленгликоль ($t_{\text{кип}}$ 198 °С) и о-ксилол ($t_{\text{кип}}$ 144 °С).

Для выяснения оптимальной продолжительности синтеза присадок на первой стадии при температуре 198 °С были проведены кинетические исследования реакции конденсации ВЖС и ПДА при трех мольных соотношениях исходных реагентов: 1,75:1,0; 2,0:1,0 и 2,8:1,0. Скорость реакции при соотношениях 1,75:1,0 и 2,0:1,0 определяется анигидридными группами ПДА, а при соотношении 2,8:1,0 — также и кислотными группами эфиров ПДА. О завершении реакции конденсации ВЖС и ПДА судили по зависимостям кислотных чисел продуктов реакции (мг КОН/г) от продолжительности реакции. Продолжительность реакции варьировала в пределах до 12 ч.

Продолжительность конденсации сложных эфиров ПДА с ЭГ на второй стадии определяли экспериментально в процессе синтеза по кислотным числам конечных продуктов. При этом исходили из необходимости получения присадок с кислотными числами не более 10 мг КОН/г продукта. Показано, что оптимальная продолжительность синтеза на второй стадии при температуре 198 °С составляла 3–7 ч. При температуре 144 °С кислотные числа, как правило, превышали 10 мг КОН/г даже при избытке этиленгликоля против эквивалентного соотношения реагентов и продолжительности реакции 12 ч. Исключение отмечено только для синтеза 19/18 при значительном избытке этиленгликоля. Общая продолжительность синтеза по двум стадиям для сложноэфирных присадок на основе ПДА и ВЖС не превышает 10–11 ч [12, 13].

Результаты и их обсуждение

Депрессорные свойства присадок оценивали при их введении в компонент дизельного топлива Сургутского завода стабилизации конденсата (ЗСК) с температурой помутнения +4 °С, температура застывания минус 16 °С. Низкотемпературные свойства ДТ оценивали по двум показателям — температуре застывания t_z и температуре помутнения t_n .

Присадки считались тем более эффективными, чем выше депрессия температуры застывания нефтепродукта в их присутствии и чем меньше их расход для достижения оптимальной t_z .

Данные по температуре застывания компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК при введении полиэфирных ДП, представленные в таблице 2, показывают, что все синтезированные присадки обладают депрессорными свойствами в дизельном топливе. Максимальная депрессия температуры застывания достигает 28 °С при содержании присадки 0,1 % масс. Минимальное содержание присадок, при котором обнаруживается эффект депрессии температуры застывания, составляет 0,005–0,01 % масс. при депрессии t_z 16–20 °С.

Сопоставление химического строения синтезированных присадок и их эффективности в качестве депрессоров позволяет обнаружить некоторые закономерности. С увеличением молекулярной массы, как это иногда утверждается в литературе, эффективность присадок повышается [12, 13].

Влияние изменения мольного соотношения ЭГ:ПДА и температуры синтеза на депрессорные свойства присадок изучено при мольном соотношении ВЖС:ПДА = 2,0:1,0, которое с точки зрения достижения максимальных результатов является оптимальным (см. табл. 2).

**Температура застывания компонента дизельного топлива
Сургутского ЗСК в присутствии полиэфирных депрессорных присадок**

Синтез, номер	Мольное соотношение			Температура застывания ДТ (°С) при содержании активного начала присадки, % масс.					
	ВЖС	ПДА	ЭГ	0,0	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
4	4,0	1,0	–	–16	–9	–14	–19	–26	–19
5	3,0	1,0	0,6	–16	–	–16	–16	–24	–30
6	2,0	1,0	1,1	–16	–33	–31	–35	–35	–39
19	2,0	1,0	2,0	–16	–34	–32	–38	–34	–44 _г
44	1,75	1,0	1,25	–16	–26	–30	–33	–39	–44
18	1,5	1,0	1,3	–16	–32	–32	–30	–38	–38
45	1,5	1,0	1,25	–16	–30	–	–28	–38	–40
48	1,25	1,0	1,75	–16	Образуются нерастворимый продукт				
19/4	2,0	1,0	1,0	–16	–30	–31	–33	–36	–39
19/5	2,0	1,0	1,2	–16	–27	–25	–36	–39	–36
19/6	2,0	1,0	1,4	–16	–23	–39	–35	–40	–42 _г
19/7	2,0	1,0	1,6	–16	–24	–27	–39	–40	–41
19/8	2,0	1,0	1,8	–16	–24	–24	–34	–41	–41
19/9	2,0	1,0	2,0	–16	–31	–33	–37	–40 _г	–40 _г
19/24	2,0	1,0	1,0	–16	–18	–22	–36	–39	–41 _г
19/23	2,0	1,0	1,2	–16	–22	–25	–36	–38	–40
19/22	2,0	1,0	1,4	–16	–20	–23	–36	–39	–40
19/21	2,0	1,0	1,6	–16	–26	–25	–39	–41	–41 _г
19/20	2,0	1,0	1,8	–16	–21	–25	–39	–42	–41
19/18	2,0	1,0	2,0	–16	–21	–29	–38	–40	–41 _г

