

УДК 662.75

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ *n*-АЛКАНОВ В ПРОДУКТАХ ЭЛЕКТРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2018 г. С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

E-mail: yns007@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.

Изучено распределение *n*-алканов в летнем дизельном топливе (ДТ) и продуктах его электро- и карбамидной депарафинизации – депарафинированном ДТ (ДДТ) и гаче (парафине). Показаны количественные изменения в содержании групп легких  $C_{7-14}$ , средних  $C_{15-18}$  и высокоплавких  $C_{19+}$  *n*-алканов в ДТ, ДДТ и гаче. По совокупности выхода ДДТ, селективности удаления высокоплавких *n*-алканов из исходного ДТ и низкотемпературных свойств ДДТ использование электродепарафинизации делает этот процесс перспективным.

**Ключевые слова:** электродепарафинизация, *n*-алканы, дизельное топливо, хроматография, депрессорные присадки, жирные спирты.

**DOI:** 10.7868/S0028242118020028

Низкотемпературные свойства дизельных топлив (ДТ) определяются общим содержанием *n*-алканов и их распределением по длине углеродной цепи [1, 2]. С увеличением содержания и молекулярной массы *n*-алканов низкотемпературные свойства ДТ ухудшаются. Заметное отрицательное влияние оказывают высокомолекулярные *n*-алканы с числом атомов углерода более 14. Содержание *n*-парафинов  $C_{15-18}$  более 2 мас.% заметно повышает температуру помутнения  $t_n$  ДТ и мало сказывается на температуре застывания  $t_z$  и предельной температуре фильтруемости  $t_\phi$ . Наибольшее отрицательное влияние на низкотемпературные свойства ДТ оказывают высокоплавкие *n*-алканы  $C_{19+}$ .

Для улучшения низкотемпературных свойств ДТ предлагаются различные способы, в т.ч. процесс электродепарафинизации [3–10]. Способ основан на удалении парафиновых УВ в электрическом поле за счет эффектов электрофореза, двойного электрофореза, диполофореза и диэлектрофореза [4, 5, 7, 11]. Работы [4, 5] посвящены электродепарафинизации нефтяных масел в неполярных растворителях за счет эффекта диэлектрофореза. Из-за незначительной разницы диэлектрических проницаемостей твердой и жидкой фаз (от 0,07 [5] до 0,5 [4]) требуется применение высоких напряженностей электрического поля вплоть до 65 кВ/см. Использование неполярных растворителей при электродепарафинизации (ЭДП) требует значительного переохлаждения сырья.

Электродепарафинизацию ДТ проводят в присутствии смеси депрессорной присадки (ДП) и высших

жирных спиртов (ВЖС) [8, 9]. ДП индуцируют на поверхности дисперсных частиц твердых УВ электрокинетический потенциал, обеспечивая их перемещение в межэлектродном пространстве и осаждение на электродах [7]. ДП, кроме того, понижают температуру застывания исходных нефтепродуктов, и, таким образом, снижают их структурную вязкость при низких температурах, обеспечивая более высокую подвижность дисперсных частиц в электрическом поле [12]. ВЖС, обладая сегнетоэлектрическими свойствами, индуцируют также как и ДП на поверхности *n*-алканов значительные электростатические потенциалы [13]. Совместное использование ВЖС и депрессорных присадок приводит к возрастанию электростатических потенциалов в системах ВЖС + ДП до 4.9–5.5 раза [14]. Для повышения эффективности депарафинизации ДТ в электрическом поле предлагается также совместное использование депрессорной присадки и слабоминерализованного водно-спиртового раствора [15].

Депарафинизация летнего ДТ в электрическом поле в присутствии смеси ВЖС фракции  $C_{10-18}$  и депрессорной присадки Dodiflow-4971 [8] или ДП-202 [9] показала, что в зависимости от условий процесса выход депарафинированного ДТ (ДДТ) достигает 86.1–89.3 мас.%, температура помутнения составляет (–15)–(–19)°С и температура застывания от –18 до –45°С. Невыясненной остается взаимосвязь низкотемпературных свойств ДДТ и распределения *n*-алканов в ДДТ и гаче относительно исходного ДТ.

