

ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ І ГАЗУ

УДК 665.547.7-11

Л.М. Квітковський, Л.А. Катренко*, О.Т. Астахова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної переробки нафти та газу,
*кафедра охорони праці

ДИСПЕРГУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФОНАТІВ

© Квітковський Л.М., Катренко Л.А., Астахова О.Т., 2008

Проведено фракціонування диметилтетрадецилбензолсульфокислоти та оливоорозчинних нафтових сульфокислот адсорбційно-ситовим методом за критичними розмірами частин; на основі цих фракцій одержано Са-сульфонати та визначено їх диспергуючу здатність.

This paper discusses the fractioning of the dimethyltetradecylbenzenesulphoacids and oil soluble petroleum sulpho-acids by the adsorption method using the critical size of these particles. Based on these fractions, Ca-sulphonates are obtained and their dispersion ability is determined.

Постановка проблеми. Сульфонатні присадки на базі нафтових сульфонатів одержали широке застосування. Нафтові фракції – це багатокомпонентна система, під час сульфурвання якої утворюються оливоорозчинні сульфокислоти різної будови та молекулярної маси та кислий гудрон. На основі оливоорозчинних сульфокислот одержують мийно-диспергуючі присадки. Нейтралізований кислий гудрон використовують для процесів інтенсифікації нафтовидобутку.

Ефективність мийно-диспергуючих присадок, тобто Са-сульфонатів, залежить від багатьох чинників, зокрема, молекулярної маси [1], будови вуглеводневої частини сульфонатів [2]. Будова вуглеводневої частини є визначальною під час утворення вуглеводневих міцелярних розчинів й у здатності їх підтримувати в дрібно-дисперсному стані тверді вуглеводневі утворення в оливах [3].

Для покращання експлуатаційних властивостей та розроблення нових промислових присадок, одержаних із нафтових фракцій, а також для вибору ефективних композицій важливою є інформація про те, чи беруть участь в детергентно-диспергуючих процесах присадки у вигляді окремих молекул чи у вигляді надмолекулярних структур, які утворюються при асоціації.

Аналіз досліджень і публікацій. Авторами [4] розроблені мийно-диспергуючі сульфонатні присадки на основі бакинської нафтової сировини. Виявлена закономірність між структурою й ефективністю дії присадки [5].

Мета роботи – вивчити детергентно-диспергуючі властивості кальцієвих присадок, синтезованих на основі фракцій асоціатів, одержаних фракціонуванням диметилтетрадецилбензолсульфокислоти та нафтових оливоорозчинних сульфокислот на силікагелях з різними розмірами пор.

Обговорення результатів. Об'єктом дослідження вибрано диметилтетрадецилбензолсульфокислоту (95 %, молекулярна маса 385), оскільки її вуглеводнева частина репрезентує вуглеводневу частину усередненої молекули нафтових сульфонатних присадок.

Якісною оцінкою присутності асоціатів може слугувати криоскопічний метод визначення молекулярної маси, наприклад, в бензолі. За абсолютну молекулярну масу речовини рекомендується приймати значення цієї величини за її низьких концентрацій у безводному бензолі. Тому потрібно було вибрати найменшу концентрацію, яка уможливила б визначити різницю температур замерзання з точністю близько 5 %.

За допомогою кріоскопічного методу була визначена молекулярна маса цієї кислоти за різних наважок, які відповідають її концентрації в безводному бензолі від 1 до 10 % мас. За низьких концентрацій молекулярна маса велика, а зі збільшенням концентрації вона зменшується і за концентрації від 4 до 10 % мас. ця величина стала.

Значення молекулярної маси диметилтетрадецилбензолсульфокислоти становить 850, що відповідає об'єднанню 2,2 молекул в один стабільний асоціат. Очевидно, утворюються асоціати по дві (80 %) і по три (20 %) молекули. Крім того, можливе утворення низки інших композицій.

Алкільні замісники в бензолному ядрі за сульфування спрямовують сульфогрупу в пара- й орто-положення, але не виключена можливість приєднання двох сульфогруп. Тому утворюється декілька ізомерів кислоти, які у зв'язку зі своїми просторовими особливостями утворюють асоціати різних критичних розмірів.

Для визначення критичних розмірів сульфонатів використали розроблений нами метод адсорбційно-ситового розділення високомолекулярних компонентів нафти [1], за допомогою якого вивчили просторову будову сульфонатів.

Диметилтетрадецилбензолсульфокислота містить низку просторових ізомерів. Тому під час об'єднання молекул сульфокислоти утворюються асоціати, які відрізняються за своїми розмірами в межах від 1,12 до 3,54 нм (табл.1).

