

Е.И. Грушова, А.С. Шариф

РЕГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНОЙ СТРУКТУРЫ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Исследовано влияние продуктов этерификации рапсового масла спиртами состава C_3 – C_4 на активацию атмосферно-вакуумной перегонки нефти. Показано влияние вводимых добавок-активаторов на структуру асфальтенов прямогонных гудронов.

Введение

В течение длительного времени решение проблем, связанных с повышением эффективности отбора дистиллятных фракций при перегонке нативной нефти, осуществлялось в основном за счет совершенствования технологических схем, аппаратного оформления процессов перегонки нефтяного сырья и т.д. Однако такой путь требует значительных материальных и временных затрат и в определенной степени может сдерживаться недостатком новых инженерно-конструкторских разработок. Поэтому в настоящее время огромное внимание уделяется решению производственных задач на основе коллоидно-химических представлений о строении нефтяного сырья [1]. Согласно последним, именно фазовые переходы, сопровождающиеся изменением агрегатного состояния, составляют физико-химическую сущность многих технологических процессов. Поэтому учет специфических особенностей, характерных дисперсному состоянию нефтяных систем, а также факторов воздействия на такие системы определяет более практичный подход к решению вопросов, связанных с интенсификацией многих процессов переработки нефти и, в частности, первичной перегонки нефти. Это направление достаточно активно исследуется учеными и практиками, но пока возможности существующей научной базы недостаточны для завершения процесса создания физико-химической технологии переработки нефти.

Данная работа – это один из этапов развития теоретических аспектов физико-химической технологии прямой перегонки нефти, нефтяных остатков, заключающийся в изучении воздействий добавок-модификаторов комплексного действия на коллоидно-дисперсную структуру нефтяного сырья.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись обезвоженная и обессоленная нефть, перерабатываемая на ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), и не-

фтяные остатки от вакуумной перегонки остаточного продукта атмосферной перегонки нефти.

В качестве добавок-активаторов комплексного действия использовали продукты, полученные при этерификации кислот рапсового масла низкомолекулярными спиртами нормального строения состава C_3 – C_5 по известной методике [2].

Для активации нефти перед перегонкой в нее вводили 1,5 мас.% добавок-активаторов (пропиловые эфиры кислот рапсового масла – ПЭРМ, бутиловые эфиры кислот рапсового масла БЭРМ, амиловые эфиры кислот рапсового масла – АЭРМ) и осуществляли атмосферно-вакуумную перегонку по известной методике [4].

Исследуемые добавки эфиров кислот рапсового масла, как известно [3], способны повышать противоизносные свойства дизельного топлива, цетановое число, температуру вспышки, улучшают процесс горения и низкотемпературные свойства топлива. Следовательно, при использовании их для активации нефти перед перегонкой они не будут отрицательно влиять на эксплуатационные свойства дизельных фракций как компонентов топлив и в процессе перегонки они будут переходить именно в эти фракции.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным, представленным на рис. 1, 2, введение в нефть любой из указанных добавок обеспечивает увеличение отбора нефтяных дистиллятов, как при атмосферной, так и при вакуумной перегонке нефтяного сырья. Однако в промышленном варианте, т.е. когда в нефть не вводят добавку-модификатор, и при перегонке активированной нефти выход вакуумных дистиллятов превалирует над выходом атмосферных дистиллятов. Это различие несколько снижается при активации нефти добавкой ПЭРМ и возрастает при введении в нефть БЭРМ и АЭРМ (рис. 2). Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен тем, что БЭРМ и

АЭРМ обладают большим средством к внешней (сольватно-адсорбционной) оболочке дисперсной фазы, т.е. сложных структурных единиц, и, следовательно, в большей степени способствуют переходу молекул, входящих в эти структуры, в дисперсионную среду.

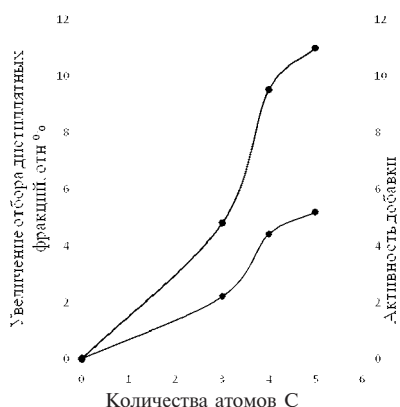


Рис. 1. Зависимость увеличения отбора дистилятных фракций, активности добавки от количества атомов углерода в спирте

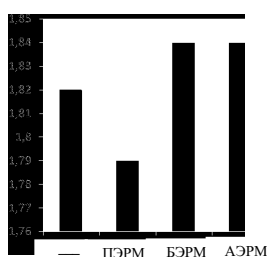


Рис. 2. Отношение выхода вакуумных дистилятов к выходу дистилятов атмосферной перегонки

Для сопоставительной оценки действия исследуемых добавок-модификаторов были определены величины их активности, которые согласно [5] характеризуют способность добавляемого вещества изменять свойства нефтяных систем с помощью единицы внешнего воздействия (А):

$$A = \Delta G / C_d,$$

где ΔG – прирост выхода фракции, мас.%; C_d – концентрация добавки.

На рис. 1 приведена зависимость величины А от содержания атомов углерода в молекуле этерифицирующего агента, т.е. спирта. Как видно эта зависимость по характеру фактически повторяет зависимость относительного прироста выхода дистилятных фракций от содержания атомов углерода в алкильной цепочке спиртов.

Как известно одним из важнейших нефтепродуктов, получаемых в процессе переработки нефти является битум. В связи с интенсивным

развитием грузоперевозок, расширением сети автомобильных дорог потребность в качественных нефтяных вяжущих велика. Однако из-за отсутствия в составе перерабатываемых нефтей (например, в странах СНГ) необходимых для производства остаточных битумов компонентов битумы получают в основном методом окисления гудронов и результаты этого процесса во многом определяются содержанием и качественным составом смолисто-асфальтеновых веществ. При увеличении отбора дистилятных фракций в процессе перегонки нефти за счет введения в нее активирующих добавок, которые частично разрушают дисперсную фазу нефти, выход гудронов уменьшается, но качество их как сырья для получения окисленных битумов должно становиться лучше. В подтверждение этому проведен анализ асфальтенов, выделенных из образцов прямогонных гудронов, которые были получены после атмосферно-вакуумной перегонки неактивированной и активированной нефти.

Гудроны обрабатывали согласно [6] н-гептаном с целью выделения асфальтенов. Изучение состава асфальтенов проводили методом ИК-спектроскопии на приборе Фурье-спектрометр “Nexus” (Thermo Nicolet, США) в области $4000-400\text{см}^{-1}$ с обработкой данных на ЭВМ. Спектры асфальтенов снимали в таблетках КВг. Интерпретацию полос проводили в соответствии с данными работ [7–9]. Для оценки влияния активации нефти на структурно-групповой состав асфальтенов использовали отношение оптических плотностей D_x/D_{1600} , где D_x – оптическая плотность исследуемой полосы поглощения, а D_{1600} – плотность полосы сравнения, в качестве которой использовали полосу при 1600см^{-1} (C=C связь). На рис. 3 приведен типичный ИК-спектр асфальтенов, выделенных из гудрона, который получен при атмосферно-вакуумной перегонке неактивированной нефти. Как видно, ИК-спектр имеет полосы поглощения, характеризующие присутствие в асфальтенах алифатических ($2920-2825$ и $1450-1380\text{см}^{-1}$) и ароматических ($870-725\text{см}^{-1}$) фрагментов.

В таблице приведены результаты измерений относительной оптической плотности полос поглощения, проведенных согласно [10]. Рассчитанные отношения D_x/D_{1600} свидетельствуют об изменении структурно-группового состава асфальтенов с введением в нефть до перегонки добавок ПЭРМ, БЭРМ, АЭРМ.

С увеличением алкильной цепочки в молекуле спирта наблюдается некоторое увеличение относительной интенсивности полос 2922см^{-1} , 2852см^{-1} , 1455см^{-1} , 1376см^{-1} , соответствующих алифатическим фрагментам содержащим C–H связи в $-\text{CH}_2-$ и CH_3- группах, растет число ароматических структур (уменьшается относительная интенсивность полосы 720см^{-1}). По-

видимому, введение эфиров кислот рапсового масла способствует переходу в дисперсионную среду молекул, в структуре которых преобладают алкильные цепочки, а в асфальтенах концентрируются в большей степени циклические структуры с короткими алифатическими цепочками.

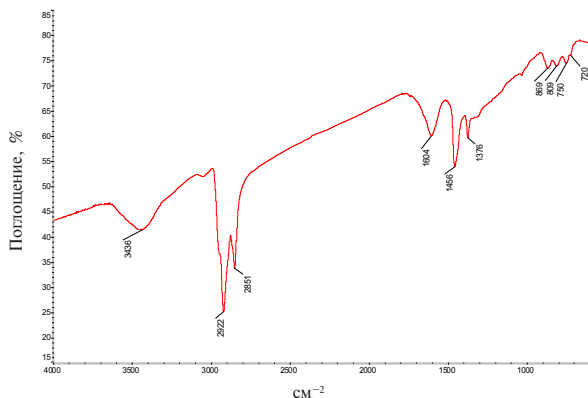


Рис. 3. ИК-спектр асфальтенов, выделенных из прямогонного гудрона

Относительные значения оптической плотности полос поглощения (D_x/D_{1600}) по ИК-спектрам асфальтенов прямогонных гудронов

Добавка модификатор	D_x/D_{1600}				
	2922	2852	1455	1376	720
—	2,7	2,1	1,2	1,0	0,6
ПЭРМ	2,7	2,1	1,2	0,9	0,6
БЭРМ	2,8	2,1	1,3	1,0	0,5
АЭРМ	2,9	2,2	1,3	1,1	0,5

Выводы

Результаты выполненных исследований позволили установить, что эфиры кислот рапсового мала можно использовать не только в качестве присадок, увеличивающих смазывающие свойства малосернистых дизельных топлив, но и в качестве добавок-активаторов, влияющих на структуру нефтяных дисперсных систем, что обеспечивает увеличение отбора нефтяных дистиллятов при атмосферно-вакуумной перегонке нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии* / Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюняева. — М.: Ижевск: институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. — 580 с.
2. *Жирнов, Б.С., Хайрудинов, И.Р., Сидрачева, И.И.* Подбор катализаторов для проведения бутанолиза триглицеридов рапсового масла // *Нефтепереработка и нефтехимия.* — 2009. — № 1. — С.40-42.
3. *Сидрачева, И.И.* Синтез противоизносной присадки к дизельным топливам на основе рапсового масла и н-бутилового спирта: Автореф. дис...канд. техн. наук: 02.00.13 / Уфимский гос. нефт. ун-т. — Уфа, 2009. — 24 с.
4. *Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти* / Шариф А.С., Шрубко А.О., Юсевич А.И. и др. // *Химия, технология органических веществ и биотехнология. Труды БГТУ* — 2011. — № 4. — С.119-121.
5. *Сидоренко А.П.* Регулирование фазовых переходов в процессах однократного испарения различных видов нефтяного сырья: Автореф. дис...канд. хим. наук: 05. 17. 07 / Моск. ин-т нефт. и газ пром-сти им. И.М. Губкина. — М., 1985. — 24 с.
6. *Шкаликов П.В., Васильев С.Г., Спирида В.Д.* Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан / нефть // *Коллоидный журн.* — 2010. — Т.72. — № 1. — С.120-128.
7. *Михаленок, С.Г., Щербина А.Э., Ковальчук Т.И.* Органическая химия. Идентификация органических соединений. Практикум. — Минск: БГТУ, 2011. — 162 с.
8. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Наука, 1985. — 210 с.
9. *Влияние фотооблучения на антиокислительные свойства вторичных смол и асфальтенов* / Ахмедбекова С.Ф., Салманова Ч.К., Зейналов Э.Б. и др. // *Нефтехимия.* — 2009. — Т.49. — № 3 — С.253-257.
10. *Петров С.М.* Модификаторы полифункционального действия для получения окисленных дорожных битумов с улучшенными свойствами: Автореф. дис...канд. техн. наук: 02. 00. 13 / Казанский гос. технол. ун-т. — Казнь, 2009. — 22 с.

Поступила в редакцию 13.09.2013