

# AA-MA 型柴油低温流动性能改进剂的研制

王一平 周丹 张金利 杨智勇 韩立君  
(天津大学化工学院,天津 300072)

**摘要:**用丙烯酸高碳醇酯和马来酸酐的共聚物经高碳数脂肪酸的胺化合成了 AA-MA 型柴油低温流动改进剂,分析了该降凝剂的结构和降凝机理,结果表明它对大港油田炼制的 5<sup>#</sup> 和 0<sup>#</sup> 柴油有良好的降凝效果。

**关键词:**降凝剂;柴油;共聚物

中图分类号:TF624.81

文献标识码:A

## Development of AA-MA-type low temperature flow improver for diesel oil

WANG Yi-ping, ZHOU Dan, ZHANG Jin-li, YANG Zhi-yong, HAN Li-jun

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** An AA-MA-type low temperature flow improver for diesel oil was synthesized from animation by high carbon number aliphatic acid and polymer made of maleic anhydride and alkylacrylate. Its structure and mechanism of depressing pour point were also analyzed. The results showed it has a good performance on 5<sup>#</sup>-type and 0<sup>#</sup>-type diesel oil refined by Dagang oilfield.

**Key words:** pour point depressant; diesel oil; polymer

柴油低温流动性能改进剂<sup>[1,2]</sup>,俗称柴油降凝剂 PPD(Pour Point Depressant),是石油添加剂中重要的一类添加剂。对柴油来说,只须向油中添加微量的 PPD 便能有效降低柴油的凝点和冷滤点,改善柴油的低温流动性能。它对增产柴油、节省煤油、提高炼厂生产灵活性与经济效益具有明显效果。

目前国内外对柴油低温流动性能改进剂的研究取得了一定的进展<sup>[3,4]</sup>,研制和使用的主要有 3 种:醋酸乙烯酯聚合物型、丙烯酸烷基酯类聚合物型、马来酸酐聚合物型。但由于柴油的原油种类、加工工艺、调油配方、馏分组成等因素的不同,不同柴油对低温流动性能改进剂的感受性也不一样。

AA-MA 型柴油低温流动性能改进剂是丙烯酸高碳醇酯和马来酸酐的共聚物的胺化产物,它对大港原油炼制的 5<sup>#</sup> 和 0<sup>#</sup> 柴油有良好的降冷滤效果,笔者分析了其结构,并从析出的蜡晶晶型的变化上初步探讨了它的降凝机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

马来酸酐,甲苯,二甲苯,对苯二酚,均为分析纯;丙烯酸,二叔丁基过氧化物,正十四醇,正十六醇,正十八醇,正十二胺,正十八胺,对甲苯磺酸,均为化学纯。

### 1.2 丙烯酸酯的合成

在装有回流分水器和搅拌器、温度计的三口烧瓶中,加入一定量的烷基醇、丙烯酸、甲苯、对甲苯磺酸、对苯二酚。加热搅拌,回流分水至水的收集量达到理论量(约需 4~5 h,温度最后升到 125℃左右),酯化反应完成,收率为 97%~98%;冷却到 60~0℃,用 3%的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的水溶液洗去对甲苯磺酸、对苯二酚和反应剩下的丙烯酸,即得丙烯酸酯。实验中分别用十四、十六、十八醇与丙烯酸合成相应的丙烯酸酯(简称 A<sub>14</sub>, A<sub>16</sub>, A<sub>18</sub>)。

### 1.3 丙烯酸酯-马来酸酐共聚物的合成

在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液



黏度如表3。可看出共聚物的分子量随引发剂浓度增大而减小。在实验中选用的引发剂质量分数为0.5%和1.0%。

表3 引发剂浓度与共聚物黏度的关系

引发剂质量分数/%	0.5	1.0	1.5	2.0
$A_{18}$ -M黏度/ $10^{-2}$ Pa·s	5.2	4.7	4.1	2.9

### 3.2 改善低温性能的效果

性能评定时,用柴油加剂前后冷滤点(CFPP)的差值来表征其改善低温性能的影响,负值表示柴油冷滤点回升,低温性能变差。两种实验用油,A是大港原油炼制的5#柴油,B是大港原油炼制的0#柴油,低温流动性能改进剂用量为500  $\mu\text{g/g}$ 。