В работе на примере летнего ДТ Антипинского нефтеперерабатывающего завода (г. Тюмень) с использованием хроматографического анализа представлены данные по влиянию условий депарафинизации и присадок на распределение *n*-алканов в получаемых из ДТ продуктах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Депарафинизацию ДТ проводили в постоянном электрическом поле в присутствии присадок – зарубежной присадки Dodiflow-4971 фирмы Clariant (далее ДДФ) и присадки ДП-202. Присадка ДДФ депрессорно-диспергирующего действия представляет собой смесь полимеров, растворенных в высококипящем углеводородном растворителе, и используется для улучшения низкотемпературных свойств средних дистиллятов. Основной компонент присадки – сополимер этилена и винилацетата [16]. Присадка ДП-202 представляет собой продукт конденсации стеариновой кислоты и полиэтиленполиаминов при массовом соотношении исходных реагентов 4,5:1,0 [17, 18]. При выборе присадок исходили из их высоких

депрессорных свойств, обеспечивающих подвижность кристаллов парафинов в условиях депарафинизации топлив. В качестве активатора депарафинизации во всех случаях использовали фракцию высших жирных спиртов (ВЖС)  $C_{10-18}$ . ВЖС фракции  $C_{10-18}$  алюминийорганического синтеза соответствовали ТУ 38.107119-85. ДТ имело следующие свойства: температура застывания  $-10^{\circ}\text{C}$ , температура помутнения  $-5^{\circ}\text{C}$ ; плотность при  $20^{\circ}\text{C}$   $826\text{ кг/м}^3$ , вязкость при  $20^{\circ}\text{C}$   $4.7\text{ мм}^2/\text{с}$ ; 50% ДТ выкипает при  $270^{\circ}\text{C}$ ; содержание УВ, образовавших комплекс с карбамидом, 20.8 мас.%. Содержание фракций *n*-алканов  $C_{7-14}$ ,  $C_{15-18}$  и  $C_{19+}$  от их общей суммы в ДТ приводится в таблице.

Для депарафинизации использовали бронзовую ячейку, представляющую собой систему коаксиальных электродов. Дно ячейки для предотвращения электрического пробоя выполнено из фторопласта. Ячейка имела внешний диаметр внутреннего электрода 15 мм, внутренний диаметр внешнего электрода 30 мм и высоту обоих электродов 20 мм. Межэлектродное расстояние 7.5 мм. Для поддержания требуемой температуры ДТ при депарафинизации использовался криостат

### Показатели депарафинизации летнего ДТ Антипинского НПЗ

Условия и показатели процесса депарафинизации		Исходное ДТ	Электродепарафинизация ДТ в присутствии ВЖС $C_{10-18}$ и присадок				Карбамидная депарафинизация			
			ДДФ		ДП-202					
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$		–	–10	–15	–15	–15	–	–		
ДДТ	выход, %	–	89.6	89.3	86.1	86.1	79.2	79.2		
	температура помутнения, $^{\circ}\text{C}$	–5	–10	–16	–16	–16	–40	–40		
	температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	–10	–40	–41	–25	–25	< –45	< –45		
Электрод, на котором идет осаждение парафина		–	оба электрода				преимущественно внешний электрод	–		
Продукты депарафинизации		–	ДДТ	гач	ДДТ	гач	ДДТ	гач	ДДТ	парафин
Содержание фракций <i>n</i> -алканов, мас. %	$\sum C_{7-14}$	47.97	56.73	18.76	53.29	34.19	52.59	38.58	56.03	25.75
	$\sum C_{15-18}$	31.14	34.23	18.70	33.65	20.07	33.81	22.93	30.47	51.52
	$\sum C_{19+}$	20.89	9.03	62.54	13.06	45.74	13.60	38.49	13.49	22.72
	Сумма	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Изменения в содержании групп <i>n</i> -алканов относительно исходного ДТ, мас. %	$C_{7-14}$		8.76	–29.21	5.32	–13.78	4.62	–9.39	8.06	–22.21
	$\Delta C_{15-18}$		3.09	–12.44	2.51	–11.07	2.67	–8.21	–0.66	20.38
	$\Delta C_{19+}$		–11.86	41.65	–7.83	24.85	–7.29	17.60	–7.40	1.83

Содержание ДП, мас. %: ДДФ – 0.1 (содержание ВЖС – 0.05 мас. %), ДП-202 – 0.25 (содержание ВЖС – 0.1 мас. %); полярность электродов В\Ц = –\+ (обозначения электродов: В – внешний, Ц – центральный)

