

УДК 665.6

Е. И. Грушова, О. А. Ушева, А. А. Аль-Разуки
Белорусский государственный технологический университет

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА
В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ
МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ**

Исследовано влияние добавки метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) на эффективность процессов селективной очистки и депарафинизации маслосодержащих нефтепродуктов. Установлено, что селективная очистка масляной фракции нефти *N*-метилпирролидоном, содержащим не более 8 мас. % МТБЭ, позволяет повысить селективность разделения. Введение добавки МТБЭ (0,5–2,0 мас. %) в растворитель для депарафинизации рафинатов (ацетон-толуол) обеспечивает улучшение качества гача – сырья для получения твердого парафина, так как повышаются температура плавления гача и соотношение *n*-парафины : *i*-парафины.

Ключевые слова: масляная фракция нефти, селективная очистка, *N*-метилпирролидон, добавка метил-трет-бутилового эфира, нефтяной рафинат, депарафинизация, экстрактивная кристаллизация, толуол, ацетон, модифицирующая добавка, базовое масло, гач.

E. I. Grushova, O. A. Usheva, A. A. Al-Razoqi
Belarusian State Technological University

**THE USE OF METHYL TERT-BUTYL ETHER IN THE PROCESSES
OF PETROLEUM OIL FRACTIONS EXTRACTION REFINING**

The effect on the purification efficiency of oil-containing petroleum products vacuum distillate VD-2 and raffinate, isolated from vacuum distillate VD-3 – the addition of methyl tert-butyl ether (MTBE) to the base solvents – *N*-methylpyrrolidone (*N*-MP) and a mixture of acetone with toluene respectively. It was established that selective purification of the oil fraction of oil with *N*-methylpyrrolidone, containing not more than 8 wt. %, allows to increase the selectivity of separation. The addition of MTBE (0.5–2.0 wt. %) to the raffinate dewaxing solvent (acetone-toluene) provides an improvement in the quality of slack, a raw material for the preparation of paraffin wax, since the melting point of the slack and the ratio *n*-paraffins : *i*-paraffins increase.

Key words: petroleum oil fractions, selective purification, *N*-methylpyrrolidone, methyl tert-butyl ether additive, oil raffinate, dewaxing, extractive crystallization, toluene, acetone, modifying additive, base oil, slack.

Введение. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в настоящее время является самой распространенной октаноповышающей добавкой к автомобильным бензинам [1, 2]. Более того, в связи с устойчивой тенденцией увеличения спроса на высокооктановые бензины потребность в МТБЭ растет, и, соответственно, развивается его производство. Тем не менее во многих странах – США, Канаде, Португалии, Италии, Великобритании, Испании, Японии, Франции, Финляндии и др. приняты решения о прекращении или ограничении использования МТБЭ в качестве добавок к моторным топливам в связи со случаями коррозии подземных резервуаров и попадания МТБЭ в питьевую воду в концентрациях, делающих воду непригодной для употребления [1, 2]. МТБЭ устойчив к химическому и микробному разложению в воде. В связи с этим представляло интерес рассмотреть иные направления применения МТБЭ. К числу таких направлений относятся, например, экстракционные процессы [3], где МТБЭ используют в качестве растворителя как

в нефтеперерабатывающей, так и в химической отраслях промышленности.

Известно применение МТБЭ в качестве компонента растворителя для процесса экстрактивной кристаллизации (или низкотемпературной депарафинизации в присутствии растворителя) при получении базовых минеральных масел [4].

В работах [5, 6] приведены результаты извлечения фенолов из промышленных сточных вод, триметилаллпропана из реакционной смеси с использованием в качестве экстрагента МТБЭ и т. д.

Как известно [7], при производстве минеральных масел применяют несколько экстракционных процессов. Это селективная очистка масел от нежелательных компонентов (полиароматических углеводородов с короткими алкильными цепями, смолисто-асфальтеновых веществ) с целью повышения индекса вязкости масел с помощью *N*-метилпирролидона (или фенола, фурфурола), удаление твердых углеводородов методом низкотемпературной депарафинизации в присутствии кетон-ароматического растворителя с целью понижения температуры застывания

масел и обезмасливание гачей (петролатумов), полученных в процессе депарафинизации, также кетон-ароматическим растворителем с целью получения твердого парафина. Однако реализация перечисленных процессов требует значительных материальных и энергетических затрат, поэтому разработка способов повышения эффективности производства минеральных масел за счет улучшения качества и снижения потерь как базовых масел, так и выделяемых парафинов является весьма актуальной задачей.

По-видимому, наиболее рациональным с точки зрения затрат методом интенсификации экстракционного процесса является использование в процессах экстракции в качестве растворителей систем экстрагент – соэкстрагент [8]. В данной работе в качестве соэкстрагента к базовым растворителям был исследован МТБЭ.

