

УДК 665.65

Е. И. Грушова, А. Ю. Юркевич, А. И. Юсевич, Н. Н. Малевич, А. С. Шариф
Белорусский государственный технологический университет

**АДДИТИВЫ-МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ
ПРЯМОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

Установлено, что атмосферно-вакуумная перегонка нативной нефти в присутствии аддитива – тяжелой смолы пиролиза (0,5–5,0 мас. %) – позволяет увеличить отбор дистиллятных фракций. Образующийся при этом остаточный нефтепродукт по структурно-групповому составу отличается от остатка, полученного при перегонке нефти без аддитива, в первую очередь за счет увеличения доли ароматических структур. Окисление модифицированного остатка протекает медленнее и получается продукт с меньшей температурой размягчения.

Ключевые слова: нефть, аддитив, смола пиролиза, перегонка, дистиллят, выход, остаточный нефтепродукт, окисление, битум.

E. I. Grushova, A. Yu. Yurkevich, A. I. Yusevich, N. N. Malevich, A. S. Sharif
Belarusian State Technological University

**ADDITIVES-MODIFIERS FOR INTENSIFICATION
OF OIL STRAIGHT-RUN DISTILLATION
AND HEAVY PETROLEUM RESEDUES OXIDATION**

Native oil atmospheric vacuum distillation in presence of the heavy pyrolysis tar (0.5–5.0 wt %) allows increasing the distillate fractions screening. Structural-group composition of the resulting residual oil product differs from the composition of the residue obtained by fractional distillation of the oil without the additive mostly due to aromatic structures content increase. The modified residue oxidation runs more slowly and the product with lower melting point is formed.

Key words: oil, additive, pyrolysis tar, fractional distillation, distillate, yield, residual oil product, oxidation, bitumen.

Введение. На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности основной задачей является повышение качества выпускаемых нефтепродуктов на основе эффективной переработки углеводородного сырья. Поэтому проведение систематических исследований, направленных на совершенствование технологий производства нефтепродуктов различной природы, представляется весьма важной задачей. Анализ результатов выполненных ранее работ [1–5] показал, что весьма перспективным способом интенсификации процессов прямой перегонки нефти и окисления гудронов в битум является воздействие на нефтяные дисперсные системы аддитивами-модификаторами. Однако в указанных процессах исследовались различные аддитивы, что в случае реализации таких способов переработки углеводородного сырья в промышленных условиях потребовало бы увеличить в 2–3 раза не только количество реагентов, используемых в технологических процессах, но и затраты на их хранение, подготовку и т. д. Поэтому представляло интерес

разработать такой аддитив-модификатор, который при однократном введении в углеводородное сырье (нефть) оказал бы положительное воздействие на ряд процессов нефтепереработки.

Цель данной работы состояла в разработке аддитива-модификатора «продолженного» действия, который при введении в нефть обеспечил бы увеличение отбора дистиллятов при атмосферно-вакуумной перегонке нефти и улучшение качества нефтяного сырья, которое подвергается окислению с целью получения битума.

Основная часть. Согласно данным, приведенным в работах [6, 7], положительно влияют на перегонку нефти, мазута аддитивы с высоким содержанием ароматических структур, а на процесс окисления нативного гудрона – тяжелая смола пиролиза. Поэтому для интенсификации перегонки нефти и последующего за этим процесса окисления остатка от перегонки гудрона в качестве аддитива использовали тяжелую смолу пиролиза, которую получают в ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), свойства которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства тяжелой пиролизной смолы

Показатель	Значение
Относительная плотность, ρ_4^{20}	1,3006
Температура начала кипения, °С	185
Фракционный состав, мас. %:	
н. к.–250°С	48,35
250–350°С	8,74
350–440°С	8,74
440–480°С	19,09
Более 480°С	15,08

Аддитив вводили в нефть в количестве 0,5; 1,5; 3,0; 5,0 мас. %. Перегонку нефти осуществляли согласно [3, 5]. При атмосферном давлении отбирали фракции н. к.–180 и 180–250°С. Далее продолжали перегонку при остаточном давлении 5 мБар и отбирали фракции 250–350°С, 350–440°С, и 440–480°С. Полученный после атмосферно-вакуумной перегонки остаток окисляли по известной методике. При температуре $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$, расходе воздуха $10 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$ в течение 8 ч. В табл. 2 приведены результаты атмосферно-вакуумной перегонки нефти.