“Lauda PR 850”. Напряженность электрического поля 1000 кВ/м в ячейке обеспечивалась с помощью выпрямителя ВС-20–10. Время осаждения парафиновых УВ 60 мин. Другие оптимальные условия депарафинизации ДТ приняты по данным работ [6–8]. Содержание в ДТ присадок и температура процесса варьировались в зависимости от типа присадок (табл. 1). При содержании присадки ДДФ 0.1 мас.% температура помутнения топлива составляла  $-5^{\circ}\text{C}$ , а температура его застывания  $-25^{\circ}\text{C}$ . При содержании присадки ДП-202 0.25 мас.% температура помутнения топлива составляла  $+33^{\circ}\text{C}$ , а температура его застывания  $-25^{\circ}\text{C}$ . Присутствие ВЖС при содержании 0.05–0.1 мас.% не оказывает влияния на низкотемпературные свойства ДТ.

Для депарафинированного ДТ определяли температуры застывания (ГОСТ 20287) и помутнения (ГОСТ 5066). Потери ДДТ относились к гачу (парафину-сырцу), выделяющемуся на электродах. Влияние условий депарафинизации и присадок на распределение *n*-алканов по длине углеродной цепи в ДДТ и гачах по сравнению с исходным ДТ оценивали с помощью хроматографического анализа. Использовали хроматограф марки “Кристалл-5000”, снабженный колонкой МХТ 2887  $10 \cdot 0.53 \cdot 2.65$ . Колонка предназначена для разделения *n*-парафинов с количеством атомов углерода от  $C_7$  до  $C_{28}$ . Содержание *n*-парафинов в смеси определяли по пикам с автоматическим интегрированием их площади на компьютере с использованием специальной программы. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0.06 мкл. Температурный режим  $0-300^{\circ}\text{C}$ , скорость поднятия температуры  $5-10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Газ-носитель – гелий. Детектор – пламенно-ионизационный.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты электродепарафинизации, и для сравнения – показатели карбамидной депарафинизации ДТ. Карбамидную депарафинизацию проводили по методике, описанной в [19]. Выход и показатели качества ДДТ (температура помутнения и застывания) при электродепарафинизации зависят от температуры процесса и используемых присадок. Более высокий выход ДДТ 89.6 мас.% отмечается при депарафинизации ДТ в присутствии присадки ДДФ (температура процесса  $-10^{\circ}\text{C}$ ). Несколько ниже выход ДДТ (89.3 мас.%) для депарафинизации топлива в присутствии этой же присадки при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, при использовании смеси присадки ДДФ и ВЖС температура процесса мало влияет на выход ДДТ. В то же время температура процесса заметно влияет на показатели качества ДДТ. При

температуре процесса  $-10^{\circ}\text{C}$  получаемое ДДТ имеет температуру помутнения  $-10^{\circ}\text{C}$ . При температуре депарафинизации  $-15^{\circ}\text{C}$  температура помутнения ДДТ  $-16^{\circ}\text{C}$ . Температура застывания ДДТ не зависит от температуры процесса и составляет минус  $40-41^{\circ}\text{C}$ . Депарафинизация ДТ в присутствии присадки ДП-202 и ВЖС при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$  дает выход ДДТ 86.1%, температура помутнения и застывания ДДТ при этом соответственно  $-16$  и  $-25^{\circ}\text{C}$ . Основным показателем качества ДДТ – температура помутнения  $T_{\text{п}}$  не зависит от используемой присадки и определяется температурой процесса: более низкая температура процесса обеспечивает получение ДДТ с более низкой  $T_{\text{п}}$ . Различия по температуре застывания получаемых при депарафинизации ДДТ могут определяться неодинаковой эффективностью присадок ДДФ и ДП-202 и, возможно, переходом части присадок в ДДТ. Сравнение показателей процесса депарафинизации по выходу ДДТ показывает, что более эффективен процесс депарафинизации в присутствии присадок ДДФ + ВЖС. Различия в эффективности депарафинизации в зависимости от вводимой присадки могут объясняться неодинаковой совместимостью присадок и ВЖС, а также свойствами присадок. Присадка ДП-202, значительно снижая температуру застывания ДТ, из-за собственной высокой температуры плавления существенно повышает температуру помутнения топлива [17].

