

Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 665.3:661.715.6

АКТИВАЦИЯ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ ЭФИРАМИ КИСЛОТ РАПСОВОГО МАСЛА ACTIVATION OF CRUDE OIL REFINING BY ETHERS OF RAPE OIL ACIDS

Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Е. И. Грушова, А. С. Шариф, А. О. Шрубок, И. В. Шуляк, А. Н. Паськова
E. I. Grushova, A. S. Sharif, A. O. Shrubok, I. V. Shulyak, A. N. Paskova

Ключевые слова: нефть, активирующая добавка, эфиры кислот рапсового масла, перегонка, дистиллятные фракции, гудрон

Key words: crude oil distillation, rape seed oil acid ethers, normal propyl, butyl and pentyl esters, changes in the structural-group composition

Основными задачами нефтеперерабатывающей промышленности являются повышение эффективности использования нефти и углубление ее переработки в связи с очень быстрым ростом потребности в топливах. Для решения этой задачи в первую очередь необходимо обеспечить максимальный отбор дистиллятных фракций при первичной переработке нефти, поскольку получение аналогичных продуктов из остаточных нефтепродуктов (мазута, гудрона) путем их термокаталитической переработки требует очень больших затрат. С другой стороны, увеличение отбора дистиллятных фракций при атмосферно-вакуумной перегонке нефти не только обеспечивает более рациональное и экономичное использование углеводородного сырья, но и позволяет улучшить качество прямогонного гудрона как базового сырья в производстве окисленных битумов. Для решения указанной проблемы может быть использована технология переработки нефти на основе регулируемых фазовых переходов в дисперсных системах. В основу этой технологии положено установленное профессором З. И. Сюняевым явление экстремального и антибатного изменения ядра в сольватной оболочке сложно-структурной единицы (ССЕ) нефтяной дисперсной системы под действием внешних сил [1, 2]. В результате система переходит в активное состояние, и при ее переработке изменяются количественные и качественные показатели процесса.

Для активации нефтяного сырья в процессе прямой перегонки предложено использовать различные методы: компаундирование сырья, изменение соотношения объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды, энергетическое воздействие и т. д. [3]. Однако наиболее доступным способом активации нефти является введение в нее специальных добавок различных веществ. Несмотря на то, что в качестве последних испытано значительное количество соединений различной химической природы (углеводороды, спирты, ПАВ, концентраты ароматических соединений) [1, 2, 3, 4, 5], единого представления о механизме их действия пока не выработано.

В данной работе основная задача — исследовать влияние на прямую перегонку нефти добавок эфиров рапсового масла. Выбор указанных веществ обусловлен следующим. При введении в нефть активирующей добавки в процессе перегонки она может или отбираться с какой-либо дистиллятной фракцией или оставаться в кубовом продукте после атмосферной или вакуумной перегонки. При этом вводимая добавка не должна отрицательно влиять на качество получаемых

нефтепродуктов. В связи с этим представлялось целесообразным испытать в качестве активирующих добавок вещества, которые могли бы проявлять какие-либо функциональные свойства в составе нефтепродукта. Согласно [6, 7] этому условию могут отвечать эфиры рапсового масла, которые можно использовать в составе противозносных присадок.

Синтез нормальных пропиловых (ПЭРМ), бутиловых (БЭРМ) и пентиловых (ПзЭРМ) эфиров рапсового масла осуществляли по известной методике [6, 7]. Этерификацию рапсового масла спиртом проводили в присутствии кислотного катализатора — серной кислоты (2 % мас. на сырье) при температуре 130 °С. Степень превращения масла в эфиры оценивали по изменению вязкости. Выделение эфиров рапсового масла из реакционной среды осуществляли перегонкой под вакуумом. В табл. 1 приведены основные свойства полученных эфиров рапсового масла.

Таблица 1

Свойства эфиров рапсового масла

Показатель	ПЭРМ	БЭРМ	ПзЭРМ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	872	871	864
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	7,6	8,36	10,0
Иодное число, г I ₂ /100 г. сырья	60,8	61,7	62,1
Кислотное число, мг NaOH/100 г. сырья	2,2	1,5	1,0

Исследуемые добавки вводили в нефть в количестве 1,5 % от ее массы и проводили атмосферную и вакуумную перегонки нефти по известной методике [1]. Сопоставление материальных балансов перегонок нефти, не содержащей добавки, и активированной нефти (табл. 2) позволило установить влияние эфиров рапсового масла на отбор дистиллятных фракций.