Основная часть. Селективной очистке подвергали вакуумный дистиллят ВД-2, полученный при вакуумной перегонке мазута в ОАО «Нафтан» (г. Новополок), а в качестве сырья для процесса депарафинизации использовали рафинат, выделенный в процессе селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3. Основные свойства сырья для селективной очистки и депарафинизации (табл. 1) определяли известными методами [9–11]. Растворители для стадии селективной очистки и депарафинизации представляли собой систему экстрагент – соэкстрагент. В качестве экстрагентов использовали N-метилпирролидон (N-МП) и смесь аце-

тона с толуолом в соотношении 60 : 40, а в качестве соэкстрагента – МТБЭ.

В табл. 2 приведены основные свойства растворителей – экстрагентов и соэкстрагента [12–14].

Селективную очистку вакуумного дистиллята ВД-2 осуществляли согласно [15] N-МП, содержащим 0, 3, 5, 8 мас. % МТБЭ, при температуре 50°C и кратности растворителя к сырью, равной 3 : 1 мас. ч.

Экстрактивную кристаллизацию проводили по методике, приведенной в [16], в растворителе ацетон-толуол, содержащем 0,5; 1,5 и 2,0 мас. % МТБЭ, при температуре –15°C и соотношении растворитель : масляный рафинат, равном 3 : 1 мас. ч.

Результаты селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-2 приведены в табл. 3, а депарафинизации рафината, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3, – в табл. 4.

Структурно-групповой анализ рафинатов и базового масла исследовали в соответствии с [16, 17] на основе данных ИК-спектрометрического анализа.

Для определения различия между составом полученных гачей и *n*-алканом, а также для оценки состава гача рассчитывали число симметрии [18, 19]:

$$S_w = 2 \cdot 10^3 \cdot (n_D^{90} - 1,4000) - 0,84 \cdot t_{пл},$$

где n_D^{90} – показатель преломления гача при 90°C; $t_{пл}$ – температура плавления гача, °C.

Таблица 1

Свойства сырья для селективной очистки и депарафинизации

Показатель	ВД-2	Рафинат, выделенный из ВД-3
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5025	1,4820
Фракционный состав:		
– температура начала кипения, °C	278	–
– температура 10%-ного отгона, °C	409	–
– температура 50%-ного отгона, °C	442	–
– температура 90%-ного отгона, °C	482	–
Кинематическая вязкость, мм ² /с:		
– при 50°C	31,15	41,31
– при 60°C	22,54	–
– при 70°C	–	29,97

Таблица 2

Основные свойства растворителей – экстрагента и соэкстрагента

Показатель	N-МП	Ацетон	Толуол	МТБЭ
Плотность при 20°C, кг/м ³	1027,0	790,8	866,9	740,5
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4706	1,3558	1,4969	1,3690
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	1,87 Па · с	0,41	0,68	0,49
Температура кипения, °C	202,0	56,5	110,6	55,2
Температура застывания, °C	–24,0	–95,5	–94,9	–108,6
Давление насыщенных паров при 30°C, кПа	–	37,59	4,87	44,63
Дипольный момент, D	4,1	2,72	0,37	1,36

Таблица 3

Результаты селективной очистки

Показатель	Содержание МТБЭ в N-МП, мас. %			
	0	3	5	8
Выход рафината, мас. %	56,0	54,9	50,7	53,0
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4745	1,4735	1,4720	1,4735
Селективность, S	0,0640	0,0643	0,0618	0,0617
Структурно-групповой состав рафинатов:				
– степень ароматичности, C_a	0,83	0,83	0,78	0,82
– степень парафинистости, C_n	0,79	0,83	0,85	0,87
– степень разветвленности, C_p	0,90	0,90	0,89	0,93
– степень цикличности, C_{II}	0,95	0,95	0,93	0,94
– степень осерненности, C_s	0,84	0,80	0,79	0,77
– степень окисленности, C_o	0,83	0,80	0,77	0,79

Таблица 4

Результаты экстрактивной кристаллизации

Показатель	Содержание МТБЭ в растворителе ацетон-толуол, мас. %			
	0	0,5	1,5	2,0
Депарафинированное масло:				
– выход, мас. %	90,6	91,4	91,6	91,4
– показатель преломления, n_D^{50}	1,4842	1,4854	1,4855	1,4856
– структурно-групповой состав:				
C_a	0,93	–	0,90	0,95
C_n	2,05	–	2,08	2,04
C_p	1,91	–	1,89	1,94
C_{II}	0,94	–	0,91	0,95
Гач:				
– температура плавления, °C	62	62	63	65
– соотношение <i>n</i> -парафины : <i>i</i> -парафины	1,32	1,51	1,57	1,47
– число симметрии, S_w	16,9	16,9	17,1	17,6

Соотношение парафинов нормального строения к парафинам изостроения определяли хроматографическим методом [20].

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, 4, показывает следующее. Введение МТБЭ в N-МП позволяет несколько улучшить качество получаемых рафинатов за счет снижения степени ароматичности, осерненности и окисленности, повышения содержания парафиновых структур (C_n возрастает с 0,79 до 0,87). При этом лучшие результаты очистки достигаются при содержании в N-МП 5 мас. % МТБЭ.

Депарафинизация рафината в среде растворителя ацетон-толуол, содержащего добавку МТБЭ, позволяет уменьшить потери базового масла (отбор масла возрастает на 1 мас. %) и получать гач лучшего качества, так как повышается его температура плавления на 1–3°C, возрастает отношение парафинов нормального строения к парафинам изостроения. Однако рассчитанные числа симметрии для получен-

ных образцов гачей свидетельствуют о том, что в них присутствуют не только твердые парафины, но и нафтеновые углеводороды [19].

Закключение. На основании результатов проведенных исследований установлено, что использование метил-трет-бутилового эфира в качестве соэкстрагента как на стадии селективной очистки масляных фракций нефти N-метилпирролидоном, так и на стадии экстрактивной кристаллизации рафинатов в среде растворителя ацетон-толуол позволит несколько улучшить показатели процессов очистки. При этом оптимальный расход МТБЭ при селективной очистке составляет 5 мас. %, а в процессе депарафинизации – 1,5–2,0 мас. %. Технология исследуемых стадий экстракции в производстве базовых масел практически не требует изменений, регенерация МТБЭ может быть осуществлена совместно с базовыми экстрагентами, а использование в качестве соэкстрагента в разных экстракционных процессах одного и того же растворителя весьма удобно с практической точки зрения.

Литература

1. Перспективы производства и использования метил-трет-бутилового эфира / Э. М. Минуллина [и др.] // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 3. С. 70–76.
2. Ашпина О. Долой МТБЭ – да здравствует этанол? // *The Chemical Journal*. 2005. № 8. С. 47–50.
3. Зарецкий М. И., Русак В. В., Чартов Э. М. Использование метил-трет-бутилового эфира в экстракционных процессах // *Кокс и химия*. 2012. № 12. С. 39–40.
4. Нигматуллин И. Р. Разработка и применение растворителя ацетон – метил-трет-бутиловый эфир для производства нефтяных масел и парафинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.2007 / Уфим. гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2002. 24 с.
5. Файзрахманова И. М., Егуткин Н. Л., Сыркин А. М. Синергентная экстракция двухатомных фенолов из водных растворов смесями метил-трет-бутилового эфира с алифатическими спиртами // *Башкирский химический журнал*. 2004. Т. 11, № 5. С. 13–16.
6. Егуткин Н. Л., Сыркин А. М. Экстракция фенола из водных растворов метил-трет-бутиловым эфиром // *Нефтегазовое дело*. 2014. № 1. С. 193–218.
7. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов [и др.]. СПб.: Недра, 2006. 868 с.
8. Грушова Е. И., Юсевич А. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации, экстракции, флотации, адсорбции. Минск: БГТУ, 2006. 182 с.
9. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления: ГОСТ 18995.2–73. Введ. 01.07.1974. М.: Изд-во стандартов, 1974. 5 с.
10. Определение фракционного состава по методу имитированной дистилляции: ASTM D2887. Йошкар-Ола: Хроматэк, 2015. 6 с.
11. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости: ГОСТ 33–2016. Введ. 01.07.2018. М.: Стандартинформ, 2017. 35 с.
12. Грушова Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов. Минск: БГТУ, 2003. 276 с.
13. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.]. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1958. 520 с.
14. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
15. Влияние природы сырья на эффективность селективной очистки масляных фракций N-метилпирролидоном, содержащим соэкстрагент / Е. И. Грушова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2006. Вып. XIV. С. 39–41.
16. Растворитель для депарафинизации рафинатов, выделенных из масляных дистиллятов нефти / Е. И. Грушова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнология, геоэкология*. 2017. № 2. С. 60–63.
17. Артемьев В. Ю., Григорьев Е. Б., Шигидин О. А. Инфракрасная спектроскопия как один из методов контроля при разработке ачимовских отложений Уренгойского НГКМ // *Вести газовой науки*. 2013. № 1. С. 21–26.
18. Переверзев А. А., Богданов П. Ф., Роцин Ю. А. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.
19. Нигматуллин В. Р. Совершенствование процессов производства парафинов и церезинов и разработка математической модели растворимости твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.2007 / Уфим. гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2000. 128 с.
20. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // *Труды БГТУ*. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 54–58.