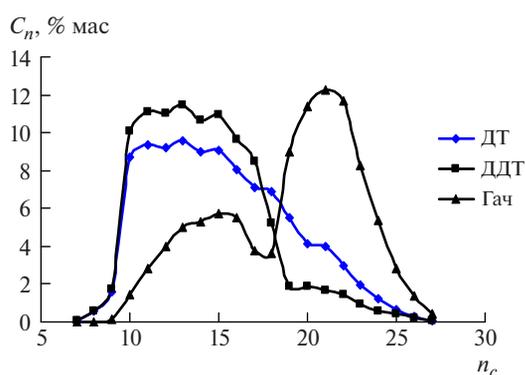
Карбамидная депарафинизация ДТ дает невысокий выход ДДТ – всего 79.2% мас. (см. таблицу). Температура помутнения ДДТ при этом ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) значительно ниже, чем при ЭДП. Температура застывания  $T_3$  ДДТ при карбамидной депарафинизации несколько превосходит  $T_3$  ДДТ при электродепарафинизации.

Распределение *n*-алканов по длине углеродной цепи в ДДТ и гачах относительно исходного ДТ в зависимости от условий депарафинизации и используемых присадок представлены в табл. 1 и на рис. 1–3.

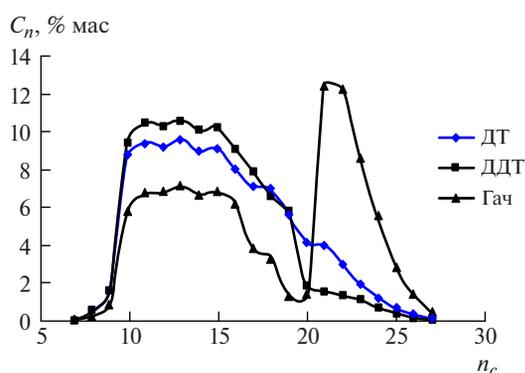
Распределение *n*-алканов по числу атомов углерода  $n_c$  в ДТ и ДДТ при электродепарафинизации аналогично. Максимум содержания на кривых распределения в ДТ и ДДТ приходится на *n*-алканы с числом атомов  $n_c = 10-18$ . Содержание этих *n*-алканов в ДДТ превышает их содержание в ДТ (см. таблицу и рис. 1–3).

Для распределения *n*-алканов по числу атомов углерода  $n_c$  в гаче характерно два максимума (рис. 1–3). Первый максимум приходится на *n*-алканы с числом атомов углерода  $n_c = 10-18$ , второй – на *n*-алканы с числом атомов углерода  $n_c = 21$ . К области второго максимума прилегают также *n*-алканы с  $n_c = 19-25$ . Содержание высокоплавких *n*-алканов в гаче заметно выше содержания низкоплавких *n*-алканов (таблица). Соотношение содержания *n*-алканов во втором

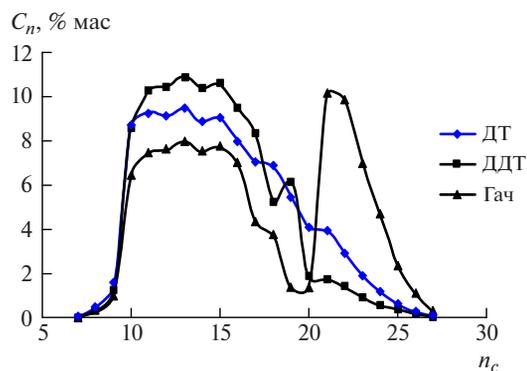
максимуме относительно первого  $F = C_{max}^2 / C_{max}^1$  какой-то степени может характеризовать селективность извлечения высокоплавких  $n$ -алканов  $C_{19+}$  относительно  $n$ -алканов  $C_{10-18}$ . Это соотношение изменяется от 2.16 (электродепарафинизация при  $-10^\circ\text{C}$ ) до 1.73 (электродепарафинизация при  $-15^\circ\text{C}$ , активатор ДДФ + ВЖС) и до 1.27 (электродепарафинизация при  $-15^\circ\text{C}$ , активатор ДП-202 + ВЖС). Таким образом, селективность извлечения высокоплавких  $n$ -алканов  $C_{19+}$  относительно низкоплавких зависит от используемых присадок и температуры депарафинизации. Селективность извлечения высокоплавких



**Рис. 1.** Распределение по содержанию  $n$ -алканов  $C_n$  (мас.%) с числом атомов углерода  $n_c$  в ДТ, ДДТ и гаче АННПЗ при электродепарафинизации по данным хроматографии. *Примечания:* 1. Температура депарафинизации  $-10^\circ\text{C}$ , 2. Содержание (мас.%): присадки ДДФ – 0.1, ВЖС фракции  $C_{10-18}$  – 0.05, 3. ДДТ – депарафинированное ДТ; гач – парафин-сырец (осадок на электродах).



