

УДК 665:637:73

Е. И. Грушова, А. А. Аль-Разуки, О. А. Милосердова, Е. С. Чайко
Белорусский государственный технологический университет

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВОВ-МОДИФИКАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ

Депарафинизацию нефтяных масляных рафинатов осуществляли методом низкотемпературной ректификации в среде растворителей ацетон – толуол. Для интенсификации данного процесса в качестве аддитива-модификатора использовали ϵ -капролактан. Анализ структурно-группового состава депарафинированных рафинатов методом ИК-спектроскопии показал, что в присутствии ϵ -капролактама селективность депарафинизации повышается за счет меньшего содержания в гаче ароматических, разветвленных, парафиновых и кислородсодержащих структур. Однако при увеличении содержания ϵ -капролактама > 1 мас. % селективность разделения снижается, по-видимому, за счет увеличения растворяющей способности системы ацетон – толуол (ϵ -капролактан).

Ключевые слова: рафинат, депарафинизация, ацетон, толуол, аддитив-модификатор, ϵ -капролактан, кристаллизация, гач, депарафинированный рафинат, ИК-спектроскопия, структурно-групповой состав.

E. I. Grushova, A. A. Al-Razuki, O. A. Miloserdova, E. S. Chaiko
Belarusian State Technological University

APPLYING ADDITIVE-MODIFIERS IN DEWAXING RAFFINATE PROCESS

Dewaxing petroleum oil raffinates is carried out by low-temperature rectification in solvents acetone – toluene. To intensify the process as an additive-modifier we used ϵ -caprolactam. Analysis of structural-group composition dewaxed raffinate by infrared spectroscopy showed that in the presence of ϵ -caprolactam selectivity of dewaxing is increased due to smaller content slack aromatic, branched paraffins and oxygenates structures. However, if the content of ϵ -caprolactam > 1 wt. % selectivity of separation is reduced, apparently by increasing solvent power system acetone – toluene (ϵ -caprolactam).

Key words: raffinate, dewaxing, acetone, toluene, additive-modifier, ϵ -caprolactam, crystallization, slack wax, dewaxed raffinate, IR spectroscopy, structural-group composition.

Введение. При получении базовых минеральных масел огромная доля затрат приходится на процесс депарафинизации селективными растворителями. В связи с этим разработка способов повышения эффективности данного процесса является весьма актуальной задачей.

В настоящее время используют различные способы совершенствования процесса депарафинизации: применение более эффективных кристаллизаторов, медленное перемешивание охлажденной массы в уравнительном бочке, подбор эффективного кетона, применение специальных аддитивов-модификаторов и т. д. [1–4].

Однако наименее затратной признают технологию депарафинизации с использованием аддитивов-модификаторов, эффективность которых оценивают по скорости фильтрации охлажденного раствора, выходу и качеству депарафинированного масла [2]. Аддитивы-модификаторы использовали при депарафинизации дистиллятов различного состава, полученных при очистке масляных фракций селективными растворителями. Согласно [2], аддитивы позволяют сократить расход растворителя, повысить

скорость фильтрования, выход депарафинированного масла и в ряде случаев температуру процесса. Однако пока использование таких аддитивов в промышленных технологиях весьма ограничено по ряду причин: например, из-за высокой стоимости, отсутствия промышленного производства и т. п.

В связи с вышеизложенным целью данной работы состояла в разработке доступного и эффективного аддитива-модификатора для процесса депарафинизации рафинатов.

Основная часть. Проведенные ранее исследования [5] показали, что при использовании в качестве аддитива-модификатора ϵ -капролактама возрастает выход депарафинированного масла и содержание в гаче парафиновых углеводородов нормального строения.

Данная работа является продолжением ранее выполненных исследований, и в ней представлены результаты, позволяющие оценить влияние ϵ -капролактама на структурно-групповой состав депарафинированных рафинатов. Для этого использовали метод ИК-спектроскопии, основанный на поглощении, отражении

и рассеивании энергии инфракрасного излучения при прохождении энергии через вещество [6–9].