References

1. Minullina E. M. Prospects for the production and use of methyl tert-butyl ether. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 3, pp. 70–76 (In Russian).
2. Ashpina O. Down with MTBE – long live ethanol? *The Chemical Journal*, 2005, no. 8, pp. 47–50 (In Russian).
3. Zaretskiy M. I., Rusak V. V., Chartov E. M. Use of methyl tert-butyl ether in extraction processes. *Koks i khimiya* [Coke and Chemistry], 2012, no. 12, pp. 39–40 (In Russian).
4. Nigmatullin I. R. *Razrabotka i primeneniye rastvoritelya atseton – metil-tret-butilovyy efir dlya proizvodstva neftyanykh masel i parafinov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development and use of the solvent acetone – methyl tert-butyl ether for the production of petroleum oils and paraffins. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Ufa, 2002. 24 p.
5. Fayzrakhmanova I. M., Egutkin N. L., Syrkin A. M. Synergistic extraction of diatomic phenols from aqueous solutions with mixtures of methyl tert-butyl ether with aliphatic alcohols. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2004, vol. 11, no. 5, pp. 13–16 (In Russian).

6. Egutkin N. L., Syrkin A. M. Extraction of phenol from solution solutions by methyl tert-butyl ether. *Neftegazovoye delo* [Oil and Gas Business], 2014, no. 1, pp. 193–218 (In Russian).
7. Akhmetov S. A. *Tekhnologiya i oborudovaniye protsessov pererabotki nefiti i gaza* [Technology and equipment for the processing of oil and gas]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2006. 868 p.
8. Grushova E. I., Yusevich A. I. *Primeneniye dobavok khimicheskikh soedineniy dlya intensivatsii, ekstraktsii, flotatsii, adsorbtsii* [Use of additives for chemical compounds for intensification, extractions, flotation, adsorption]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 182 p.
9. GOST 18995.2–73. Liquid chemical products. Method for determination of refractive index. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 5 p. (In Russian).
10. ASTM D2887. Determination of fractional composition by simulated distillation. Yoshkar-Ola, Khromatek Publ., 2015. 6 p. (In Russian).
11. GOST 33–2016. Oil and petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic and dynamic viscosity. Moscow, Standartinform Publ., 2017. 35 p. (In Russian).
12. Grushova E. I. *Khimicheskaya tekhnologiya monomerov v proizvodstve organicheskikh produktov* [Chemical technology of monomers in the production of organic products]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 276 p.
13. Vaysberger A., Proskauer E., Riddik J., Tups E. *Organicheskiye rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1958. 520 p.
14. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkiy spravochnik* [Short reference book]. Leningrad, Khimiya Publ., 1991. 432 p.
15. Grushova E. I., Yusevich A. I., Kuchuk A. V., Novikova Yu. S. Influence of the nature of raw materials on the efficiency of selective purification of oil fractions with N-methylpyrrolidone containing co-extragent. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and technology of organic substances, 2006, issue XIV, pp. 39–41 (In Russian).
16. Grushova E. I., Al-Razoqi A. A., Karpenko O. V., Alrashedi A. R., Poleshko A. V. Solvent for dewaxing raffinate extracted from distillate oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnology, geocology, 2017, no. 2, pp. 60–63 (In Russian).
17. Artem'yev V. Yu., Grigor'yev E. B., Shigidin O. A. Infrared spectroscopy as one of the control methods in the development of Achimov deposits of the Urengoi OGKM. *Vesti gazovoy nauki* [Gaz science news], 2013, no. 1, pp. 21–26 (In Russian).
18. Pereverzev A. A., Bogdanov P. F., Roshchin Yu. A. *Proizvodstvo parafinov* [Paraffin production]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 224 p.
19. Nigmatullin V. R. *Sovershenstvovaniye protsessov proizvodstva parafinov i tserezinov i razrabotka matematicheskoy modeli rastvorimosti tverdykh uglevodorodov v keton-aromaticheskikh rastvoritelyakh. Dis. kand. tekhn. nauk* [Improving paraffin and ceresin production processes and developing a mathematical model for solubility of solid hydrocarbons in ketone-aromatic solvents. Cand. Diss.]. Ufa, 2000. 128 p.
20. Karpenko O. V., Grushova E. I. Intensification of the process of separating paraffin wax from crude oil by the method of static crystallization. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 54–58 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Ушева Ольга Александровна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usheva97@mail.ru

Аль-Разуки Ахмед Аднан – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Usheva Olga Aleksandrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usheva97@mail.ru

Al-Razoqi Ahmed Adnan – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Поступила 02.11.2018