Таблиця 1

Фракціонування диметилтетрадецилбензолсульфокислоти за розмірами асоціатів

Статті балансу	Вихід, % мас.
<i>Подано:</i> оливоорозчинні нафтові сульфокислоти	100,00
<i>Одержано:</i> фракції на силікагелі:	
КСМ-6 (1,12 нм)	34,23
КСМ-5 (1,61 нм)	49,53
КСС-4 (2,34 нм)	3,34
Неадсорбована фракція	8,90
Разом	96,00

У промисловості для одержання сульфонатної присадки використовують не індивідуальні алкілбензоли, а їх суміш, яка є в нафтовій фракції 350-460 °С – приблизно 20 % ароматичних і 80 % нафтенно-парафінових вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні – це алкілзаміщені бензоли і нафтенно-ароматичні цикли з парафіновими радикалами. Біциклічні ароматичні вуглеводні в сировині практично відсутні.

З промислової установки виробництва сульфонатної присадки була відібрана суміш натрієвих солей сульфокислот з трьох ступенів сульфування. З натрієвих солей оливоорозчинних сульфокислот були одержані сульфокислоти. Сульфокислоти та натрієві солі сульфокислот фракціонували адсорбційно-ситовим методом (табл. 2) [6].

Таблиця 2

Матеріальний баланс адсорбційного фракціонування оливоорозчинних нафтових сульфокислот та натрієвих солей оливоорозчинних нафтових сульфокислот, % мас.

Фракції	Оливоорозчинні нафтові сульфокислоти	Натрієві солі оливоорозчинних нафтових сульфокислот
КСМ-6 (1,12 нм)	00,00	12,11
КСМ-5 (1,61 нм)	62,53	2,53
КСС-4 (2,34 нм)	9,15	7,01
КСС-3 (3,54 нм)	3,25	10,44
КСК-2,5 (5,16 нм)	0,00	32,08
КСК-1 (10,00 нм)	0,00	0,60
Неадсорбована фракція	14,47	18,97
Разом	89,40	83,74

Оливорозчинні нафтові сульфокислоти утворюють 62,53 % асоціатів розміром менше 1,61 нм, 9,15 % – розміром в межах 1,61–2,34 нм і 3,25 % – розміром в межах 2,34–3,54 нм. Натрієві солі оливорозчинних нафтових сульфокислот утворюють 12,11 % асоціатів розміром менше 1,12 нм, 2,53 % – розміром в межах 1,12–1,61 нм, 7,01 % розміром в межах 1,61–2,34 нм, 10,44 % розміром в межах 2,34–3,54 нм, 32,08 % – розміром в межах 3,54–5,16 нм та 0,60 % – розміром в межах 5,16–10,00 нм (табл. 2). Оливорозчинні нафтові сульфокислоти не утворюють асоціатів з розміром менше 1,61 нм і більше 3,54 нм, до 15 % асоціатів під час розділення не адсорбуються. Важко уявити, що існують такі великі асоціати з розміром понад 10 нм. Можливо, ці асоціати мають дипольний момент і вони вимиваються бензолом під час фракціонування. Крім того, великий відсоток втрат (10,6 %), який пов'язаний, очевидно, з недостатньою десорбцією сульфокислот спирто-бензольною сумішшю. Кількісний вихід асоціатів натрієвих солей оливорозчинних нафтових сульфокислот інший, ніж оливорозчинних нафтових сульфокислот. На найменшому за розміром пор силікагелі (1,12 нм) адсорбується значна кількість (більше 10 %), асоціатів натрієвих солей оливорозчинних нафтових сульфокислот, тоді як асоціати оливорозчинних нафтових сульфокислот такого розміру відсутні. Основна кількість асоціатів оливорозчинних нафтових сульфокислот – 62,53 %, є розміром менше 1,61 нм, тоді як асоціатів натрієвих солей оливорозчинних нафтових сульфокислот такого розміру є 2,53 %, дещо більше 7,01 і 10,44 % відповідно асоціатів розмірами в межах 1,61–2,34 нм і в межах 2,34–3,54 нм, а основна кількість асоціатів натрієвих солей оливорозчинних нафтових сульфокислот – 32,08 % адсорбується на силікагелі розміром 5,16 нм. Незаадсорбувалося близько 19 % асоціатів натрієвих солей оливорозчинних нафтових сульфокислот. Значний відсоток втрат – близько 17.

Внаслідок окиснювальної дегідроконденсації вуглеводнів оливи в двигуні утворюються частинки сажі, які диспергуються в оливі. Для нормальної роботи двигуна потрібно, щоб ці частинки затримувалися в оливі. Для цього використовують спеціальні диспергуючі присадки – Са-сульфонати. Стабільність цих колоїдних дисперсій визначається їхньою агрегативною стійкістю, тобто стійкістю проти коагуляції.

Агрегативна стійкість колоїдних частинок залежить від наявності сил, що протидіють зближенню цих частинок під дією сил тяжіння. Для забезпечення агрегативної стійкості колоїдних систем повинен існувати енергетичний бар'єр, який перешкоджає зближенню колоїдних частинок. Таким бар'єром виступає заадсорбований шар Са-сульфонатів. Важливо було в'яснити, в який спосіб впливає розмір асоціатів – сульфонатів, які адсорбуються на поверхні сажі, на агрегативну стійкість колоїдної дисперсії, тобто на диспергуючу здатність досліджуваної системи.

