

УДК 665.6

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Е.И. ГРУШОВА, д-р техн. наук, В.И. ЖОЛНЕРКЕВИЧ, А.И. ЮСЕВИЧ, канд. хим. наук, Ю.А. ГОРАЩУК

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

Рассмотрены технологические приёмы, позволяющие интенсифицировать процесс получения неканцерогенного ароматического технологического масла. Они включают СВЧ-облучение исходного сырья, его окисление с последующей экстракцией известным растворителем N-метилпирролидоном, содержащим 10% масс. этиленгликоля. Показано, что реализация комплексной технологии очистки сырья от токсичных и канцерогенных компонентов позволяет увеличить выход целевого продукта, снизить потери масляного сырья с побочным продуктом, а также повысить качество нефтепродуктов.

Ключевые слова: ароматическое технологическое масло, экстракция N-метилпирролидоном, интенсификация процесса селективной очистки.

Производство минеральных базовых масел представляет собой многостадийный процесс. Каждый этап этого процесса предназначен для удаления из масляного сырья нежелательных компонентов определённого типа: низкоиндексных компонентов (ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, смолисто-асфальтеновых веществ, гетеросодержащих соединений), твёрдых углеводородов, повышающих температуру застывания масел (парафиновые углеводороды нормального и слаборазветвлённого строения, нафтеновые углеводороды с длинными боковыми цепями) [1]. Безусловно, реализация такой технологии существенно сокращает выход базового масла. Поэтому в настоящее время всё чаще рассматривается возможность использования процессов, где в присутствии специальных металлсодержащих цеолитных катализаторов в среде водорода при повышенных температурах и давлении протекают реакции гидрокрекинга, изомеризации, гидрирования, гидродециклизации [1-3]. В результате снижается молекулярная масса парафиновых углеводородов, насыщаются ароматические и олефиновые структуры, раскрываются циклические соединения. Однако такой подход к переработке масляного сырья не позволяет получать ароматическое технологическое масло, которое как доступный и относительно дешёвый продукт широко используется в качестве масла-пластификатора или его компонента в составе рецептур для производства шинных резин или резино-технических изделий различного назначения [4, 5]. Для снижения потерь масляных компонентов в процессе очистки масляных фракций от нежелательных веществ, повышения качества целевых и побочных продуктов при реализации традиционной многоступенчатой технологии необходимо рационально осуществлять переработку сырья на каждом этапе масляного производства.

Объектом исследования в данной работе служил побочный продукт масляного производства — экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3 ($n_D^{50} = 1,5410$) фенолом, который может ис-

пользоваться в составе рецептур резиновых смесей в качестве пластификатора. Основным недостатком пластификаторов, получаемых на базе нефтяного сырья, является высокое содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), включающих более четырёх бензольных колец. Такие соединения обладают канцерогенностью и плохо совмещаются с каучуками в процессе смешения и эксплуатации [6-8]. Для удаления их из экстрактов также используют селективную очистку полярными растворителями (диметилсульфоксид [9], пропиленкарбонат [10], растворители смешанного типа [11, 12]).

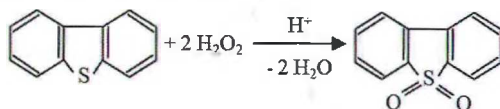
Цель данной работы — разработка доступных технологических приёмов, позволяющих интенсифицировать селективную очистку экстрактов от канцерогенных соединений. В качестве экстрагента использовали известный растворитель, состоящий из 90% масс. N-метилпирролидона (N-МП) и 10% масс. этиленгликоля (ЭГ).

Как известно [13-16], обработка нефтяного сырья коллоидной структуры СВЧ-облучением изменяет его структурную организацию, в результате чего снижается вязкость и создаются более благоприятные условия для массообмена. Поэтому перед экстракционной очисткой экстракта-пластификатора последний подвергали обработке СВЧ-излучением.

В настоящее время большое внимание практиков и исследователей привлекает технология окислительного обессеривания масляных фракций как более дешёвая, чем гидроочистка [17-19]. Основным достоинством такого процесса является возможность проводить его в более мягких условиях, т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении. Это значительно упрощает аппаратное оформление процесса, дорогой водород заменяется на более дешёвые окислители (кислород воздуха, пероксид водорода, озон и др.), и, следовательно, снижается стоимость его по сравнению с традиционными методами гидрообессеривания [19].

Согласно работе [19] наибольшее количество серы определяется в составе полиароматических, би- и

моноароматических углеводородов, т.е. — в маслах. При окислении сернистых соединений они превращаются в сульфоны по схеме



Экстракционное удаление сульфонов полярными растворителями проходит более эффективно, чем исходных соединений серы. При этом из очищаемого нефтяного сырья удаляется и часть ПАУ [18].

Кроме того, ПАУ в условиях окисления могут превращаться в соединения, содержащие гидроксильные, карбонильные, карбоксильные группы [20]

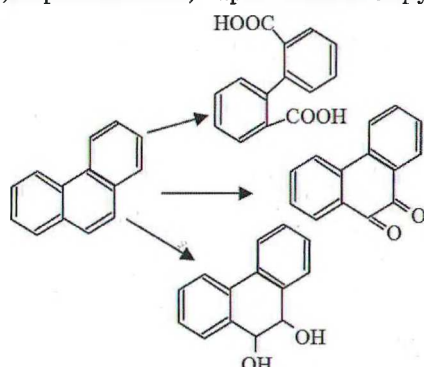


Таблица 1

Характеристика исходного сырья до и после СВЧ-обработки, окисления и совместного воздействия СВЧ-облучения и окисления

Показатель	Исходное сырьё	Способ обработки сырья		
		СВЧ	окисление	СВЧ + окисление
Показатель преломления n_D^{50}	1,5410	1,5415	1,5460	1,5420
Вязкость динамическая, мПа·с: при 40°C при 70°C	600	537,5	—	750
	115	101	—	110
Спектральные коэффициенты: $C_1 = D_{1600}/D_{1460}$ $C_2 = D_{860}/D_{1460}$ $C_3 = D_{860}/D_{1600}$ $C_4 = D_{1030}/D_{1460}$ $C_5 = D_{1700}/D_{1460}$	6,91	7,82	4,22	8,40
	6,89	4,84	4,10	7,79
	1,00	0,96	0,97	0,93
	7,54	5,40	3,55	6,23
	10,20	7,82	5,99	14,36

Таблица 2

Характеристика рафинатов, полученных при экстракционной очистке

Показатель	Из исходного сырья	Из сырья, обработанного способом		
		СВЧ	окисления	СВЧ + окисление
Выход, % масс.	57,75	58,5	68,23	64,50
Показатель преломления n_D^{50}	1,5200	1,5205	1,5307	1,5232
Вязкость динамическая, мПа·с: при 40° при 70°	268	263,3	310,7	305
	48	47	64,11	62,5
Спектральные коэффициенты: $C_1 = D_{1600}/D_{1460}$ $C_2 = D_{860}/D_{1460}$ $C_3 = D_{860}/D_{1600}$ $C_4 = D_{1030}/D_{1460}$ $C_5 = D_{1700}/D_{1460}$	6,75	4,06	3,86	3,04
	6,59	3,09	3,76	3,30
	0,98	0,76	0,97	0,92
	7,09	3,33	3,47	2,92
	8,59	4,07	4,75	3,04

Образующиеся кислородсодержащие соединения удаляются из нефтяного сырья методом экстракции.

Для повышения эффективности очистки ароматических экстрактов от серосодержащих соединений обработку их гидропероксидом водорода осуществляют в присутствии уксусной кислоты [21, 22]. Этот процесс сопровождается образованием соединений, которые можно удалять из сырья промывкой водой.

Представляло интерес исследование совместного влияния двух методов обработки нефтяного сырья на результаты экстракционной очистки ароматического экстракта от канцерогенных соединений.

Исходное сырьё, экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3, подвергали воздействию в течение трёх минут СВЧ-облучению мощностью 2,45 ГГц [23]. Далее сырьё обрабатывали гидропероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты при 60°C в течение 180 мин и промывали водой до показателя преломления промывных вод n_D^{20} 1,3333. Нефтяное сырьё сушили над цеолитом NaA и затем проводили экстракционную очистку растворителем N-МП + ЭГ согласно [24] при 50°C и кратности «растворитель:сырьё» 2:1.

Аналогично этим же растворителем очищали ароматический экстракт, не прошедший СВЧ-об-

работку и окисление пероксидом водорода. Для полученных продуктов определяли показатель преломления, вязкость и структурно-групповой состав (табл. 1, 2) методом ИК-спектроскопии [25-27].

Обработка экстракта СВЧ-лучами, окисление экстракта и совместное воздействие на экстракт позволяют увеличить выход очищенного экстракта (рафината) с 57,75 до 58,5-68,23% масс. При этом снижается содержание ароматических структур в рафинате в 1,7-2,2 раза, и практически аналогично изменяется коэффициент S_2 , характеризующий условное содержание полициклических структур. Уменьшается также доля полициклических ароматических структур в общем содержании ароматических структур с 0,98 до 0,92. И физическое, и химическое воздействие на исходное сырьё обеспечивают более благоприятные условия для удаления соединений серы.

Эффективность влияния предварительной подготовки сырья на экстракционную очистку от нежелательных компонентов подтверждает графический материал (рис. 1, 2).

