

Присадка на основе высших алкилакрилатов и N-(дибутиламинометил)метакриламида для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций

Additive based on higher alkyl acrylates and N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide to improve the dewaxing efficiency of oil fractions

И.Р. АРИФУЛЛИН¹, Д.М. КАМОРИН^{1,2}, О.А. КАЗАНЦЕВ¹, М.В. САВИНОВА¹, А.А. МОЙКИН³

I.R. ARIFULLIN¹, D.M. KAMORIN^{1,2}, O.A. KAZANTSEV¹, M.V. SAVINOVA¹, A.A. MOIKIN³

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³ ООО НПП «Квалитет», Москва, Россия

¹ Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

² N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

³ NPP Qualitet LLC, Moscow, Russia

kazantsev@dpgntu.ru

Показано, что введение звеньев азотсодержащего мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида в состав полимеров высших алкилакрилатов повышает их эффективность в процессе низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов различного состава

Ключевые слова: N-(дибутиламинометил)метакриламид, полиалкил(мет)акрилаты, добавки, масляные фракции, растворная низкотемпературная депарафинизация, скорость фильтрования, выход депарафинированного масла

It is shown that the introduction of nitrogen-containing monomer units, N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide, into the composition of polymers of higher alkyl acrylates increases their efficiency in the process of low-temperature solution dewaxing of oil raffinates of various compositions.

Keywords: N-(dialkylaminomethyl)methacrylamide, polyalkyl(meth)acrylates, additives, oil fractions, low-temperature solution dewaxing, filtration rate, yield of dewaxed oil

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-25-27

Введение

Процесс депарафинизации масляных рафинатов направлен на получение масел с низкой температурой застывания за счет удаления из них высокоплавких парафиновых углеводородов [1, 2]. Широкое применение при производстве товарных масел получила низкотемпературная экстрактивная депарафинизация, которая осуществляется в смешанных растворителях (как правило, кетон-толуол) при низких температурах (от минус 10 до минус 65°C) [2]. Известно, что проведение депарафинизации в присутствии полимерных присадок позволяет улучшать основные технологические параметры данного процесса – выход депарафинированного масла, скорость фильтрования и содержание остаточного масла в парафине (гаче) [3, 4]. Часто такие добавки называют модификаторами структуры кристаллов парафинов, поскольку они выступают в качестве центров кристаллизации, сокращаясь с молекулами *n*-парафинов [5, 6].

Наиболее широкое применение в качестве присадок для депарафинизации масляных рафинатов получили высшие полиалкил(мет)акрилаты с длиной алкильных групп C₁₆ и выше [4, 7, 8]. В недавних работах [7, 9] показано, что введение в состав полимеров азотсодержащих звеньев (2-(диметиламино)этилметакрилата, N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида) позволяет дополнительно повысить их эффективность при низкотемпературной растворной депарафинизации.

Целью данной работы было исследование влияния введения звеньев нового азотсодержащего мономера (N-(дибутиламинометил)метакриламида) в состав полимеров высших алкилакрилатов на их эффективность в качестве присадок для процесса депарафинизации масляных рафинатов различного состава и вязкости.

Экспериментальная часть

В работе применялся N-(дибутиламинометил)метакриламид (ДБАММА), синтезированный с выходом 96% по реакции Манниха

взаимодействием формальдегида (формалин технический, 37%-ный водный раствор), ди-*n*-бутиламина (Sigma-Aldrich) и метакриламида (Sigma-Aldrich) по методике [10]. Высшие алкилакрилаты с алкильными группами C_{16–20} (АА C_{16–20}) были синтезированы этерификацией акриловой кислоты высшими жирными спиртами марки Nafol 1620 (фирма Sasol). Начальный избыток акриловой кислоты по отношению к ВЖС составлял 3% (масс.). В качестве катализатора применялась *n*-толуолсульфокислота (*n*-ТСК) в количестве 1% (масс.), для предотвращения реакции полимеризации – гидрохинон (0,2% масс.). Этерификацию проводили при температуре 120–130°C в присутствии 30% (масс.) толуола. Образующаяся в ходе синтеза вода отгонялась из реакционной смеси в виде азеотропа с толуолом. Конверсию мономеров определяли с помощью метода газовой хроматографии (ГЖХ) на приборе «Хромос ГХ-1000», оснащенный колонкой VB-1701 длиной 30 м, диаметром 0,32 мм. Далее проводили нейтрализацию толуольного раствора алкилакрилата (эфиризата). Нейтрализацию проводили при температуре 40–60°C с помощью 5–7%-ного водного раствора NaOH при постоянном перемешивании реакционной массы. Отделенный от водного слоя эфиризат, представляющий собой смесь алкилакрилатов, использовали для получения присадок. Сополимеризацию проводили в среде толуола при температуре 70–90°C в присутствии 0,5% мол. АИБН. Общая начальная концентрация мономеров в растворе составляла 50% масс., количество ДБАММА варьировалось в диапазоне 8–29% мол. Перед проведением полимеризации реакционную смесь продували азотом в течение 30 минут. Инициатор загружался в виде толуольного раствора тремя порциями с интервалом в 1 ч. Продолжительность процесса составляла 4–6 ч. Конверсия мономеров, определенная методами газовой и жидкостной хроматографии, при синтезе присадок составляла не менее 95%. По расходу сомономеров рассчитывался состав полученных полимеров. Молекулярно-массовые характеристики