В табл. 3 приведен фракционный состав полученных бензиновых фракций, определенный методом лимитированной дистилляции [8].

Анализ данных, приведенных в табл. 2, 3, показывает, что при введении аддитива выход дистиллятов существенно изменяется. Но несколько снижается показатель преломления дистиллятов атмосферной перегонки, что свидетельствует о перераспределении компонентов нефтяной системы под влиянием вводимого аддитива. Однако даже незначительные изменения в выходе дистиллятов приводят к снижению выхода остаточного нефтепродукта более чем на 2 мас. %.

Таблица 2

Результаты атмосферно-вакуумной перегонки нефти в присутствии тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Аддитив – тяжелая смола пиролиза, мас. %				
	0	0,5	1,5	3	5
Температура начала кипения, °С	48	45	40	38	36
Выход фракций, мас. %:					
н. к.–180°С	12,57	8,18	8,27	8,74	7,06
180–250°С	8,06	12,93	9,42	11,57	11,09
250–350°С	15,91	17,92	19,79	20,95	20,71
350–440°С	15,17	17,92	19,79	20,95	20,71
440–480°С	8,06	7,33	7,17	8,34	7,15
Остаточный нефтепродукт	40,23	36,03	37,63	32,11	36,08
Показатель преломления фракций:					
н. к.–180 (n_D^{20})	1,4170	1,4071	1,4050	1,4145	1,4190
180–250 (n_D^{20})	1,4468	1,4405	1,4330	1,4398	1,4428
250–350 (n_D^{50})	1,4543	1,4545	1,4565	1,4582	1,4618
350–440 (n_D^{50})	1,4675	1,4856	1,4861	1,4868	1,4820
440–480 (n_D^{50})	1,4732	1,4920	1,4895	1,4967	1,5068

Таблица 3

Фракционный состав бензинов

Показатель	Бензин, выделенный из нефти, содержащей аддитив, мас. %				
	0	0,5	1,5	3	5
Температура начала кипения, °С	55,5	55,6	55,3	55,5	56,4
$t_{10\%}$, °С	61,2	61,4	61,1	61,3	64,4
$t_{50\%}$, °С	85,7	86,7	88,8	89,5	99,4
$t_{90\%}$, °С	139,7	140,8	133,2	145,8	153,3

Структурно-групповой состав остаточных нефтепродуктов исследовали методом ИК-спектроскопии [8]. Для оценки относительного содержания функциональных углеводородных групп рассчитывались согласно источнику [8] спектральные коэффициенты. По ним оценивались соотношения ароматических углеводородов и нормальных парафинов (A_1), ароматических и парафиновых углеводородов (A_2), нормальных парафинов и парафиновых углеводородов (П), нафтеновых и парафиновых углеводородов (Н), степень разветвления парафинов (Р), которые приведены в табл. 4.

