

УДК 661.71:665.65:541.8

## ОЧИСТКА МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ БИНАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

А. В. КУЧУК<sup>+</sup>, А. И. ЮСЕВИЧ, Е. И. ГРУШОВА

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220050 г. Минск, Беларусь.

*Предложен способ очистки минеральных масел, основанный на использовании селективного растворителя состава триэтиленгликоль – ε-капролактан. Проведен сравнительный анализ результатов многоступенчатой очистки минеральных масел предлагаемым и промышленным растворителем.*

### Введение

Современное производство основного ассортимента нефтяных смазочных масел базируется на процессах выделения масляных фракций из вакуумных дистиллятов с помощью селективных растворителей различной природы методом жидкостной экстракции. Следовательно, одним из реальных направлений совершенствования технологии очистки масляных фракций от низкоиндексных примесей – это использование высокоэффективных разделяющих агентов. Несмотря на многочисленные разработки в этой области, до сих пор в промышленной практике используется фенол, который не отвечает требованиям современной технологии по ряду показателей (токсичность, недостаточная селективность и т. д.)

### Цель работы

Целью проведенных исследований являлось определение реальных экстрагентов для очистки масляных фракций методом жидкостной экстракции, которые бы по своим свойствам превосходили промышленный растворитель – фенол.

На основе анализа литературных данных по физико-химическим и экстракционным свойствам широкого спектра органических соединений [1–3] в данной работе было предложено для очистки масляных фракций использовать бинарные растворители состава этиленгликоль (ЭГ) или ди-(ДЭГ), три-(ТЭГ), тетраэтиленгликоль (ТetraЭГ) – ε-капролактан (ε-КЛ).

### Методика эксперимента

Оценку экстракционных свойств указанных растворителей осуществляли по известной методике [4] на основе сравнительного анализа одно-

многоступенчатой очистки промышленных масляных фракций с температурой плавления в пределах 300–400 и 350–420 °С (табл. 1) исследуемыми экстрагентами и фенолом.

В соответствии с ГОСТ 11244-76 был определен групповой химический состав фракций 350–420 °С (образец 2), представленный в табл. 2.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Для оценки результатов экстракции использовали: индекс экстракции ИЭ [5] и показатель растворяющей способности растворителя по отношению к низкоиндексным компонентам масляных фракций –  $SA$ .

Известно [1, 2], что в смесях углеводородов показатель преломления подчиняется правилу аддитивности и его можно использовать для количественного определения отдельных групп углеводородов в смеси. Наибольшие показатели пре-

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья

| Показатели   | Фракция (образец) |                |
|--|-------------------|----------------|
|  | 300–400 °С (1)    | 350–420 °С (2) |
| Фракционный состав, °С                                   |                   |                |
| н. к.  | 296               | 359            |
| выкипает (об. %) до                                      |                   |                |
| 350  | 21                |                |
| 367  |                   | 11,6           |
| 370  | 44                |                |
| 392  |                   | 41,6           |
| 417  |                   | 72,0           |
| 436  |                   | 98,0           |
| Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup> | 0,890             | 0,809          |
| Показатель преломления, $n_D^{20}$                       | 1,4793            | 1,4940         |
| Вязкость, сСт  |                   |                |
| при 50 °С  | 41,47             | 22,16          |
| при 70 °С  | 19,25             | 11,15          |

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 2. Групповой химический состав фракций 350–420 °С

| Наименование                    | $n_D$ , до | Содержание, % |
|---------------------------------|------------|---------------|
| Нафтно-парафиновые углеводороды | 1,4900     | 45,5          |
| Ароматические углеводороды      | 1,5300     | 19,6          |
| То же                           | 1,5500     | 9,4           |
| -//-                            | 1,5900     | 23,0          |
| Смолы                           |            | 2,5           |
| Итого                           |            | 100           |

ломления имеют арены, затем идут нафтены, алкены и алканы. Следует ожидать, что сравнительный анализ величин показателей преломления для экстрактов и рафинатов, полученных из одной и той же нефтяной фракции, косвенно отражает содержание в них ароматических структур. Следовательно, для определения  $SA$  можно использовать следующее выражение:

$$SA = n_{D_s}^{50}/n_{D_p}^{50},$$

где  $n_{D_s}^{50}$  и  $n_{D_p}^{50}$  – показатели преломления экстракта и рафината.

На рис. 1 приведена зависимость ИЭ от содержания  $\epsilon$ -капролактама в биэкстрагенте. Как видно, по величине ИЭ системы ДЭГ– $\epsilon$ -КЛ, ТЭГ– $\epsilon$ -КЛ, ТетраЭГ– $\epsilon$ -КЛ мало отличаются друг от друга и при содержании в системе  $\epsilon$ -КЛ более 50% значение ИЭ практически не изменяются. А вот для системы ЭГ– $\epsilon$ -КЛ этот параметр выше, и во всем исследуемом концентрационном интервале он уменьшается с увеличением содержания  $\epsilon$ -КЛ в биэкстрагенте. Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с показателем, характеризующим отношение доли полярных и неполярных групп в молекулах гликолей и  $\epsilon$ -капролактама. Для ЭГ, ДЭГ, ТЭГ, ТетраЭГ и  $\epsilon$ -КЛ эта величина соответственно составляет 1,21, 0,89, 0,79, 0,73 и 0,64. То есть с увеличением молекулярной массы гликолей различие в этом параметре уменьшается с  $\sim 2$  (для ЭГ и  $\epsilon$ -КЛ) до  $\sim 1,1$  (для ТетраЭГ и  $\epsilon$ -КЛ) раз, и, следовательно, в области высоких концентраций  $\epsilon$ -КЛ в биэкстрагентах состава ДЭГ (и ТЭГ, ТетраЭГ)- $\epsilon$ -КЛ этот показатель мало меняется.

Результаты эксперимента показали, что растворяющая способность экстрагентов, содержащих  $\epsilon$ -капролактама, составляет 1,0586–1,0656, что превышает аналогичный показатель для фенола (1,0441).

Зависимость между параметрами  $SA$  и  $V_p$  (выход рафината) для исследуемых систем (рис. 2) описывается уравнением прямой с высоким коэффициентом корреляции ( $r = 0,99$ ), т. е. ее можно использовать, с одной стороны, для прогнозирования выхода очищенного масла на основе показателей преломления рафинатов и экстрактов, а с другой стороны, на основе выхода рафината оценивать растворяющую способность экстрагентов по отношению к низкоиндексным компонентам масел.

Исследуемые бинарные растворители состава гликоль– $\epsilon$ -капролактама, в сравнении с промыш-

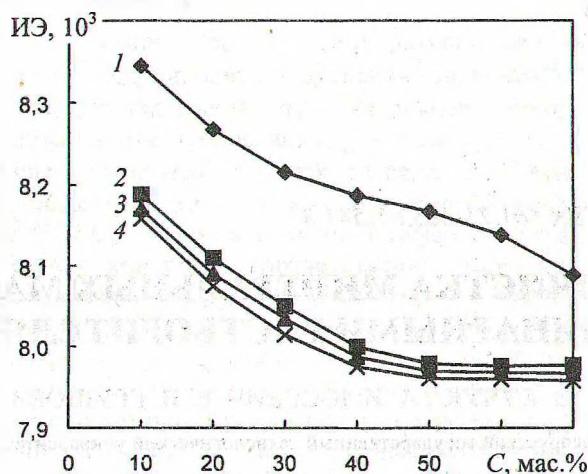


Рис. 1. Зависимость индекса вязкости от содержания капролактама в биэкстрагенте: 1 – ЭГ +  $\epsilon$ -КЛ; 2 – ДЭГ +  $\epsilon$ -КЛ; 3 – ТЭГ +  $\epsilon$ -КЛ; 4 – ТетраЭГ +  $\epsilon$ -КЛ

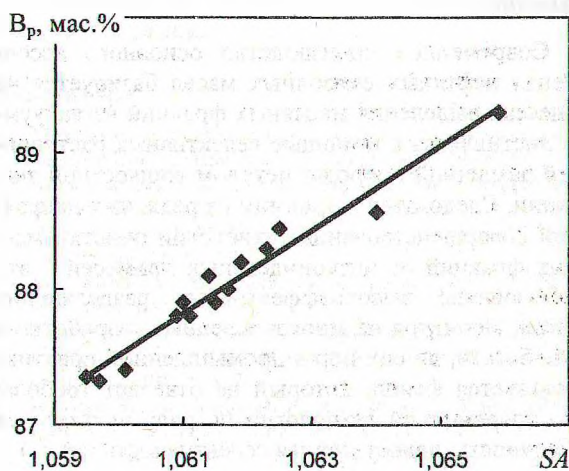


Рис. 2. Зависимость выхода рафината от растворяющей способности биэкстрагента

ленным экстрагентом, обладают более высокой растворяющей способностью по отношению к ароматическим углеводородам, т. е. к нежелательным примесям в минеральных маслах. При очистке масел обводненным фенолом наряду с нежелательными компонентами в экстракт переходят и ценные компоненты, что обуславливает снижение выхода рафината.

Все исследуемые бинарные растворители состава гликоль– $\epsilon$ -капролактама по эффективности действия существенно не отличаются друг от друга. Однако, учитывая их доступность и лучшие эксплуатационные характеристики, для дальнейших исследований была выбрана система ТЭГ– $\epsilon$ -КЛ (табл. 3).