Сопоставление данных таблиц 1 и 2 показывает, что увеличение соотношения ЭГ:ПДА от 1,0:1,0 до 2,0:1,0 независимо от температуры синтеза приводит к возрастанию эффективности депрессорных присадок в дизельном топливе. При этом по эффективности ДП, синтезированные при 144 °С, на концентрациях 0,005–0,01 % масс. уступают присадкам, синтезированным при температуре 198 °С. Максимальный эффект депрессии температуры застывания при 144 °С и содержания присадки 0,005–0,01 % масс. составляет 10–13 °С, а при 198 °С — 15–23 °С.

Исследования присадок на изменение температуры помутнения дизельного топлива Сургутского ЗСК показывают, что депрессия температуры помутнения ДТ в присутствии полученных присадок отсутствует. При этом каких-либо закономерностей между химическим строением присадок и их эффективностью в ДТ с точки зрения понижения температуры помутнения не обнаружено [12, 13].

Выводы

Таким образом, с точки зрения параметров синтеза присадок и с учетом их эффективности можно сделать вывод, что наиболее оптимальными являются следующие условия проведения синтеза: первая стадия — температура 198 °С, время 4 ч; вторая стадия — температура 198 °С, продолжительность синтеза 4–7 ч, мольное соотношение исходных реагентов ВЖС:ПДА:ЭГ = 2,0:1,0:(1,0–2,0) [12, 13].

С учетом простоты технологии, безотходности производства и достаточно высокой эффективности синтезированные в работе депрессорные присадки могут быть рекомендованы для снижения температуры застывания дизельных топлив.

Библиографический список

1. Получение опытных партий депрессорной присадки ТюмИИ 77М / С. Г. Агаев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 9–10. – С. 10–11.
2. А. С. 1049524 СССР, МКИ С 10 М 1/26; С 10 L 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – № 3433715; заявл. 3.05.82; опубл. 22.06.83.
3. Агаев С. Г., Глазунов А. М. Сложноэфирные депрессорные присадки для дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 10. – С. 32–36.
4. А. С. 1047951 СССР, МКИ С 10 М 1/26; С 10 М 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам // Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – № 3438745/23-04; заявл. 14.05.82; опубл. 15.10.83, Бюл. № 38.
5. Агаев С. Г. Синтез и исследование сложноэфирной депрессорной присадки ТюмИИ 77М // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, Вып. 6. – С. 1046–1048.
6. Агаев С. Г., Таранова Л. В. Оценка эффективности сложных эфиров пентаэритрита в качестве депрессорных присадок // Известия вузов. Нефть и газ. – 1986. – № 6. – С. 59–64.
7. Шевелева М. Г. Синтез и исследование поликонденсационных сложноэфирных депрессорных присадок для парафинистых нефтей и нефтепродуктов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Тюмень, 1996. – 19 с.
8. А. С. 1063802 СССР, МКИ С 07 С 76/46; С 10 М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для нефтепродуктов / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – № 3444412/40-23; заявл. 24.05.82; опубл. 30.12.83; Бюл. № 48.
9. А. С. 1133287 СССР, МКИ С 10 М 129/70. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – № 3628928/23-04; заявл. 25.07.83; опубл. 07.01.85, Бюл. № 1.
10. А. С. 1244150 СССР, МКИ С 07 F9/165, С 10 М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для остаточных нефтепродуктов / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – № 3822177/23-04; заявл. 01.11.84; опубл. 15.07.86, Бюл. № 26.
11. Депрессорные присадки для нефтей Западной Сибири / Халин А. Н. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2007. – № 3. – С. 72–77.
12. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив: дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2004. – 213 с.
13. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив: Автореф. дис. канд. техн. наук – Астрахань, 2004. – 24 с.
14. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