Как видно, комплексная технология селективной очистки масляного дистиллята, включающая воздействие СВЧ-облучения, последующее окисление и далее очистку обработанного сырья селективным

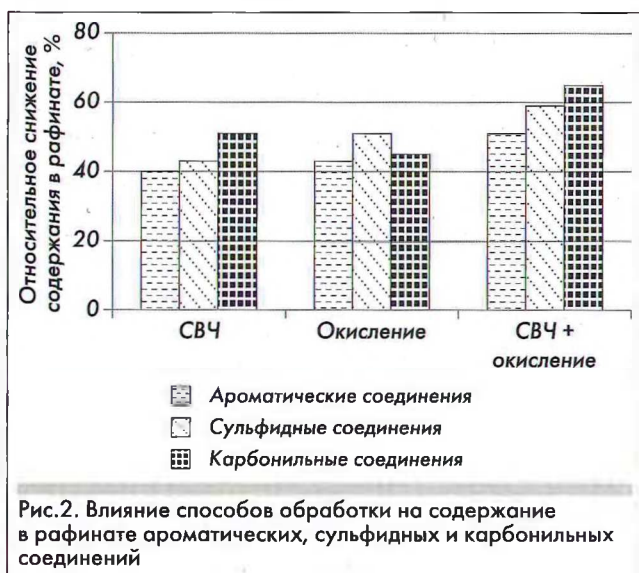
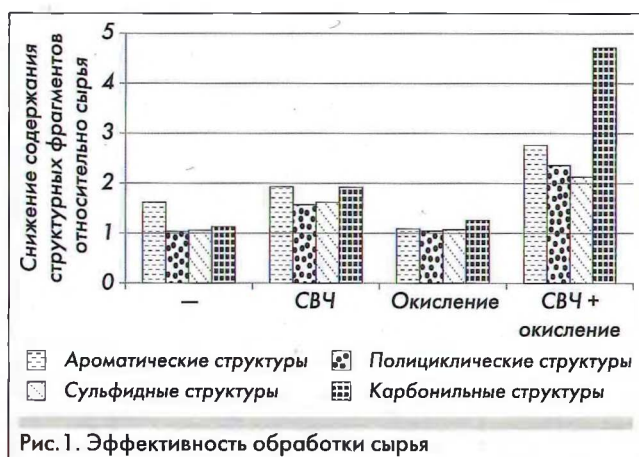
растворителем, обеспечивает удаление ароматических структур на 51% больше, а полизамещенных полициклических структур — на 54%. При этом на 59% снижается содержание в ароматическом масле сульфидов и на 65% — карбонильных соединений.

Комплексная технология, основанная на использовании СВЧ-облучения и окисления нефтяного сырья, содержащего канцерогенные компоненты, позволяет эффективнее проводить очистку методом жидкостной экстракции от токсичных и канцерогенных реагентов, практически позволяет исключить вредное воздействие на человека и окружающую среду нефтяного пластификатора для шинных резин и резино-технических изделий различного назначения.

Исследование выполнено в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорегуляторы», задание 4.3.2. «Разработка полифункциональных химических материалов на основе лесохимических продуктов и высокомолекулярных соединений нефти» (ГБ 21-123).

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2016. — № 1. — С. 3-8.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Часть 1. — М.: ЦНИИТЭнеfteхим, 2000. — 224 с.
3. Зуйков А.В., Чернышёва Е.А., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова И.Я. Особенности гидрирования полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2012. — № 5-6. — С. 23-27.
4. Охотина Н.А., Шарипов Э.Н., Ильязов М.Ф., Ефимов М.В. Проблемы загрязнения продукции резиновой промышленности полициклическими ароматическими углеводородами // Вестник казанского технологического университета. — 2013. — Т. 16, № 3. — С. 129-131.
5. Sobirzhonov Rakhmatzhon R.U., Abdunazarov A.A., Khamidov B.N. Production of the optimal version of the pilot batch of plasticizer oil in the conditions of the ferghana oil refinery // Theoretical and applied science. — 2020. — No 12 (92). — P. 318-321.
6. Антонов С.А., Тонконогов Б.П., Килякова А.Ю., Дорогошинская В.А. Технологии получения экологически безопасных масел-пластификаторов различных типов // Химия и технология топлив и масел. — 2020. — № 3 (619). — С. 35-45.
7. Шалашова А.А., Новосёлов А.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Разработка новых неканцерогенных масел-пластификаторов для шин и каучуков путём компаундирования ароматического и парафинового компонентов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2017. — № 4 (23). — С. 87-94. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-4-87-94>.
8. Заглядова С.В., Антонов С.А., Маслов И.А., Котова М.В., Рудяк К.Б., Лейметер Т.Д. Технологии производства экологически безопасных масел пластификаторов // Нефтехимия. — 2017. — Т.57, № 6. — С. 726-736. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060168>.