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что оптимальные результаты очистки масляного дистиллята могут быть получены при ис-

Таблица 3. Результаты одноступенчатой экстракции масляного дистиллята (образец 2)

| Состав растворителя, мас. % | Кратность растворитель:сырье, м. ч. | Выход рафината, мас. % | Растворяющая способность | Индекс вязкости рафината** | Селективность |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| Фенол                       | 2                                   | 72,50                  | 1,0344                   | 60                         | 0,0509        |
| 90% ТЭГ+10% ε-КЛ            | 2                                   | 94,84                  | 1,0389                   | 84                         | 0,0581        |
| 70% ТЭГ+30% ε-КЛ            | 2                                   | 94,01                  | 1,0448                   | 83                         | 0,0668        |
| 70% ТЭГ+30% ε-КЛ            | 3                                   | 89,80                  | 1,0362                   | 76                         | 0,0539        |

Примечание. \* – растворитель содержит 5 мас. % воды; \*\* – данный параметр представляет среднее значение ИВ, который определяли тремя способами: 1) расчет на ЭВМ по ГОСТ 25371-81; 2) расчет по номограмме Е. Г. Семенидо [6]; 3) расчет по номограмме Г. В. Виноградова [6]

Таблица 4. Свойства масляного дистиллята после одноступенчатой очистки.

| Показатели                            | Экстрагент      |                                |
|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
|                                       | фенол + 5% воды | (70% ТЭГ + 30% ε-КЛ) + 5% воды |
| Выход рафината, мас. %                | 61,0            | 86,8                           |
| Показатель преломления, $n_D^{50}$ :  |                 |                                |
| рафината                              | 1,4699          | 1,4800                         |
| экстракта                             | 1,5317          | 1,5859                         |
| Вязкость рафината, сСт                |                 |                                |
| при 50 °С                             | 17,31           | 20,57                          |
| при 70 °С                             | 9,64            | 10,85                          |
| Индекс вязкости после депарафинизации | 116             | 119                            |
| Селективность                         | 0,0618          | 0,1059                         |
| Растворяющая способность              | 1,0420          | 1,0715                         |

Примечание. Образец 2 при 50 °С, кратность растворитель:сырье = 20:1; \* – данный параметр – это среднее значение ИВ, определенного тремя способами: 1) расчет на ЭВМ по ГОСТ 25371-82; 2) расчет по номограмме Е. Г. Семенидо [6]; 3) расчет по номограмме Г. В. Виноградова [6]

пользовании экстрагента, содержащего 70 мас. % ТЭГ и 30 мас. % ε-КЛ, при этом кратность экстрагента к сырью, по-видимому, не должна превышать 2,5:1 (табл. 4).

Как видно из табл. 4, при использовании для очистки масляного дистиллята бинарного растворителя ТЭГ-ε-КЛ в сравнении с результатами очистки промышленным экстрагентом выход рафината возрастает более, чем на 20%, увеличивается показатель преломления экстракта и селективность. После депарафинизации рафинаты имеют более низкие значения ИВ, но по предлагаемому способу получается депарафинированный рафинат с более высоким индексом вязкости.

## Выводы

Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что при смешении гликолей с ε-капролактамом образуются бинарные жидкие системы, которые по комплексу физико-химических и экстракционных свойств не уступают промышленному экстрагенту фенолу и их можно использовать в реальных экстракционных процессах при очистке масляных фракций нефти.

## Обозначения

$V_p$  – выход рафината;  $r$  – коэффициент корреляции;  $SA$  – растворяющая способность растворителя;  $n_D^{50}$  – показатель преломления;  $\rho$  – плотность.

## Литература

1. Щербина Е. И., Тененбаум А. Э., Грушова Е. И. О связи между хроматографической полярностью и экстракционными свойствами растворителей // ЖФХ, 15 (1977), № 2, 194
2. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими: а. с. СССР № 789467, МКИ С07 с 7/10.
3. Щербина А. Э., Грушова Е. И., Кучук А. В. Термодинамические свойства двойных жидких систем состава гликоль-ε-капролактан // Труды БГТУ. Вып. 5. Химия и химическая технология (1997), 24–31
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. Москва: Химия (1996)
5. Горелов Ю. С., Биккулов А. З., Золотарев П. А., Богданов В. С. Математическое описание процесса очистки масляных дистиллятов смесью фенола с этанолом // Химия и технология топлив и масел (1969), № 11, 11–14
6. Гуревич И. А. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. Москва: Химия (1972), 52–56

Kuchuk A. V, Yusevich A. I., Grushova E. I.  
Purification of mineral oils with binar solvents.

A method of mineral oil purification based on use of triethyleneglycol + ε-caprolactam selective solvent has been proposed. Comparative analysis of the results of multistep mineral oil purification with the proposed and industrial solvents has been carried out.

Поступила в редакцию 02.06.99.

© А. В. Кучук, А. И. Юсевич, Е. И. Грушова, 2000.