Таблица 2

Показатели, характеризующие процесс перегонки нефти

Добавка	t _{н.к.}	Увеличение выхода дистиллятов, % отн.		Показатель преломления, n _D ²⁰	
		атмосферная перегонка	вакуумная перегонка	фр. н.к. — 180 °С	фр. 350–440 °С
—	54	—	—	1,4151	
ПЭРМ	57	6,2	4,12	1,4171	1,4720
БЭРМ	67	9,00	9,90	1,4176	1,4729
ПзЭРМ	70	11,8	13,0	1,4182	1,4734
Кубовый остаток БЭРМ	72	9,4	3,11	1,4219	1,4738
Кубовый остаток ПзЭРМ	80	10,2	5,57	1,4225	1,4740

Согласно данным (см. табл. 2) добавки эфиров изменяют температуру начала кипения бензиновой фракции. Наиболее существенно повышают значение t_{н.к.} продукты этерификации кислот рапсового масла н-бутанолом-1 и н-пентанолом-1. Максимальный отбор обеспечивается при введении в нефть ПзЭРМ. Позволяют увеличить отбор дистиллятов и кубовые остатки, полученные при выделении эфиров из продуктов этерификации вакуумной перегонкой.

Наряду с дистиллятными фракциями были исследованы остаточные продукты вакуумной перегонки – прямгонные гудроны. Поскольку качество последних как исходного сырья в производстве окисленных битумов во многом определяется

свойствами содержащихся в них асфальтенов, то согласно [8] асфальтены выделены из гудронов путем их осаждения 40-кратным количеством н-гептана и высушены до постоянной массы. Методом ИК-спектроскопии [9, 10] исследовано влияние добавок на структурно-групповой состав асфальтенов. Для этого спектры асфальтенов снимали в таблетках KBr в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ на Фурье-спектрометре NEXUS (ThermoNicolet, США). Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах осуществляли по [11, 12].

Оценку влияния добавок на асфальтены осуществляли по следующим отношениям оптических плотностей характеристических полос поглощения в ИК-спектрах (табл. 3) [6]:

- метиленовых групп в парафиновых углеводородах и алкильных заместителях ароматических и циклопарафиновых углеводородов ($\Pi = \frac{D_{720}}{D_{1455}}$);
- метильных групп и метиленовых групп ($P = \frac{D_{1376}}{D_{720}}$);
- С=C групп ароматического кольца и метиленовых групп парафиновых углеводородов ($A_1 = \frac{D_{1604}}{D_{720}}$);
- С=C групп ароматического кольца и метиленовых групп алкильных заместителей ($A_2 = \frac{D_{1604}}{D_{1455}}$).

Введение указанных добавок в нефть оказывает влияние на структурно-групповой состав гудрона (см. табл. 3). Дисперсная фаза гудрона обогащается ароматическими структурами, снижается содержание длинных парафиновых структур, увеличивается доля алкильных заместителей.

Таблица 3

Относительное содержание структурных групп в асфальтенах

Образец асфальтена получен из:	Π	P	A ₁	A ₂
Нефть	0,49	1,75	1,71	0,83
Нефть+ПЭЭРМ	0,4	2,0	1,82	0,77
Нефть+кубовый остаток ПЭЭРМ	0,42	1,91	1,82	0,77

Одним из важнейших количественных показателей нефтяной дисперсной системы является степень дисперсности, которая определяет физико-химические и технологические свойства нефтяной дисперсной системы. С увеличением степени дисперсности интенсифицируются диффузионные процессы, возрастает седиментационная устойчивость, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз и т. д. Поэтому представляло интерес, как на степень дисперсности прямогонного гудрона влияет перегонка нефти, содержащей активирующие добавки. По известной методике [13, 14] был определен диаметр частиц дисперсной фазы гудрона. Для этого готовили растворы исследуемых образцов, определили их оптическую плотность на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 540 и 590 нм. Кроме этого определяли показатель преломления растворов при 20 °С и по известным формулам определяли диаметр частиц дисперсной фазы. В табл. 4 приведены значения диаметра частиц дисперсной фазы полученных гудронов относительно аналогичного показателя для гудрона, полученного после перегонки нефти, не содержащей активирующей добавки.