References

1. Agaev, S. G., Berezina, Z. N., Sheveleva, M. G., Bikbavov, F. A., Smeshkov, A. P., & Kasperovich, A. G. (1994). Production of experimental batches of pour-point depressant TyumII 77M. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 30(9-10), pp. 349-352. (In English).
2. Agaev, S. G., Taranova, L. V., & Gamidov, R. S. A. S. 1049524 SSSR, MKI S 10 M 1/26; S 10 L 1/18. Sposob polucheniya depressornoy prisadki k nefteproduktam. No 3433715. Applied: 3.05.82. Published: 22.06.83. (In Russian).
3. Agaev, S. G., & Glazunov, A. M. (2001). Slozhnoefirnye depressornye prisadki dlya dizel'nykh topliv. Neftepererabotka i neftekhimiya, (10), pp. 32-36. (In Russian).
4. Agaev, S. G., Taranova, L. V., & Gamidov, R. S. A. S. 1047951 SSSR, MKI S 10 M 1/26; S 10 M 1/18. Sposob polucheniya depressornoy prisadki k nefteproduktam. No 3438745/23-04. Applied: 14.05.82. Published: 15.10.83. Bulletin No 38. (In Russian).

5. Agaev, S. G. (1994). Sintez i issledovanie slozhnoefirnoy depressornoj prisadki TyumII 77M. Russian Journal of Applied Chemistry, 67(6), pp. 1046-1048. (In Russian).
6. Agaev, S. G., & Taranova, L. V. (1986). Otsenka effektivnosti slozhnykh efirov pentaeritrita v kachestve depressornykh prisadok. Izvestiya vuzov. Neft' i gaz, (6), pp. 59-64. (In Russian).
7. Sheveleva, M. G. (1996). Sintez i issledovanie polikondensatsionnykh slozhnoefirnykh depressornykh prisadok dlya parafinistykh neftey i nefteproduktov: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. Tyumen, 19 p. (In Russian).
8. Agaev, S. G., Taranova, L. V., & Gamidov, R. S. A. S. 1063802 SSSR, MKI S 07 S 76/46; S 10 M 1/26. Sposob polucheniya depressornykh prisadok dlya nefteproduktov. No 3444412/40-23; Applied: 24.05.82; Published: 30.12.83; Bulletin No 48. (In Russian).
9. Agaev, S. G., & Kalinina, I. G. A. S. 1133287 SSSR, MKI S 10 M 129/70. Sposob polucheniya depressornoj prisadki k nefteproduktam. No 3628928/23-04; Applied: 25.07.83; Published: 07.01.85, Bulletin No 1. (In Russian).
10. Agaev, S. G., & Kalinina, I. G. A. S. 1244150 SSSR, MKI S 07 F9/165, C 10 M 1/26. Sposob polucheniya depressornykh prisadok dlya ostatochnykh nefteproduktov. No 3822177/23-04; Applied: 01.11.84; Published: 15.07.86, Bulletin No 26. (In Russian).
11. Khalin, A. N., Agaev, S. G., Zemplyansky, E. O., Mozyrev, A. G. (2007). Pour-point depressants for crude oils in West Siberia. Oil and Gas Studies, (3), pp. 72-77. (In Russian).
12. Glazunov, A. M. (2004). Razrabotka polikondensatsionnykh depressornykh prisadok dlya dizel'nykh topliv. Diss. kand. tekhn. nauk. Tyumen, 213 p. (In Russian).
13. Glazunov, A. M. (2004). Razrabotka polikondensatsionnykh depressornykh prisadok dlya dizel'nykh topliv: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. Astrakhan, 24 p. (In Russian).
14. Lebedev, N. N. (1988). Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: uchebnik dlya vuzov. Moscow, Khimiya Publ., 592 p. (In Russian).

Сведения об авторах

Глазунов Александр Михайлович, к. т. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Мозырев Андрей Геннадьевич, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Семухин Сергей Петрович, к. пед. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Землянский Евгений Олегович, к. х. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Information about authors

Alexander M. Glazunov, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

Andrey G. Mozyrev, Candidate of Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Sergey P. Semuhin, Candidate of Pedagogy, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Evgeny O. Zemlyanskiy, Candidate of Chemicals, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen