

文章编号:1673-5005(2006)06-0121-04

柴油蜡晶分散剂的制备和降凝效果研究

商红岩¹, 张耀亨², 徐 鸣¹, 邵鹏程², 张 霖², 徐 斌²

(1. 中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061; 2. 兰州石油化工公司 研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘要:以马来酸酐和呋喃为原料,经 Diels-Alder 反应、酯化/酰胺化后合成了柴油蜡晶分散剂 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级酯/酰胺。酸值测定表明,该合成方法的产率超过 90%。对大庆 0# 柴油的冷滤点测试表明,该酯晶分散剂与低相对分子质量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物复配效果较差,而与改性的聚丙烯酸高级醇酯二元复配后,可以降低冷滤点 7℃,表现出了良好的协同效应。

关键词:柴油; 冷滤点; 蜡晶分散剂; 感受性

中图分类号:TE 624.8 **文献标识码:**A

Preparation of a novel pour point depressant for diesel and its freeze-point effect

SHANG Hong-yan¹, ZHANG Yao-heng², XU Ming¹, SHAO Peng-cheng², ZHANG Lin², XU Bin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. Research Institute of Lanzhou Petroleum Processing Company, Sinopec, Lanzhou 730060, Gansu Province, China)

Abstract: A kind of pour point depressant (PPD) 3,6-O-1,2,3,6-tetrahydrobenzo-1,2-anhydride ester and/or amide was synthesized via Diels-Alder reaction using maleic anhydride and furan as reactants. The determinant of acid value shows that the rate of production exceeds 90%. The measured cold flow plugging point of Daqing diesel indicates that the depressant belongs to paraffin-based oil having very low sensitivity to ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) series PPD additives. The novel additive component combined with polymethacrylate esters (PAE) can reduce the cold flow plugging point of Daqing diesel by 7℃, and shows good synergy.

Key words: diesel; cold flow plugging point; pour point depressant; sensitivity

柴油低温流动性改进剂(PPD)对增产柴油、提高炼厂生产灵活性与经济效益、改善柴油低温流动性能具有明显效果。一般说来,柴油对低温流动改进剂的感受性与其化学组成和馏分组成有关^[1]。从柴油的化学组成看,一般正构烃含量较低、高碳正构烃含量较低、芳烃含量高的柴油感受性好。从柴油的馏分组成看,柴油应有适当的馏分宽度、较多的轻组分油及少量的重组分油。吕涯等^[2]也证明,柴油中正构烷烃的数量和分布是影响柴油低温流动性的关键因素。加入少量重馏分油对降低冷滤点也有一定效果。研究表明^[3],柴油对 PPD 具有较高的选择性,其中蜡的碳分布是最主要的影响因素。蜡的碳分布如果不集中,有相当数量的低碳蜡和高碳蜡,则这种油品对 PPD 的感受性较差。笔者设计合成

一种双环类化合物 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级脂肪醇酯/酰胺,将其作为蜡晶分散剂与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)以及改性的聚丙烯酸高级醇酯二元复配后,对大庆 0# 柴油的降凝效果进行评价,研究柴油中直链烷烃的碳分布与柴油和 PPD 之间感受性的关系。

1 实验

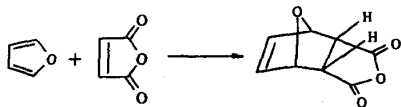
1.1 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐的合成

在烧瓶中溶解 2.000 g 马来酸酐于 5 mL 二氧六环,加入 1.5 mL 呋喃,充分振摇后塞住管口放置 24 h。真空抽滤析出的结晶,用少量乙醇洗涤,干燥得产品 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐,它

收稿日期:2006-03-25

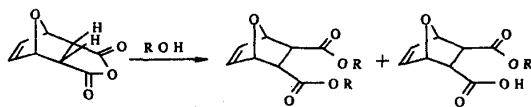
作者简介:商红岩(1964-),男(汉族),山东阳信人,副教授,博士,研究方向为应用化学。

为白色针状结晶。反应式如下:



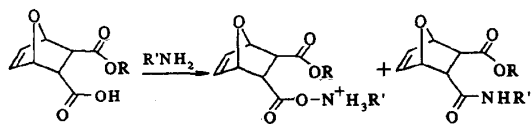
1.2 酯化

按 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐和 $C_8 \sim C_{14}$ 高级脂肪醇的摩尔比 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2 反应。组装反应器, 加回流管, 搅拌使反应物完全溶解后升温至 75 ℃ 反应 1.5 h。加入 2% 的酯化催化剂对甲苯基磺酸, 加装分水器的, 继续升温至 120 ℃ 反应 2 h, 蒸出溶剂甲苯后得产品。产品标记为 YQC, 反应示意图如下:



1.3 部分酯化部分胺化

首先用 $C_8 \sim C_{14}$ 的高级脂肪醇酯化, 反应条件不变。然后进行胺化, 胺化用 $C_8 \sim C_{14}$ 混合高级脂肪胺, 得到不同投料比的产品。产品标记为 YQA, 反应示意图如下:



1.4 碳数分布实验

样品主要为大庆 0# 调和柴油(中国石油大庆石化研究院提供), 用气相色谱法对其直链烷烃分布进行测定, 同时以辽河 0# 柴油做对比研究。气相色谱仪型号为 HP6890; 色谱柱类型为 HP-5, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm; 检测器为 FID; 测试条件: 进样温度 300 ℃, 检测器温度 320 ℃, 炉温 80 ~ 310 ℃, 5 ℃/min 程序升温; 载气为 N_2 ; 燃烧气为 H_2 和空气。

1.5 酸值的测定

称取样品 2.000 g 于 250 mL 锥形瓶中, 加中性苯-乙醇溶液 50 mL 使样品全部溶解后放冷; 启动电位滴定装置, 记下初始电位值, 滴加 0.05 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液(参照 GB601 氢氧化钠标准溶液标定方法进行标定), 每 0.1 mL 记录一次电位值, 直至 pH 值超过 8 为终点。

以氢氧化钾滴加体积和电位值做图, 找出突跃点所对应的氢氧化钾的体积, 计算酸值 x_1 :

$$x_1 = VMa/W.$$

式中, V 为滴定时消耗氢氧化钾乙醇溶液的体积, mL; M 为氢氧化钾乙醇标准溶液的摩尔浓度, mol/

L; W 为样品的质量, g; a 为 1 mol/L 氢氧化钾的 1 mL 的相当量, $a = 56.11 \text{ mg}$ 。

1.6 产品降凝效果的测定

按 SY2143-1983 规定的冷滤点(CFPP) 测试方法测定了所合成的蜡晶分散剂以及二元复配体系对大庆 0# 柴油以及辽河 0# 柴油的降凝效果。测试仪器为 BLL 多功能石油产品低温性能测定仪(天津中环电子制冷研究所生产)。

2 结果分析

在柴油的炼制过程中, 由于原油的产地、组成、结构、原油性质以及原油的加工工艺的差别, 不同炼油厂的柴油的油品性质存在较大差异。因此存在着柴油低温流动性改进剂的感受性问题^[4-5]。国内外降凝剂对比测试结果表明, 国内主要柴油降凝剂如 EVA、T1804 等对辽河石化、齐鲁石化、兰州石化等国内大型炼油厂的柴油具有很好的降凝效果, 但对大庆柴油的冷滤点降幅仅为 3 ℃, 感受性很差。同样, 国外知名品牌如 EXXON、BASF 等柴油降凝剂对大庆柴油也基本没有降凝效果。

2.1 碳分布

柴油中碳分布是影响柴油降凝剂对柴油感受性的最主要因素。图 1 是大庆 0# 柴油和辽河 0# 柴油样品的碳分布测定结果。大庆柴油中直链烷烃的含量较高, 碳数分布较宽, 并呈明显的正态分布, 大庆柴油的正构烷烃的峰值碳数集中在 $C_{14} \sim C_{16}$, 属于典型的石蜡基柴油。相比之下, 辽河 0# 柴油正构烷烃的峰值碳数为 C_{12} , 明显低于大庆柴油的正构烷烃的峰值碳数, 蜡含量也低于大庆 0# 柴油, 正构烷烃的含量低, 碳分布也呈明显的正态分布, 碳数分布较宽。

2.2 酸 值

表 1 是 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级醇酯、酰胺的酸值测定结果。从表 1 可以看出, 该制备方法效果良好, 产品均有满意的收率。对于单酯化和单酰胺化, 酯化反应的平均产率比酰胺化高一些, 改变原料 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐和高级脂肪醇及高级脂肪胺的配比对反应的转化率有明显的影响。高级脂肪醇及高级脂肪胺的用量越大, 其转化率越高。但提高原料配比会增加生产成本。对于部分酯化部分酰胺化反应, 胺与醇的配比以 1:0.8 为佳。反应的产率与使用的混合醇与混合胺的相对分子质量也有关系, 一般来说, 总的趋势为碳链长度越长, 反应酸值越低, 反应转化率越高。

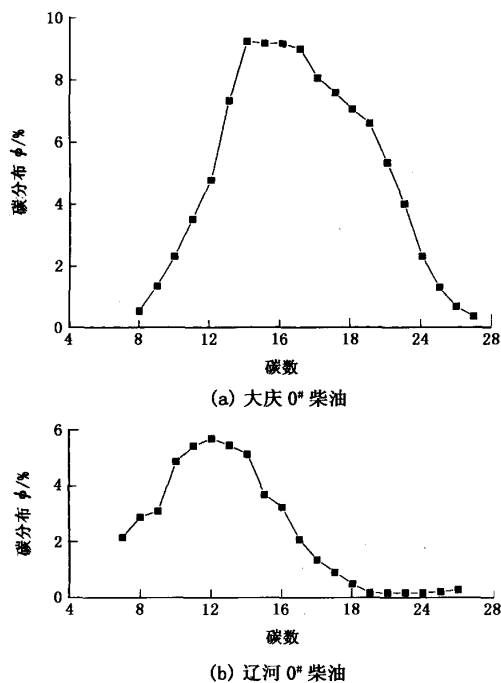


图 1 大庆和辽河柴油的正构烷烃碳数分布

表 1 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级醇酯/酰胺的酸值及转化率

样品	酰胺摩尔比 n	酸值 $\varphi/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	转化率 $y/\%$
氧桥酸酐	—	651.9	—
YQC08	1:0.8	26.4	95.9
YQC12	1:1.0	13.7	97.9
YQC14	1:1.2	5.1	99.2
YQA08	1:0.8	62.3	90.4
YQA12	1:1.0	48.4	92.5
YQA14	1:1.2	19.7	96.9

注:08,12,14 分别代表胺化所用的辛醇、十二醇和十四醇。

2.3 降凝效果

蜡晶分散剂与 EVA 及 PAE(改性的聚丙烯酸高级醇酯)以固定比例二元复配组成柴油降凝剂,对大庆柴油的冷滤点降低效果见表 2 和表 3。

由表 2 可见,蜡晶分散剂单独使用时有一定的助冷滤作用,对大庆 0# 柴油和辽河 0# 柴油的冷滤点降低幅度在 0~3℃,其中使用 C₁₂~C₁₄的醇或者 C₁₂~C₁₄有机胺制备的氧桥类蜡晶分散剂的助冷滤效果比较明显,这与大庆 0# 柴油和辽河 0# 柴油的直链烷烃碳分布的峰值碳数相匹配。EVA 单独使用时可以降低大庆 0# 柴油的冷滤点 2℃,降凝效果不明显。在氧桥类蜡晶分散剂与 EVA 的复配实验测试的 6 组数据中,有 5 组与单独使用 EVA 时效果

相同,其余 1 组反而会使 EVA 的降凝效果变差,冷滤点反升 1℃,表明氧桥类蜡晶分散剂与 EVA 配伍使用基本未起作用,不具有协同效应。然而,EVA 对辽河 0# 柴油具有良好的降凝效果,冷滤点降低幅度约 10℃;蜡晶分散剂与 EVA 的复配体系对辽河柴油的降凝效果更好,在 EVA 的基础上进一步降低了 1~3℃,表现出了良好的协同效应。

表 2 蜡晶分散剂与 EVA 复配时的降凝效果

柴油样品	主剂	蜡晶分散剂	PPD 加剂量 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	冷滤点 $t/^\circ\text{C}$	
				加前	加后
大庆 0# 柴油	—	YQC08	800	0	0
	—	YQC12	800	0	-1
	—	YQC14	800	0	-2
	—	YQA08	800	0	-1
	—	YQA12	800	0	-2
	—	YQA14	800	0	-2
	EVA1240	—	800	0	-2
	EVA1240	YQC08	800	0	+1
	EVA1240	YQC12	800	0	-2
	EVA1240	YQC14	800	0	-2
	EVA1240	YQA08	800	0	-2
	EVA1240	YQA12	800	0	-2
	EVA1240	YQA14	800	0	-2
辽河 0# 柴油	—	YQC08	800	0	-2
	—	YQC12	800	0	-3
	—	YQC14	800	0	-3
	—	YQA08	800	0	-2
	—	YQA12	800	0	-3
	—	YQA14	800	0	-3
	EVA1240	—	800	-1	-10
	EVA1240	YQC08	800	-1	-11
	EVA1240	YQC12	800	-1	-11
	EVA1240	YQC14	800	-1	-12
	EVA1240	YQA08	800	-1	-13
	EVA1240	YQA12	800	-1	-12
	EVA1240	YQA14	800	-1	-12

表 3 表明,蜡晶分散剂与 PAE 系列即改性的聚丙烯酸高级醇酯复配后有明显的效果,PAE 单独使用时可以降低大庆柴油样品的冷滤点 4℃;利用合成的蜡晶分散剂与 PAE 复配以后,均使大庆柴油的冷滤点进一步降低,使冷滤点降幅最高达到了 7℃,蜡晶分散剂与聚丙烯酸高级醇酯的复配体系,在 PAE 的基础上进一步降低了 1~3℃,这两种组分之间表现出了良好的协同效应。对于辽河 0# 柴油,聚丙烯酸高级醇酯单独使用时冷滤点降低幅度只有 5℃,远不及 EVA 柴油降凝剂对辽河 0# 柴油的降凝效果;蜡晶分散剂与聚丙烯酸高级醇酯的复配体系可以降低冷滤点 6~7℃,同样表现出了协同效应,表明聚丙烯酸高级醇酯柴油降凝剂作为主剂,可以与蜡晶分散剂复配使用。