Для средней молекулы депарафинированного рафината оценивали содержание метиленовых групп (CH_2) по полосе поглощения 720 см^{-1} , метильных групп (CH_3) по полосе поглощения 1380 см^{-1} , карбонильных групп (CO) в области $1720\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, ароматических связей $\text{C}=\text{C}$ в области 1600 см^{-1} относительно метильных групп парафиновых структур по полосе поглощения 1465 см^{-1} , т. е. использовали спектральные коэффициенты, являющиеся отношением оптических плотностей, являющиеся отношением оптических плотностей (D) при соответствующих длинах волн: показатель ароматичности $A_1 = D_{1600} / D_{720}$ и $A_2 = D_{1600} / D_{1465}$; показатель парафинности $\Pi = D_{720} / D_{1465}$; показатель разветвленности $P = D_{1380} / D_{1465}$; показатель окисленности $O = D_{1700} / D_{1465}$.

Сырье для депарафинизации (рафинаты) выделено из масляных дистиллятов с помощью селективного растворителя (N-метилпирролидон) и ВД-3, полученных в ОАО «Нафтан» при вакуумной разгонке мазута.

Низкотемпературную депарафинизацию рафинатов осуществляли в среде растворителя ацетон – толуол (60:40), расход ϵ -капролактама составлял 0,5; 1,0 и 1,5 мас. % на сырье.

В табл. 1 приведены результаты исследования структурно-группового состава рафинатов.

Для оценки изменения группового углеводородного состава депарафинированных рафинатов в зависимости от воздействия аддитива-

модификатора на процесс низкотемпературной кристаллизации рассчитывали согласно [9, 10] групповой состав по оптическим плотностям. Последние вычисляли по данным ИК-спектров образцов депарафинированных рафинатов для полос поглощения, характеризующих деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$: 1450 , 1370 и 720 см^{-1} (алканы); 970 см^{-1} (нафтенy); 1600 , 870 , 810 (арены); 1710 см^{-1} (кислородсодержащие соединения). По отношению суммы оптических плотностей полос, характеризующих углеводороды определенного ряда к общей сумме оптических плотностей для всех углеводородов и кислородсодержащих соединений, рассчитывали содержание ароматических и парафиновых углеводородов (табл. 2).

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, показал следующее: введение ϵ -капролактама в процесс депарафинизации в количестве 0,5 мас. % позволяет уменьшить отбор ароматических углеводородов с гачем; возрастает содержание аренов в депаранированных рафинатах; растет содержание в рафинатах ароматических и/или разветвленных структур. Последнее особенно проявляется при получении базовых масел из дистиллята ВД-3. Однако при более высоких расходах ϵ -капролактама (>1 мас. %) селективность разделения снижается, по-видимому, из-за увеличения растворяющей способности системы ацетон – толуол (ϵ -капролактама) по отношению к различным структурам.

Таблица 1

Результаты исследования структурно-группового состава рафинатов методом ИК-спектроскопии

Расход ϵ -капролактама, мас. %	Спектральный коэффициент				
	A_1	A_2	Π	P	O
Рафинаты, выделенные из масляного дистиллята ВД-2					
0	0,89	0,45	0,51	0,73	0,44
0,5	0,93	0,57	0,62	0,79	0,58
1	0,94	0,59	0,63	0,81	0,59
Рафинаты, выделенные из масляного дистиллята ВД-3					
0	0,77	0,32	0,42	0,19	0,32
0,5	0,71	0,22	0,31	0,62	0,22
1	0,83	0,38	0,46	0,79	0,40

Таблица 2

Содержание ароматических и парафиновых углеводородов в депарафинированных рафинатах

Расход ϵ -капролактама, мас. %	Содержание в рафинате из ВД-2, %		Содержание в рафинате из ВД-3, %	
	алканов	аренов	алканов	аренов
0	55,5	27,0	63,5	22,0
0,5	50,7	30,7	38,2	43,6
1	57,7	25,7	–	–
1,5	–	–	45,0	32,9

В результате при депарафинизации более вязкого рафината из ВД-3 выход гача несколько снижается: с 9,1 до 8,9%; рафината из ВД-2 – возрастает: с 12,4 до 15,2%.