синтезированных полимеров определялись методом гелепроникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301» с рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя последовательными эксклюзионными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от $5 \cdot 10^3$ до 106), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистирольным стандартам. Для сравнительных испытаний, кроме синтезированных образцов сополимеров, использовалась поли(мет)акрилатная присадка Viscoplex 9-303 (производства компании Evonik), которая широко применяется за рубежом для интенсификации процесса депарафинизации масляных фракций.

Тестовые испытания эффективности полимерных присадок проводились на масляных рафинатах различного состава и вязкости. Состав масляных рафинатов определяли на хроматографе «ГРАДИЕНТ-М». Кинематические вязкости рафинатов определяли в стеклянных вискозиметрах «ВПЖ-2» по ГОСТ 33-2016. Обозначения и показатели использованных рафинатов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначения и показатели рафинатов, использованных для проведения испытаний.

Масляный рафинат	Показатели исходного масла					
	v_{40} , мм ² /с	v_{100} , мм ² /с	nП*, %	ΣАУ**, %	ТА***, %	Смолы****, %
МР-I	24,61	4,82	86,9	12,7	2,5	0,4
МР-II	–	7,94	85,5	9,3	3,3	0,5
МР-III	–	23,89	59,1	38,7	9,5	2,2

* Содержание нормальных парафинов.

** Содержание суммы ароматических углеводородов.

*** Содержание тяжелых ароматических углеводородов.

**** Асфальтены отсутствовали во всех рафинах.

Оценку эффективности присадок для депарафинизации масляных рафинатов проводили на лабораторной установке, состоящей из металлической воронки, фильтрующего элемента и рубашки для термостатирования при заданной температуре, поддерживаемой за счет циркуляции хладагента. Фильтрующий элемент представлял собой металлическую сетку, на которую укладывалась фильтровальная бумага.

Смесь масляной фракции (50 г) и растворителя (200 г, смесь метилэтилкетона и толуола в массовом соотношении 1:1) нагревали до температуры 70°C при перемешивании, затем раствор переливали в воронку, охлажденную до плюс 10°C, и охлаждали до температуры кристаллизации (минус 20°C) со скоростью 2–3°C/мин при постоянном перемешивании. После термостатирования при данной температуре в течение 30 минут полученную суспензию фильтровали под вакуумом (0,6–0,7 кгс/см²). Для характеристики скорости фильтрации замеряли время накопления 100 мл фильтрата (τ_f , с). Из полученного фильтрата удаляли растворитель с помощью роторно-пленочного испарителя, оставшееся депарафинизованное масло, а также выделенный при фильтрации парафиновый осадок (гач) анализировали.

Выход депарафинизованного масла рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{m_{\text{деп}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{деп}}$ – масса депарафинизованного масла, г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного масла, г.

Анализ полученного парафинового гача проводился после его сушки при температуре 50–70°C в вакууме до постоянного веса. Содержание масла в гаче определяли, растворяя его при нагревании в метилэтилкетоне (15 мл на 1 г гача), с последующей кристаллизацией при температуре минус 32°C. Содержание остаточного масла в гаче (M_r , % масс.) вычисляли по формуле:

$$M_r = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \quad (2)$$

где m_1 – масса полученного масла, г; m – масса исходного гача, г.

Для определения температуры застывания нефтяных масел использовался прибор «Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) SX-800».

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены обозначения, составы и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов сополимеров высших алкилакрилатов, содержащих различное количество звеньев ДБАММА (от 8 до 29%), а на рис. 1 – их структурная формула.

Таблица 2. Обозначения и характеристики синтезированных присадок.