**Рис. 2.** Распределение по содержанию  $n$ -алканов  $C_n$  (мас.%) с числом атомов углерода  $n_c$  в ДТ, ДДТ и гаче АННПЗ при электродепарафинизации по данным хроматографии. *Примечания:* 1. Температура депарафинизации  $-15^\circ\text{C}$ ; 2. Содержание (мас.%): ДДФ – 0.1 мас.%, ВЖС фракции  $C_{10-18}$  – 0.05 мас.%, 3. ДДТ – депарафинированное ДТ; гач – парафин-сырец (осадок на электродах).

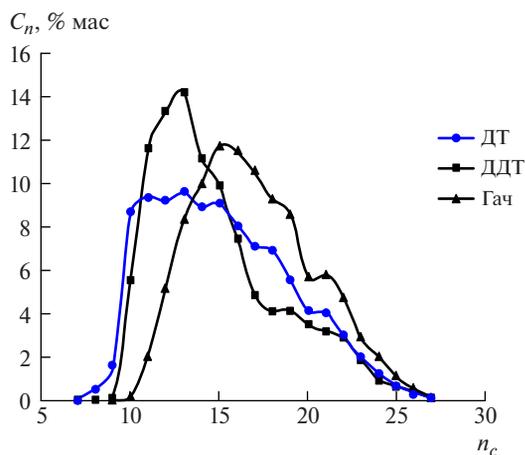


**Рис. 3.** Распределение по содержанию  $n$ -алканов  $C_n$  (мас.%) с числом атомов углерода  $n_c$  в ДТ, ДДТ и гаче АННПЗ при электродепарафинизации по данным хроматографии. *Примечания:* 1. Температура депарафинизации  $-15^\circ\text{C}$ ; 2. Содержание (мас.%): присадки ДП-202 – 0.25 мас.%, ВЖС фракции  $C_{10-18}$  – 0.05 мас.%. 3. ДДТ – депарафинированное дизельное топливо; гач – парафин-сырец (осадок на электродах).

$n$ -алканов выше при использовании смеси присадок ДДФ и ВЖС и при проведении депарафинизации при минус  $10^\circ\text{C}$ . Объяснения влияния присадок на селективность извлечения  $n$ -алканов были сделаны ранее. Различное влияние температуры на селективность депарафинизации связано с процессами кристаллизации  $n$ -алканов. При более высокой температуре депарафинизации ( $-10^\circ\text{C}$ ) выкристаллизовываются более высокоплавкие  $n$ -алканы. При депарафинизации при  $-15^\circ\text{C}$  выкристаллизовываются и удаляются из ДТ помимо высокоплавких и менее высокоплавкие  $n$ -алканы.

Сравним общий вид кривых распределения  $n$ -алканов в продуктах, полученных из ДТ при карбамидной депарафинизации (рис. 4) и при электродепарафинизации (рис. 1–3). При карбамидной депарафинизации из ДТ практически полностью извлекаются  $n$ -алканы. Для некоторой части остающихся в ДДТ  $n$ -алканов максимум содержания приходится на тридекан  $C_{13}$ . При этом в ДДТ сохраняются следы всех  $n$ -алканов из исходного ДТ. В парафине-сырце (гаче), полученном при карбамидной депарафинизации, содержатся  $n$ -алканы от  $C_{10}$  до  $C_{27}$ . Максимум содержания  $n$ -алканов в гаче приходится на пентадекан  $C_{15}$ . Самые низкоплавкие  $n$ -алканы  $C_{7-9}$  переходят в ДДТ. При этом происходит смещение на  $n_c = 2$  максимума содержания  $n$ -алканов в гаче ( $C_{15}$ ) относительно максимума содержания  $n$ -алканов в ДДТ ( $C_{13}$ ). Смещение максимума содержания  $n$ -алканов в гаче относительно ДДТ при электродепарафинизации во всех случаях (рис. 1–3) составляет  $n_c = 8$ .