Нами використана методика визначення детергентно-диспергуючих властивостей, яка полягає в нанесенні краплі термообробленої оливи з присадкою з диспергованою в ній сажею на хроматографічний папір і визначенні відношення діаметрів дифузійної і центральної зон одержаної хроматограми [2]. Чим тонший диспергований забруднювач, тим більший діаметр дифузійної зони. Відношення діаметрів дифузійної і центральної зон пропорційно до ступеня дисперсності сажі, тобто диспергуючої здатності присадки.

Результати аналізів детергентно-диспергуючих властивостей кальцієвих присадок, синтезованих на основі фракції асоціатів, одержаних фракціонуванням диметилтетрадецилбензолсульфокислоти і нафтових оливорозчинних сульфокислот на силікагелях з різними розмірами пор, наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Детергентно-диспергуюча здатність кальцієвих присадок

Са-сіль на основі диметилтетрадецил-бензолсульфокислоти	ДД-здатність присадки	Са-сіль на основі нафтових оливорозчинних сульфокислот	ДД-здатність присадки
Вихідна сульфокислота	39	Вихідна сульфокислота	34
Фракція, одержана на силікагелі КСМ-6	49	Фракція, одержана на силікагелі КСМ-5	53
Фракція, одержана на силікагелі КСМ-5	42	Фракція, одержана на силікагелі КСМ-4	20
Фракція, одержана на силікагелі КСМ-4	32	Фракція, одержана на силікагелі КСМ-3	4

Результати аналізів показують, що до складу присадки, синтезованої на основі диметилтетрадецилбензолсульфоїкислоти і сульфоїкислот, виділених з кислих олив, входять складові з різними диспергуючими властивостями. Детергентно-диспергуюча здатність присадки на основі диметилтетрадецилбензолсульфоїкислоти – 39 од. Диспергуюча здатність присадок на основі фракцій асоціатів така: 49 од. (розмір асоціатів 1,12 нм), 42 од. (розмір асоціатів 1,61 нм) і 32 од. (розмір асоціатів 2,34 нм). Детергентно-диспергуюча здатність присадки на основі нафтових оливорозчинних сульфоїкислот – 34 од. Детергентно-диспергуюча здатність присадок на основі фракцій нафтових сульфоїкислот з розміром асоціатів: 1,61 нм – 53 од., 2,34 нм – 20 од. і 3,54 нм – 4 од. Отже, до складу присадки на основі нафтових сульфоїкислот входять компоненти як з високими (53 од.), так і з дуже низькими (4 од.) диспергуючими властивостями, внаслідок чого диспергуюча здатність присадки знижується до 34 од. (табл. 3).

Висновки. Диспергуюча здатність синтетичних сульфонатів з різними розмірами асоціатів майже однакова, тоді як диспергуюча здатність сульфонатів на основі нафтових оливорозчинних сульфоїкислот зі збільшенням розмірів асоціатів різко знижується.

Найбільшу диспергуючу здатність мають присадки, синтезовані на базі фракції з найменшими розмірами асоціатів сульфоїкислот – 1,13 і 1,60 нм для синтетичної і нафтових сульфоїкислот відповідно. Значне зменшення значення диспергуючої здатності присадок, одержаних на основі нафтових сульфоїкислот, зі збільшенням розміру асоціатів пов'язане, очевидно, з багатокомпонентністю асоціатів різної будови, тоді як значення диспергуючої здатності присадок, одержаних на основі синтетичної сульфоїкислоти, мало відрізняються між собою, що також пов'язано з їхньою будовою. Якщо з нафтових сульфоїкислот видалити фракції з низькими диспергуючими властивостями – 20 од. (9,15 % фракції з розміром асоціатів 2,34 нм) і 4 од. (3,25 % фракції з розміром асоціатів 3,54 нм), можна одержати присадку з високою диспергуючою здатністю та низькою ціною порівняно з ціною синтетичної присадки.

1. Главати О.Л., Марченко А.И., Премислов В.Х. Влияние молекулярной массы нефтяных сульфонатов на высокотемпературную диспергирующую способность полученных на их основе нейтральных и высокощелочных присадок // *Химия и технология топлив и масел.* – 1981. – №2. – С.28 – 32. 2. Anand K.S., Anand O.N., Singh M.M. The molecular structure of sulphonates Its influence on the dispersant properties in motor oils // *Industrial lubrication and tribol.* – 1977. – V:29, №5. – P.140 – 145. 3. Главати О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. – К.: Наук. думка. – 1989 – 183 с. 4. Агаев А.Н., Велиева С.М., Мурадова Ф.М. Многофункциональные сульфонатные присадки к смазочным маслам // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2004. – №12. – С. 41 – 43. 5. Агаев А.Н., Азизов А.Г., Садыхов К.И., Велиева С.М., Кулиев Б.В., Ибрагимова М.Д. Щелочные сульфонатные присадки на основе олигоалкилбензолов // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2006 – № 5 – С.28 – 30. 6. Глушик Л.А. (Катренко Л.А.), Бодан А.Н. Фракционное распределение по молекулярной массе асфальтено-смолистых веществ нефтей разной природы // *Нефтехимия.* – 1980. – Т. 20. – №5. – С.761 – 773.