Обозначение	Состав присадки	Mw	Mn
П-I	АА С16-20 – ДБАММА (71:29 мол.)	30550	14800
П-II	АА С16-20 – ДБАММА (85:15 мол.)	31500	14200
П-III	АА С16-20 – ДБАММА (92:8 мол.)	44100	18100

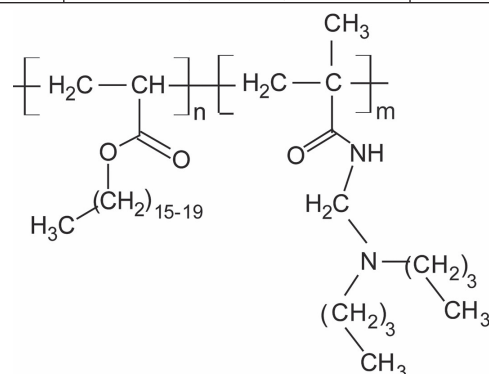


Рис. 1. Структурная формула сополимера АА-ДБАММА.

Влияние введения добавок на депарафинизацию масляных фракций оценивалось с использованием следующих наиболее важных критериев:

- скорость процесса фильтрации полученной при охлаждении суспензии;
- выход депарафинизованного масла;
- остаточное содержание масла в парафине (M_r).

Оценку эффективности синтезированных присадок проводили на трех видах масляных рафинатов с различным составом. На рис. 2 приведены примеры ГЖХ-хроматограмм и фракционный состав n-парафинов.

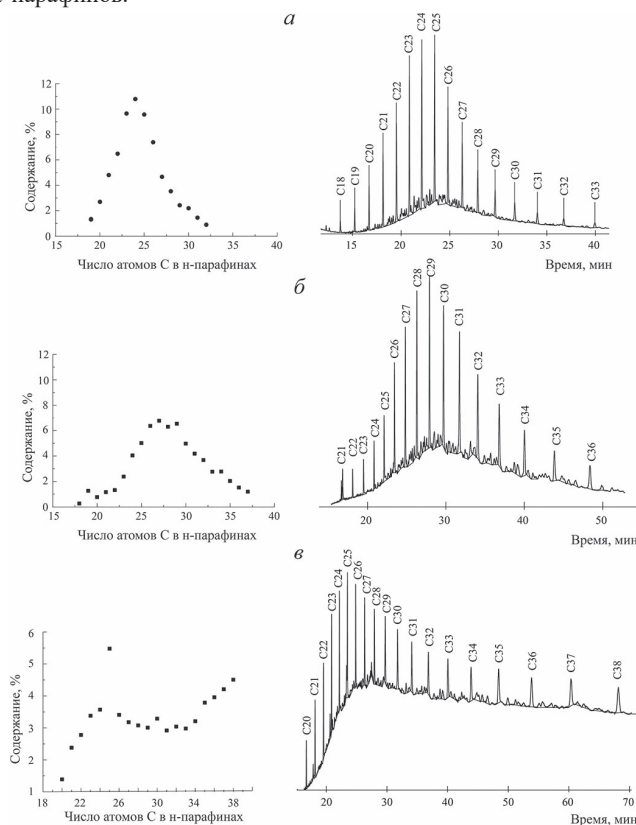


Рис. 2. ГЖХ-хроматограммы рафинатов МР-I (а), МР-II (б), МР-III (в) (слева) и фракционный состав n-парафинов этих рафинатов (справа).

На первом этапе оценивалось влияние концентрации присадок на показатели процесса депарафинизации масляных рафинатов. На рис. 3 представлены зависимости, полученные для средневязкого рафината МР-I.

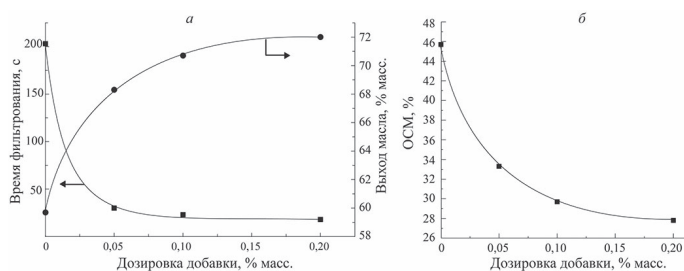


Рис. 3. Влияние концентрации присадки П-I на выход депарафинированного масла и время фильтрации (а), на содержание остаточного масла в парафине (б).

Из данных, представленных на рисунке, следует, что наибольший эффект достигается при концентрации добавки 0,2% масс. Аналогичный характер зависимостей наблюдался для вязкого (МР-II) и остаточного (МР-III) рафинатов. Поэтому дальнейшие испытания проводились при данной концентрации.

В таблице 3 приведены результаты сравнительных испытаний добавки П-I, содержащей 29% мол. звеньев ДБАММА, и промышленной присадки Viscoplex 9-303.

Таблица 3. Влияние присадок на основные показатели процесса депарафинизации масляных рафинатов различного состава.