表3 蜡晶分散剂与PAE复配时的降凝效果

柴油 样品	主剂	蜡晶 分散剂	PPD加剂量 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	冷滤点 $t/^\circ\text{C}$	
				加前	加后
大庆 0#柴油	PAE	—	800	0	-4
	PAE	YQC08	800	0	-5
	PAE	YQC12	800	0	-5
	PAE	YQC14	800	0	-6
	PAE	YQA08	800	0	-5
	PAE	YQA12	800	0	-7
	PAE	YQA14	800	0	-6
辽河 0#柴油	PAE	—	800	-1	-6
	PAE	YQC08	800	-1	-7
	PAE	YQC12	800	-1	-7
	PAE	YQC14	800	-1	-8
	PAE	YQA08	800	-1	-8
	PAE	YQA12	800	-1	-7
	PAE	YQA14	800	-1	-8

根据埃克森公司的经验数据,20%~90%馏出物中温差大于100℃、蜡含量小于5%、正构烃碳数分布宽、高碳数正构烷烃相对含量低的柴油才对降凝剂具有较好的感受性能,使柴油在低温下蜡析量少,而且是较均匀地析出,有利于低温流动改进剂与石蜡相互作用。然而大庆柴油的蜡含量和高碳数正构烷烃相对含量偏高。因此在环境温度低于其冷滤点时,碳数较高的蜡会大量而迅速地析出,并粘连形成大的片状蜡晶,堵塞滤网。

柴油中石蜡的结晶包含晶核形成、晶核生长成晶体,以及晶体之间相互作用形成三维网状结构等几个过程。这种三维网状结构将未凝油包裹起来,使油品失去了流动性。而柴油流动改进剂可以破坏晶体所形成的三维网状结构,并限制晶核的生长方式,从而改变柴油的冷滤点、凝点。由于3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级醇酯/酰胺含有较长的烷基链及较强的极性基团,对柴油中的高碳数石蜡结晶具有增溶效果,增加了石蜡结晶在柴油馏分中的溶解度,从而可以降低柴油蜡结晶刚刚从柴油中析出尚未形成大颗粒结晶时所对应的温度以及冷滤点。

3 结 论

(1)EVA对大庆0#柴油的降冷滤效果较差,但对辽河0#柴油具有很好的降凝效果。

(2)对于大庆0#柴油,3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级酯/酰胺蜡晶分散剂作为柴油降凝剂的第二组分与EVA复配,没有表现出协同效应。

(3)3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸高级酯/酰胺与改性的聚丙烯酸高级醇酯系列配伍有良好的降凝效果,具有良好的协同效应。

参考文献:

- [1] 郭翠梨,张金利,王一平,等.柴油低温流动改进剂的研究进展[J].化学工业与工程,1999,16(3):157-162.
GUO Cui-li, ZHANG Jin-li, WANG Yi-ping, et al. The progress in research of low temperature flow improver for diesel fuel[J]. Chemical Industry and Engineering, 1999, 16(3):157-162.
- [2] 吕涯,谈兵,严正泽,等.影响柴油低温流动改进剂作用的因素[J].华东理工大学学报,2001,27(6):9-12.
LU Ya, TAN Bing, YAN Zheng-ze, et al. Influence factors of the function of diesel flow improver[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2001, 27(6):9-12.
- [3] 商红岩,王洛秋,江少明,等.柴油低温流动性改进剂的研制及性能评价I:低温流动性改进剂对柴油的感受性[J].燃料化学学报,2000,28(1):63-66.
SHANG Hong-yan, WANG Luo-qiu, JIANG Shao-ming, et al. Preparation and evaluation of pour point depressant I: the sensitivity of pour point depressant to diesel[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(1): 63-66.
- [4] 胡军,张立国,戴迎春.新型降凝剂的分子设计、合成及作用机理[J].石油学报:石油加工,1996,12(2):73-80.
HU Jun, ZHANG Li-guo, DAI Ying-chun. New pour point depressants molecule design, synthesis and performance mechanism[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1996, 12(2):73-80.
- [5] 杨保安,刘荣杰.柴油降凝剂研究的进展[J].现代化工,1997(6):19-21.
YANG Bao-an, LIU Rong-jie. Advances in the study of pour point depressant of diesel fuel[J]. Modern Chemical Industry, 1997(6):19-21.

(编辑 刘为清)