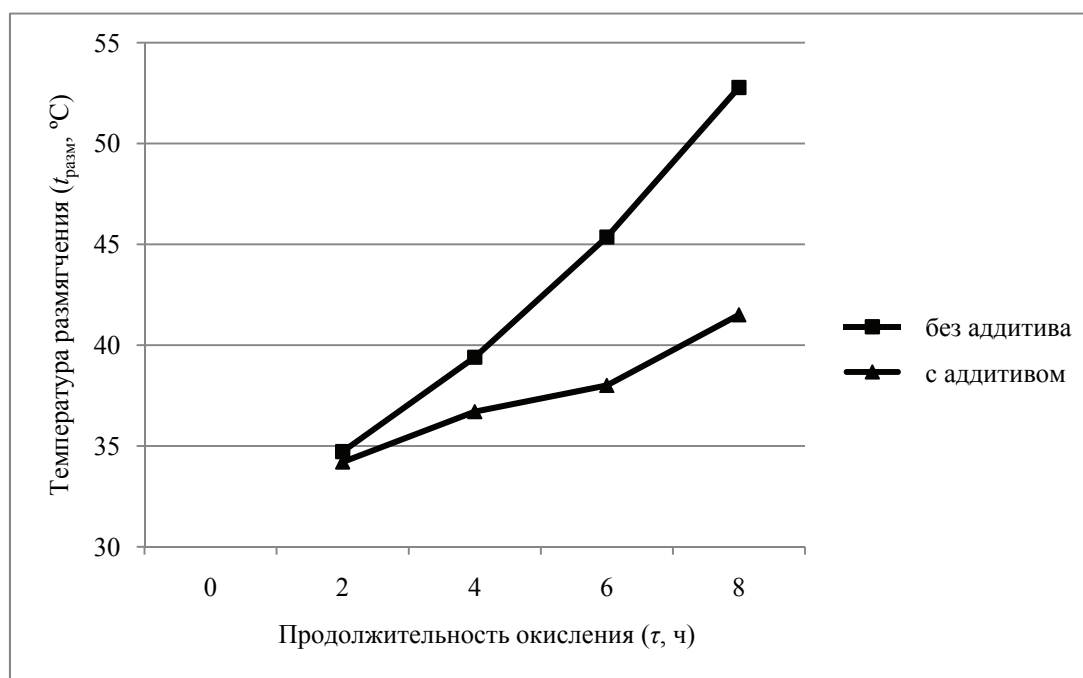
Значения спектральных коэффициентов показывают, что введение в исходную нефть ад-

дитива-модификатора влияет и на состав остаточного нефтепродукта. При этом наиболее существенно воздействуют на состав нефтяного остатка малые добавки тяжелой смолы пиролиза, а при введении более 3 мас. % аддитива структурно-групповой состав остаточного нефтепродукта практически не изменяется. Согласно данным, представленным на рисунке, температура размягчения окисленного остатка, полученного при перегонке нефти в отсутствие аддитива, выше, чем при перегонке нефти, содержащей 3 мас. % тяжелой смолы пиролиза. По-видимому, согласно данным табл. 4 это обусловлено преобладанием ароматических структур, которые тормозят процесс окисления.

Таблица 4

Спектральные коэффициенты

Спектральные коэффициенты	Нефть	Остаточный нефтепродукт, полученный из нефти, содержащей аддитив, мас. %			
		0	1,5	3	5
$A_1 = \frac{D_{1600}}{D_{720}}$	0,932	–	0,952	0,968	0,974
$A_2 = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$	0,225	0,238	0,295	0,340	0,365
$H = \frac{D_{970}}{D_{1465}}$	–	0,147	0,246	–	–
$P = \frac{D_{1380}}{D_{1465}}$	0,564	0,567	0,599	0,633	0,639
$\Pi = \frac{D_{720}}{D_{1465}}$	0,215	0,247	0,310	0,343	0,374



Зависимость температуры размягчения по методу КиШ (ГОСТ 11506–3) окисленного остатка от продолжительности окисления (τ)

Заключение. Таким образом, результаты выполненного исследования подтверждают возможность регулирования ряда технологических процессов при одноразовом воздействии аддитива-модификатора на структуру исходного углеводородного сырья и нефти в данной работе.

Применение тяжелой смолы пиролиза позволяет увеличить отбор дистиллятных фракций, долю ароматических структур в асфальтенах окисленного остатка от перегонки нефти, но при этом температура размягчения этого остатка ниже, чем продукта, полученного обычным способом.