Таблица иллюстрирует также количественные изменения в содержании групп легких  $\Delta C_{7-14}$ ,



**Рис. 4.** Распределение по содержанию *n*-алканов  $C_n$  (мас.%) с числом атомов углерода  $n_c$  в ДТ, ДДТ и гаче при карбамидной депарафинизации по данным хроматографии. *Примечания:* ДТ – летнее дизельное топливо АННПЗ; ДДТ – депарафинированное ДТ; гач – парафин-сырец (осадок на электродах).

средних  $\Delta C_{15-18}$  и высокоплавких  $\Delta C_{19+}$  *n*-алканов. Во всех случаях при электродепарафинизации депарафинированные ДТ несколько обогащаются легкими и средними *n*-алканами и заметно обедняются высокоплавкими *n*-алканами. В итоге это обеспечивает получение ДДТ с улучшенными низкотемпературными свойствами. Противоположная ситуация с распределением *n*-алканов относительно исходного ДТ отмечается для гачей. Гачи значительно обогащаются тяжелыми *n*-алканами и заметно обедняются низко- и среднеплавкими *n*-алканами.

При карбамидной депарафинизации изменения в распределении *n*-алканов в ДДТ относительно исходного ДТ близки к аналогичному распределению для электродепарафинизации. Однако изменения в распределении *n*-алканов в гаче при карбамидной депарафинизации сильно отличаются от аналогичных при электродепарафинизации. Гачи при карбамидной депарафинизации заметно обедняются легкими *n*-алканами, а обогащаются в основном за счет средних *n*-алканов. Такое изменение в распределении *n*-алканов при карбамидной депарафинизации между сырьем и продуктами обеспечивает получение ДТ с очень хорошими низкотемпературными свойствами. Однако неселективное удаление *n*-алканов из ДТ приводит к заметному снижению выхода ДДТ и удалению из ДДТ практически всех *n*-алканов, в том числе и низкоплавких, повышающих их цетановое число и не ухудшающих низкотемпературные свойства. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива при карбамидной депарафинизации за счет ухудшения воспламенения и сгорания, очевидно, нецелесообразно.

Таким образом, по совокупности выхода депарафинированных ДТ (ДДТ), селективности удаления высокоплавких *n*-алканов из исходного ДТ и низкотемпературных свойств ДДТ использование электродепарафинизации делает перспективным этот процесс.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России по проекту № 10.7709.2017/8.9 “Разработка процессов депарафинизации нефтепродуктов в электрическом поле”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энглин Б.А.* Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 208 с.
2. *Башкатова С.Т.* // Присадки к дизельным топливам. М.: Химия, 1994. 256 с.
3. *Агаев С.Г., Халин А.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 3. С. 38.
4. *Walker J, Murrey D.W.* // Pat. USA № 3.304251, 1967.
5. *Казакова Л.П., Гундырев А.А., Абасзаде М.Н., Сидорова Н.В.* // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 5. С. 20.
6. *Агаев С.Г., Халин А.Н., Гультияев С.В.* // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 6. С. 6.
7. *Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гультияев С.В., Яковлев Н.С.* Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования “Тюменский гос. нефтегазовый ун-т”. Тюмень, 2009. 145 с.
8. *Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Столбов А.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 22.
9. *Яковлев Н.С., Агаев С.Г.* // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 5. С. 97.
10. *Агаев С.Г., Халин А.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 3. С. 38.
11. *Pohl H.* // J. of Applied Physics. 1958. 28. № 8. P. 1182.
12. *Савченков А.Л., Агаев С.Г.* // Известия вузов. Нефть и газ. 1989. № 11. С. 41.
13. *Агаев С.Г., Столбов А.А.* // Известия вузов. Нефть и газ. 2011. № 2. С. 70.
14. *Агаев С.Г., Столбов А.А., Яковлев Н.С.* // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 6. С. 95.
15. *Генрих И.О., Головачев В.А., Горюнов В.А., Герасценко И.В., Турышев Б.И.* // Пат. 2509143 РФ. БИ № 7. 2014.
16. *Зинина Н.Д., Симанская К.Ю., Павловская М.В.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 8. С. 37.
17. *Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Гультияев С.В.* // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 488.
18. *Халин А.Н., Яковлев Н.С., Гультияев С.В., Агаев С.Г.* Пат. 2353645 РФ. БИ № 12. 2009.
19. *Смидович Е.В.* Практикум по технологии переработки нефти / М.: Химия. 1987. 288 с.