#### 3.2.1 丙烯酸酯-马来酸酐共聚物的酰胺化物

不同合成条件下生成的丙烯酸酯-马来酸酐共聚物的酰胺化物对A、B两种柴油冷滤性能的改善如表4所示。从表4可以看出,对于冷滤点降,在高凝点柴油A中随丙烯酸酯侧链碳数的增大,效果增加。丙烯酸酯侧链碳数为十八时对A的降冷滤点效果最好,而对A酰胺化效果不明显。对于柴油B,则规律性不强,只有十六酯十二酰胺化物效果最明显。同时在十八酯系列中,引发剂为1%的丙烯酸十八酯共聚物的酰胺化物降冷滤点的效果比加0.5%引发剂的效果要好。

表4 柴油A、B对 $A_m$ -M- $X_n$ 的感受性

添加剂	$\Delta\text{CFPP}/^\circ\text{C}$	
	A	B
$A_{18}$ -M- $X_{18}$	2	-1
$A_{18}$ -M- $X_{12}$	3	-1
$A'_{18}$ -M- $X_{18}$	3	0
$A'_{18}$ -M- $X_{12}$	3	1
$A_{16}$ -M- $X_{18}$	1	2
$A_{16}$ -M- $X_{12}$	1	3
$A_{14}$ -M- $X_{18}$	1	0
$A_{14}$ -M- $X_{12}$	-1	2

注: $A'_m$ 表示聚合过程中引发剂用量为1%, $A_m$ 表示聚合过程中引发剂用量为0.5%。

#### 3.2.2 丙烯酸酯-马来酸酐共聚物的酰亚胺化物

不同合成条件下生成的丙烯酸酯-马来酸酐共聚物的酰亚胺化物对A、B两种柴油冷滤性能的改善如表5所示。从表5可以看出,对于冷滤点降,丙烯酸十八酯共聚物的酰亚胺化物对柴油A的效果优于十六、十四酯的酰亚胺化物,且十八酯系列中又以十二酰亚胺化物的效果最好。而十六、十四酯的酰亚胺化物对于柴油B的效果要优于十八酯的酰亚胺化物,而且十六酯的酰亚胺化物要优于十四酯的酰亚胺化物,其中也是十二酰亚胺化物的效果最

好。在十八酯系列中,在十八酯系列中,引发剂为1%的丙烯酸十八酯共聚物的酰亚胺化物降冷滤点的效果比加0.5%引发剂的效果要好。

表5 柴油A、B对 $A_m$ -M- $Y_n$ 的感受性

添加剂	$\Delta\text{CFPP}/^\circ\text{C}$	
	A	B
$A_{18}$ -M- $Y_{18}$	1	-1
$A_{18}$ -M- $Y_{12}$	2	0
$A'_{18}$ -M- $Y_{18}$	2	0
$A'_{18}$ -M- $Y_{12}$	3	1
$A_{16}$ -M- $Y_{18}$	-1	2
$A_{16}$ -M- $Y_{12}$	1	3
$A_{14}$ -M- $Y_{18}$	-1	1
$A_{14}$ -M- $Y_{12}$	0	2

注: $A'_m$ 表示聚合过程中引发剂用量为1%, $A_m$ 表示聚合过程中引发剂用量为0.5%。

## 4 降凝机理的初步探讨

AA-MA型低温流动性能改进剂既有极性含氧基团和含氮基团又含有非极性基团,当加剂柴油降温时,该剂分子中的长链烷基吸附在蜡晶上,发生共晶,它的分子进入蜡晶的晶格并取代蜡分子,导致蜡晶的结构发生变化。从加剂前后的XRD图中看出:加剂后蜡晶的漫散射峰明显减弱,晶体的短程有序度提高,21.12°和23.24°两个主峰强度有所提高,使蜡晶的结晶度提高。这说明该类柴油低温流动性能改进剂是通过吸附共晶方式来改善柴油冷滤性能的。

## 5 结论

综上所述,AA-MA型柴油低温流动性改进剂对大港原油炼制的5#和0#柴油有良好的降冷滤点效果。其中,以十八酯十二酰胺化物、十八酯十二酰亚胺化物对5#柴油和十六酯十二酰胺化物、十六酯十二酰亚胺化物对0#柴油的降冷滤点效果最好。此类柴油低温流动性能改进剂是通过吸附共晶方式来改善柴油的冷滤性能的。

### 参考文献

- [1] 郭翠梨,张金利,王一平.柴油低温流动改进剂的研究进展[J].化学工业与工程,1999,6:157~162
- [2] 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
- [3] Iain M. Additive flow oil properties[P].US,6106584,2000-8-22
- [4] Botros M G, Chester W. Ethylene vinyl acetate and isobutylene terpolymer as a cold flow improver for distillate fuel compositions[P].US,5681359,1999-10-28
- [5] 贝拉米 I J 著.复杂分子的红外光谱[M].黄维垣,聂崇实译.北京:科学出版社,1975,269~279