9. Шалашова А.А., Новосёлов А.С., Лазарев М.А., Семёничева Л.Л., Щепалов А.А. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для селективной очистки нефтяного остаточного экстракта от полициклических ароматических углеводородов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2017. — Т. 7, № 1 (20). — С. 154-160.
10. Шалашова А.А., Новосёлов А.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Некоторые параметры рафинатов и масел пластификаторов для автомобильных шин после очистки от канцерогенноопасных компонентов путём использования пропиленкарбоната как экстрагента исходных сырьевых смесей // Вестник технологического университета — 2017. — Т. 20, № 20. — С. 64-66.
11. Солиев А.С., Нуруллаева З.В. Характеристика N-метилпирролидона для процессов селективной очистки масляного сырья // Вопросы науки и образования. — 2017. — № 11. — С. 10-12.
12. Флисюк О.М., Константинов В.А., Лихачёв И.Г., Борисова Е.И. Экстракционная очистка масел-пластификаторов // Модернизация и инновационное развитие топливно-энергетического комплекса: материалы III междунаучно-практ. конф. (С.-Пб, 9 октября 2020 г.). — СПб.: НИЦ «МашиноСтроение», 2020. — С. 29-31.
13. Джандосова Ф.С., Забияк В.Г., Шаехов М.Ф., Цой А.Н., Цой Л.А. Использование СВЧ-излучения в процессе глубокой переработки нефти и нефтепродуктов на основе технологии радиационно-волнового крекинга // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — Т. 16, № 23. — С. 179-182.
14. H. Shang, Y. Yue, J. Zhang. Effect of microwave irradiation on the viscosity of crude oil; A view at the molecule level // Fuel Processing Technology. — 2018. — V. 170. — P. 44-52.
15. Motahared Mozafari, Zarrin Nasri. Operational conditions effects on Iranian heavy oil upgrading using microwave irradiation // J. of Petroleum Science and Engineering. — 2017. — V. 151. — P. 40-48.
16. Hamida Y. M., Ahmed M.A. El Naggat, Ebaa A. Elshamy, Amal S. F., Ahmad I.H. Microwave-assisted extraction for refining of petroleum wax distillate feedstock // J. of cleaner production. — 2019. — V. 228. — P. 1034-1047.
17. Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Шарипов А.Х. Двухстадийная очистка масляных фракций от сульфидов // Нефтехимия. — 2007. — Т. 47, № 2. — С. 143-146.
18. Шарипов А.Х., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Мухамедова Р.Р. Окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений // Нефтехимия. — 2008. — Т. 48, № 6. — С. 462-466.
19. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т. LII, № 4. — С. 32-40.
20. Siegmund B., Kurt M., Ewald S. Oxidation of phenanthrene by a Fungal Laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole and unsaturated lipids // Biochemical and Biophysical research communications. — 1998. — V. 244. — P. 233-238.
21. Lovik Y.A., KIrivtsov E.B., Golovko A.K. Characteristics of oxidative desulfurization of vacuum gas oil // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. — 2018. — V. 329. — P. 52-60.
22. Пат. RU 2243986. Способ очистки масляных фракций.
23. Грушова Е.И., Станько М.В., Хатько И.Н. Влияние тяжёлой смолы пиролиза на процесс окисления нефтяного гудрона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. — 2021. — № 1 (241). — С. 57-62.
24. Грушова Е.И., Жолнеркевич В.И. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для очистки ароматических масел от полициклических ароматических углеводородов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. — 2021. — № 2 (247). — С. 133-136.
25. Грушова Е.И., Юсевич А.И., Шрубок А.О., Куис О.В. Химия и технология переработки нефти и газа: учеб.-метод. пособие для студентов. — Минск: БГТУ, 2020. — 293 с.
26. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. — А.: Недра, 1971. — 40 с.
27. Жолнеркевич В.И., Грушова Е.И. Использование метода ИК-спектроскопии при анализе эффективности селективной очистки масляных экстрактов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2021. — Т. 11, № 4. — С. 673-680. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-673-680>.

Grushova E.I., Zholnerkevich V.I., Yusevich A.I., Haraschuk Yu.A.

Belarusian State Technological University COMPLEX TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF AROMATIC PROCESS OILS

Technological techniques allowing to intensify the process of obtaining non-carcinogenic aromatic process oil are considered. They include microwave irradiation of the feedstock, its oxidation followed by extraction with a known solvent N-methylpyrrolidone containing 10 wt. % ethylene glycol. It is shown that the implementation of a comprehensive technology for cleaning raw materials from toxic and carcinogenic components allows to increase the yield of the target product, reduce the loss of oil raw materials with a by-product, as well as improve the quality of petroleum products.

Key words: aromatic process oil, extraction with N-methylpyrrolidone, intensification of the selective purification process.