Кроме того, спектрофотометрическим методом была определена средняя молярная масса исследуемых образцов гудронов [13]. Определение молярных масс асфальтенов проводится в растворах, поэтому тенденция асфальтенов к агрегации представляет основную проблему при определении молярных масс мономерных

асфальтенов. Асфальтеновая фракция представляет собой набор молекул с различной молярной массой, следовательно, при определении молярной массы асфальтенового мономера речь идет о ее среднем значении. Для измерения молярной массы асфальтенов используются различные методы (осмометрический, измерение вязкости, масс-спектрометрия и др.). Но все эти методы могут давать разные значения молярной массы, и порядок приводимых значений молярных масс асфальтенов составляет от 10^3 до 10^7 г/моль [15]. Молярная масса асфальтенового мономера может быть определена путем экстраполяции линейного участка на нулевую концентрацию асфальтена [16, 17], так как, например, при снижении концентрации асфальтенов в растворе CCl_4 от 7 мас. % до нуля происходит только диссоциация ассоциатов до молекулярного состояния. Наиболее корректно учтена агрегация в растворах асфальтенов в работах группы E. Y. Shew [18], согласно которым молярная масса мономерной молекулы составляет 500–1 000 г/моль.

Для определения молярной массы готовили серию растворов нефтепродукта в толуоле концентрацией от 2 до 0,05 г/л, определяли их оптическую плотность (D) в прямоугольных кюветах толщиной 5 см при длине волны 666 нм, определяли угловой коэффициент (K_{666}) зависимости $D_{666} = f(C)$ и рассчитывали среднюю молярную массу гудрона по формуле [13]:

$$M = 353,19 + 1066,62 \cdot K_{666}.$$

В таблице 4 приведены полученные значения M .

Таблица 4

Параметры дисперсного состояния гудронов

Добавка	Относительный диаметр частиц дисперсной фазы, $d_{отн}$	Средняя молярная масса	Φ_y (определено через 72 ч)
—	1	791	0,57
ПЭРМ	0,34	917	0,42
БЭРМ	0,48	812	0,79
ПэЭРМ	0,61	794	0,64
Кубовый остаток БЭРМ	0,70	785	0,30
Кубовый остаток ПэЭРМ	0,30	947	0,39

Коллоидную устойчивость асфальтеносодержащих нефтяных дисперсных систем осуществляли методом осаждения частиц дисперсной фазы в бинарном растворителе (гексан+толуол, взятые в соотношении 4:1). Для этого навеску исследуемого гудрона (0,2 г) помещали в предварительно взвешенную колбу емкостью 50 мл и постепенно при перемешивании приливали растворитель. Затем содержимое колбы разливали поровну в отградуированные пробирки и по истечении 24, 48, 72, 96 часов из пробирок при помощи пипет-дозатора отбирали по 1 мл верхнего и нижнего слоя в пробирки. Далее в пробирки добавляли по 5 мл толуола и определяли оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 540 нм в кюветах толщиной 0,5 см. Фактор устойчивости рассчитывали по формуле

$$\Phi_y = \frac{D_1}{D_2},$$

где D_1 — оптическая плотность верхнего слоя; D_2 — оптическая плотность нижнего слоя.

В табл. 4 приведены значения Φ_{λ} , определенные для исследуемых систем через 72 часа. При расчете экспериментальных данных использовали среднеарифметические значения трех параллельных опытов. Расчет всех количественных параметров осуществляли с помощью ЭВМ с применением программы MathCad.

Согласно данным таблицы 4 активация нефти эфирами кислот рапсового масла уменьшает изменение коллоидной структуры прямогонных гудронов за счет уменьшения частиц дисперсной фазы. При этом в случае активации нефти добавками БЭРМ и ПзЭРМ коллоидная устойчивость гудронов существенно возрастает. А увеличение средней молярной массы свидетельствует об увеличении в гудроне соотношения С:Н.

Таким образом, выполненные сравнительные исследования свойств эфиров кислот рапсового масла как добавок, активирующих прямую перегонку нефти, показали, что лучшие результаты могут быть достигнуты при использовании пентиловых эфиров кислот рапсового масла.

Список литературы

1. Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти / Шариф А. С. [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – № 4. – С. 119-121.
2. Глаголева О. Ф. Регулирование активного состояния нефтяного сырья / О. Ф. Глаголева. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. – 59 с.
3. Гуреев А. А. Интенсификация некоторых процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики / А. А. Гуреев, Р. З. Сюняев. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1984.
4. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – С. 38-59.
5. Фролова Т. С. Регулирование физико-химических свойств нефтяных дистиллятов введением добавок и лазерным излучением. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Т. С. Фролова; Государственная Академия нефти и газа им. И. М. Губкина. – М., 1996. – 24 с.
6. Муханова М. У. Физико-химическая и спектральная характеристика нефти месторождения кумполь / М. У. Муханова // Геология, география и глобальные энергии. – 2010. – № 2. – С. 113-115.
7. Сидрачева И. И. Исследование кинетики реакции этерификации рапсового масла нормальным бутиловым спиртом / И. И. Сидрачева, Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 2. – С. 37-38.
8. Шкалик Н. В. Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан/нефть / Н. В. Шкалик, С. Г. Васильев, В. Д. Спирда // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 1. – С. 120-128.
9. Влияние фотооблучения на окислительные свойства вторичных смол и асфальтенов / Ахмедбекова С. Ф. [и др.] // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 3. – С. 253-257.
10. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии / Е. А. Глебовская. – Л.: Недра, 1971. – 141 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1980.
12. Химия нефти / И. А. Дияров. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
13. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
14. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем / Р. З. Сафиева [и др.]. – М.: Из-во РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2001. – 61 с.
15. Speight G. G. Chemistry and Technology of Petroleum. 3rd ed. –New York: Marcel Dekker, 1999 – 920 p.
16. Энергетические аспекты слоисто-пачечной ассоциации нефтяных асфальтенов / А. П. Хрящев [и др.] // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. № 5 – С. 606-608.
17. Yarranton H. W. Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes / H. W. Yarranton, J. H. Masliyah // AJChE J. – 1996. – V. 42, № 12. P. 3533-3543.
18. Sheu E. Y. Petroleum-Asphaltene Properties. Characterization and Issues // Energy Fuels. – 2002. – V. 16. № 1. – P. 74-82.
19. Жирнов Б. С. Подбор катализаторов для проведения бутанолиза триглицеридов рапсового масла / Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов, И. И. Сидрачева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 1. – С. 40-42.
20. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1981. – 84 с.

Сведения об авторах

Грушова Евгения Ивановна, д. х. н., профессор кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, тел. (37517)2261432, e-mail: grushova.e@mail.ru

Шариф Аишаф Садаа, аспирант кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, тел. (37517)2261432

Шрубок Александра Олеговна, аспирант кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, тел. (37517)2261432

Шуляк Илья Владимирович, аспирант кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, тел. (37517)2261432

Паськова Анастасия Николаевна, аспирант кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов», Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь, тел. (37517)2261432

Grushova E. I., Doctor of Sciences in Chemistry, Professor of the Department «Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials», Belarusian State Technical University, Minsk, Republic of Belarus, phone: (37517)2261432, e-mail: grushova.e@mail.ru

Sharif A. S., postgraduate of the chair «Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials», Belarusian State Technical University, Minsk, Republic of Belarus, phone: (37517)2261432

Shrubok A. O., postgraduate of the chair «Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials», Belarusian State Technical University, Minsk, Republic of Belarus, phone: (37517)2261432

Shulyak I. V., postgraduate of the chair «Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials», Belarusian State Technical University, Minsk, Republic of Belarus, phone: (37517)2261432

Paskova A. N., postgraduate of the chair «Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials», Belarusian State Technical University, Minsk, Republic of Belarus, phone: (37517)2261432

УДК 661.715:661.77:665.613

**АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ МАСЛЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ
AROMATIC HYDROCARBONS AND HETEROAROMATIC COMPOUNDS
IN OILY COMPONENTS OF HEAVY CRUDE OIL**

Е. Ю. Коваленко, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин

E. Yu. Kovalenko, T. A. Sagachenko, R. S. Min

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск

*Ключевые слова: тяжелые нефти, масла, ароматические углеводороды,
гетероароматные компоненты*

Key words: heavy crude oils, oily fractions, aromatic hydrocarbons, heteroaromatic components

В связи с уменьшением запасов и падением уровня добычи легких нефтей перед нефтеперерабатывающими предприятиями встает задача освоения нетрадиционных источников углеводородов — высоковязких, аномально вязких нефтей, природных битумов, нефтеносных сланцев [1], отличительной особенностью которых является повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ и гетероароматных компонентов.

Существующие на сегодняшний день технологии малоэффективны для переработки нетрадиционных видов сырья и их компонентов с получением ценных нефтепродуктов [2]. Одной из причин этого является недостаток фактического материала о его составе и свойствах. Особое значение имеет накопление информации о компонентах масляной части различных нетрадиционных ресурсов углеводородов, которая является основой для получения топливных материалов.