Заключение. Таким образом, использование при депарафинизации нефтяных рафинатов методом низкотемпературной кристаллизации ϵ -капролактама в качестве аддитива-модификатора позволяет повысить эффективность про-

цесса за счет более селективного отделения парафиновых углеводородов – основного компонента гача.

Совершенствование технологического процесса не требует существенных изменений в аппаратурном оформлении и значительных затрат на аддитив, так как его расход не превышает 1,5 мас. % и он производится в промышленных масштабах в ОАО «ГродноАзот» (г. Гродно).

Литература

1. Яковлев С. П., Болдинов В. А. Депарафинизация и обезмасливание с применением кристаллизатора пульсационного смешения // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С. 7–13.
2. Кулиев Р. Ш., Велиев И. К., Кулешов С. Р. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 11–13.
3. Сочевка Т. И., Фукс И. Г. Усовершенствование технологических процессов производства нефтяных масел // Труды Российского государственного университета нефти и газ им. И. М. Губкина. Переработка нефти и газа, нефте- и газохимия. 2014. Вып. 1. С. 143–153.
4. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 126–129.
5. Грушова Е. И., Михалева Е. В. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2002. Вып. XVI. С. 16–23.
6. Белани П. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 590 с.
7. Пентин Ю. А., Вилков П. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
8. Казанина П. А., Куплетская Н. Б. Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 160 с.
9. Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
10. Превращение нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой / В. Н. Кошелев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.

References

1. Yakovlev S. P., Bogdanov V. A. Dewaxing and deoiling with mold pulsating mix. *Chimiyia i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2009, no. 3, pp. 7–13 (In Russian).
2. Guliyev R. Sh., Veliyev I. K., Kuleshov S. R. Additives-modifiers in the process of dewaxing. *Chimiyia i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and tehnology of fuels and oils], 2003, no. 3, pp. 11–13 (In Russian).
3. Sochevka T. I., Fuks I. G. Improving of technological processes of petroleum oils production. *Trudy Rossyiskogo gosudarstvennogo universiteta nefty i gaza im. I. M. Gubkina. Pererabotka nefty i gaza, nefte-i gazokhimiya* [Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas named by I. M. Gubkin. Processing of oil and gas production, oil and gas chemistry], 2014, no. 1, pp. 143–153 (In Russian).
4. Grushova E. I., Karpenko O. V., Labkovich O. V., Al'-Razuki A. A. Improving of the technology of mineral base oils and paraffin production. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 126–129 (In Russian).
5. Grushova E. I., Mihaleva E. V. The impact of modifier on the dewaxing of oil distillates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Organic Substances Technology, 2002, issue XVI, pp. 16–23 (In Russian).
6. Bielany P. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [The infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Foreign Literature Publ., 1963. 590 p.
7. Pentin Y. A., Vilkov P. V. *Phisicheskyye metody issledovaniya v khimii* [Physical methods of research in chemistry], Moscow, Mir Publ., 2003. 683 p.
8. Kazanina P. A., Kupletskaya N. B. *Primenenie infrakrasnoy, ultrafioletovoy i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [The use of infrared, ultraviolet and NMR spektroskopy in organic chemistry], Moscow, Higher School Publ., 1971. 160 p.
9. Ivanova L. V., Safieva R. Z., Koshelev V. N. IR spectrometry in the analysis of oil and oil products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869–874 (In Russian).

10. Koshelev V. N., Gordadze G. N., Ryabov V. D., Chernova O. B. Conversion of petroliums within fire flooding and prolonged contact with the external environment. *Chimya i tehnologuia topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2005, no. 2, pp. 20–21 (In Russian).

Информация об авторах

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

Аль-Разуки Ахмед Аднан – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Милосердова Оксана Анатольевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Чайко Екатерина Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (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

Al-Razuki Ahmed Adnan – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Miloserdova Oksana Anatol'evna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Chaiko Ekaterina Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2016