Литература

1. Шрубок А. О., Грушова Е. И. Окисленные битумы из модифицированного сырья // Нефтехимия. 2012. № 5. С. 383–389.
2. Юсевич А. И. Использование отходов производства циклогексанона при получении окисленных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 25–29.
3. Грушова Е. И. Активация перегонки нефти эфирами кислот рапсового масла // Известия ВУЗов. Нефть и газ. 2014. № 1. С. 84–89.
4. Grushova E. I. Effect of polar Organic Substances on the Distillates Yield in Atmospheric and Vacuum Distillation of Crude Oil // Petroleum Chemistry. 2013. No. 3. P. 225–228.
5. Грушова Е. И., Шариф А. С. Регулирование коллоидной структуры нефтяного сырья активными добавками // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 6. С. 82–85.
6. Влияние добавок полициклических арен на прямую перегонку нефти / А. С. Шариф [и др.] // Труды БГТУ. 2011. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 119–121.
7. Окисленные битумы из гудрона, модифицированного смолами пиролиза / А. О. Шрубок [и др.] // Тезисы 78-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, Минск, 3–4 февр. 2014 г. Минск: БГТУ. 2014. С. 38.
8. Шариф А. С., Грушова Е. И. Влияния полярных растворителей на прямую перегонку нефти // Труды БГТУ. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 25–27.

References

1. Shurbok A. O., Grushova E. I. Oxidized bitumen from the modified row materials. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2012, no. 5, pp. 383–389 (in Russian).
2. Yusevich A. I. Use of cyclohexanone effecting oxidized bitumen. *Neftepererabotka i Neftekhimiya* [Refining and Petrochemical], 2012, no. 2, pp. 25–29 (in Russian).
3. Grushova E. I. Petroleum distillation activation by esters of rape oil. *Izvestiya VUZov. Neft' i gaz* [Bulletin of the Universities. Oil and gas], 2014, no. 1, pp. 84–89 (in Russian).
4. Grushova E. I. Effect of polar Organic Substances on the Distillates Yield in Atmospheric and Vacuum Distillation of Crude Oil. *Petroleum Chemistry*, 2013, no. 3, pp. 225–228.
5. Grushova E. I., Sharif A. S. Petroleum crudest colloidal structure regulation by use of activating additives. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Question of Chemistry and Chemical Technology], 2013, no. 6, pp. 82–85 (in Russian).
6. Sharif A. S., Grushova E. I. Influence of polycyclic aren additives straight-run distillation of oil. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2011, no. 4: Chemistry Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 119–121 (in Russian).
7. Shurbok A. O., Grushova E. I., Pas'kova A. N., Krayko V. M., Yurkevich A. Yu. [Oxidized bitumens from goudronmodified with pyrolysis pitches]. *Tezisy 78-y nauch.-tekhn. konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava* [Thesis of 78th Scientific and Technical Conference of Teaching Staff]. Minsk, 2014, 38 p. (In Russian).
8. Shurbok A. O., Grushova E. I. Influence of polar solvents on straight-run distillation of oil. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2013, no. 4: Chemistry organic substances technology and biotechnology, pp. 25–27 (in Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии общего органического и нефтехимического синтеза. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Юркевич Анна Юрьевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: HannaYurkevich@ya.ru

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии общего органического и нефтехимического синтеза. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Малевич Николай Николаевич – младший научный сотрудник кафедры технологии общего органического и нефтехимического синтеза. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jashhik87@rambler.ru

Шариф Ашраф – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – D. Sc. Engineering, professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Yurkevich Anna Yur'evna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: HannaYurkevich@ya.ru

YusevichAndreyIosifovich – Ph. D. Chemistry, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Malevich NikolayNikolaevich – junior researcher. Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jashhik87@rambler.ru

Sharif Ashraf – graduate student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 23.02.2015