Рафинат	Присадка	τ_f , с	Выход масла, %	M_p , %	T_z , °C
МР-I	П-I	18	72,0	27,8	-12
	Viscoplex 9-303	37	62,8	41,1	-11
МР-II	—	180	58,9	49,7	-10
	П-I	65	65,8	34,3	-11
	Viscoplex 9-303	73	66,6	31,7	-10
МР-III	—	275	56,9	3,4	-18
	П-I	345	61,3	1,9	—
	Viscoplex 9-303	352	59,6	2,5	-17

Как видно из данных, введение присадок значительно повышает выход депарафинированных масел, снижает остаточное содержание масла в парафине и время фильтрации гача. Повышение эффективности депарафинизации в присутствии присадок можно объяснить их влиянием на структуру растущих кристаллов парафинов. Установлено [4], что в присутствии полимерных добавок форма кристаллов становится более правильной и однородной. Молекулы присадки, имеющие длинные *n*-алкановые фрагменты, участвуют в росте кристаллов и выступают в роли модификаторов их структуры. Уменьшение пористости парафинового гача в присутствии присадок приводит к снижению удельного сопротивления при фильтрации и, как правило, к повышению ее скорости. Также, из-за правильной формы, кристаллы, образованные в присутствии полимерных добавок, менее склонны к образованию больших агломераций, что способствует более легкой отдаче масла лепешкой гача.

Стоит отметить, что синтезированная добавка с аминоксидными звеньями значительно превосходит по эффективности полиалкил-(мет)акрилатную добавку Viscoplex 9-303 при использовании в средневязком рафинате МР-I. При этом сравнительные эксперименты показали, что при снижении концентрации присадки П-I до 0,1% масс., несмотря на незначительное ухудшение показателей процесса ($BM = 70,7\%$, $\tau_f = 23$ с, $ОСМ = 29,7\%$), она остается более эффективной по сравнению с промышленным образцом.

При депарафинизации более тяжелых масляных рафинатов показатели в присутствии всех исследуемых присадок несколько снижаются. Вероятно, это связано с сильным повышением вязкости растворов и затруднением передвижения *n*-парафинов к образовавшимся центрам кристаллизации.

Для оптимизации состава вводимой присадки была проведена оценка влияния количества аминоксидных звеньев в сополимере.

Установлено, что изменение содержания звеньев ДБАММА в интервале от 8 до 29% не оказывало существенного влияния на технологические параметры процесса депарафинизации масляного рафината МР-I. В таблице 3 представлены результаты проведенных испытаний.

Таблица 3. Влияние содержания звеньев ДБАММА на депарафинизацию МР-I.

Присадка	Концентрация присадки, %	τ_f , с	Выход масла, %	M_p , %	T_z , °C
Без присадки	—	203	59,7	45,7	-12
П-I	0,2	18	72,0	27,8	-12
П-II	0,2	18	72,2	27,6	-11
П-III	0,2	20	71,5	28,5	-13

Таким образом, полученные данные показали, что сополимеры АА С16-20 и N-(дибутиламинометил)метакриламида, содержащие 8–29% мол. аминных звеньев, являются эффективными присадками при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов различного состава.

Благодарности

Исследования проведены в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

Литература

- Крейн, С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел / С.Э. Крейн, Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
- Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
- Манапов, Р.С. Оценка эффективности модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов / Р.С. Манапов, П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. – №1.
- Арифиллин, И.Р. Полиалкил(мет)акрилатная присадка Д-310 для повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций / И.Р. Арифиллин, А.А. Мойкин, О.А. Казанцев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – №8. – С. 40–44.
- Zhang, H. Effect of comb-type copolymer on crystallization of paraffin from waxy oils and methyl ethyl ketone (MEK) - toluene dewaxing / H. Zhang, R. Zou, X. Chen et al. // Pet. Sci. Technol. – 2019. – Vol. 37, N 11. – P. 1323–1330.
- Кулиев, Р.Ш. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации / Р.Ш. Кулиев, И.К. Велиев, Кулиева С.Р. // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – №6. – С.11–13.
- Antonov, S.A. Use of Modifying Additives in Solvent Dewaxing / S.A. Antonov, R.V. Bartko, A.I. Matveeva et al. // Chem. Tech. Fuels Oils. – 2020. – Vol. 56. – P. 535–549.
- Тертерян, Р.А. Полимерные добавки для депарафинизации масел / Р.А. Тертерян, Ш.К. Богданов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 2. – С. 42–44.
- Сивохин, А.П. Аминосодержащие полиалкилакрилатные присадки для повышения эффективности депарафинизации масляных фракций / А.П. Сивохин, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, И.Р. Арифиллин и др. // Пластические массы. – 2015. – №11–12. – С. 24–27.
- Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(dibutylamino-methyl)methacrylamide by Mannich reaction under mild conditions with high yield / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova et al. // Reaction Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 5, N 9. – P. 1791–1797.