

УДК 665.658.2

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ БАЗОВЫХ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССАХ СОЛЬВЕНТНОЙ ОЧИСТКИ И ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ

© 2016 г. Н. Н. Томина^{1,*}, С. А. Антонов², Н. М. Максимов¹, А. А. Пимерзин¹,
А. А. Роганов¹, М. В. Бабинцева³, И. И. Занозина³

¹Самарский государственный технический университет, Самара,

²ООО “Объединенный центр исследований и разработок”, Москва,

³ПАО “Средневожжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке”, г. Новокуйбышевск

*E-mail: tominann@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.

Изучен структурно-групповой состав и свойства образцов базовых масел, полученных по сольвентной технологии и с применением процесса гидрооблагораживания рафината селективной очистки. Образец 1 получен селективной очисткой с последующей депарафинизацией, образцы 2 и 3 были получены по схеме, включающей селективную очистку и гидрооблагораживание рафината в присутствии NiMoW/ZnO–Al₂O₃ катализатора с последующей депарафинизацией. Гидрооблагораживание рафината в присутствии модифицированного NiMoW/ZnO–Al₂O₃ катализатора позволяет проводить процесс в мягких условиях – 5.0 МПа.

Ключевые слова: масляный дистиллят, структурно-групповой состав, депарафинизация, гидрооблагораживание рафината, парафино-нафтеновые углеводороды.

DOI: 10.7868/S0028242116060198

На большинстве отечественных заводов масляного направления, построенных 30–50 лет назад [1], сохранились экстракционные технологии получения масел – деасфальтизация, селективная очистка и сольвентная депарафинизация [2], поэтому структурно-групповой состав масел, в первую очередь, зависит от структурно-группового состава перерабатываемого сырья. В то же время на заводах ряда нефтяных компаний есть установки гидроочистки, позволяющие проводить гидрооблагораживание сырья при давлении до 5.0 МПа [1]. Применение высокоактивных катализаторов, подбор технологических параметров и оптимальное сочетание процессов, позволит получать базовые масла, отвечающие требованиям API.

Как правило, на отечественные заводы топливно-масляного профиля на переработку поступают сернистые и высокосернистые нефтесмеси Урало-Волжского нефтеносного района и Западной Сибири [3–5]. Наряду со снижением потенциального содержания масел в смеси западно-сибирских нефтей наблюдается также снижение индекса вязкости (ИВ) этих масел. Переработка смеси сернистых нефтей затруднена не только из-за высокого содержания серы и снижения потенциального содержания базовых масел, но и из-за

необходимости выработки высокоиндексных масел по нормативным требованиям API.

Классификация API [6] устанавливает пять групп базовых масел в зависимости от их индекса вязкости, содержания насыщенных соединений и серы в связи с существующими процессами производства (селективная очистка, гидрооблагораживание масляного сырья, каталитическая гидропереработка в жестких условиях, органический синтез). Базовые масла I группы получают в России и за рубежом по традиционной технологии с селективной очисткой, деасфальтизацией растворителями (пропан, фурфурол, фенол, N-метилпирролидон) и депарафинизацией рафинатов в растворе метилэтилкетона и толуола. Содержание серы составляет 0.5–0.8 мас. % в дистиллятных в маслах, 0.8–1.2 мас. % в остаточных. Содержание насыщенных углеводородов составляет 55–70 мас. %, индекс вязкости – 85–95 [7, 8]. Базовые масла II и III групп должны содержать менее 0.03 мас. % серы, 90 и/или более мас. % насыщенных соединений. Для II группы масел индекс вязкости должен находиться в пределах от 80 до 120, а для III группы быть более 120 пунктов [4].

Целью данной работы являлось изучение структурно-группового состава и свойств базовых масел, полученных в лабораторных условиях

имитированием традиционной сольвентной технологии и по схеме с применением гидроочистки рафината с последующей депарафинизацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения базовых масел использовали средневязкий масляный дистиллят (фр. 360–450°C), который подвергали селективной очистке N-метилпирролидоном в стеклянном экстракторе методом периодической экстракции с псевдопротивотоком в три ступени. Этим методом создаются условия, близкие к условиям непрерывного процесса в противоточной экстракционной колонне [9]. Температура экстракции первой, второй и третьей ступеней соответствовала температурам верха, середины и низа экстракционной колонны. Соотношение сырья к растворителю составляло 1 : 1.2 (мас.). Из рафинатного раствора отгоняли растворитель под вакуумом.

Депарафинизацию рафината проводила на лабораторной установке периодического действия [10]. Рафинат смешивали с растворителем (метилэтилкетон (МЭК) : толуол = 1 : 1 (об.)) в соотношении 1 : 3 (мас.) (в т. ч. на холодную промывку 1 : 0.5 (мас.) в плоскодонной конической колбе с обратным холодильником и подвергали термической обработке при 55 °С. Затем колба в металлическом сосуде охлаждалась со скоростью 1°С/мин до температуры минус 25°С. Охлажденная суспензия твердых углеводородов фильтровалась под вакуумом с получением гача и раствора депарафинированного масла. Отгонку растворителя из раствора депарафинированного масла проводили под вакуумом. Сочетанием процессов селективной очистки и депарафинизации был получен образец 1.

Образцы 2 и 3 были получены по схеме, включающей гидрооблагораживание рафината с последующей депарафинизацией. Гидрооблагораживание рафината проводили в присутствии NiMoW/ZnO-Al₂O₃ катализатора [11, 12] на лабораторной проточной установке. В реактор загружали 35 см³ предварительно сульфидированного катализатора. Процесс проводили под давлением водорода 5.0 МПа, при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, кратности циркуляции водорода 800 нм³/м³ при температурах 360 и 380°С (образец 2 и 3 соответственно). Гидрогенизат подвергали стабилизации с выделением масляной фракции, выкипающей в пределах выкипания рафината. Депарафинизацию гидроочищенного рафината проводили в тех же условиях, что и для рафината селективной очистки.

Для полученных образцов базовых масел определяли плотность, вязкость, индекс вязкости, показатель преломления, температуру застывания и

цвет по стандартным методикам [13]. Определение содержания общей серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Структурно-групповой состав определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле марки АСК по методике СвНИИ НП [14]. Углеводороды подразделяли по показателю преломления на группы: парафино-нафтеновые углеводороды ($n_D^{20} < 1.4900$); легкие ($n_D^{20} = 1.4900–1.5100$), средние ($n_D^{20} = 1.5100–1.5300$), тяжелые ($n_D^{20} > 1.5300$) ароматические углеводороды; смолистые соединения. Определение полициклических ароматических углеводородов проводилось УФ-спектрометрически на приборе Shimadzu UV-1700 по [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика и структурно-групповой состав базовых депарафинированных масел, представлены в таблице.

Образец 1 содержит 75.9 мас. % парафино-нафтеновых углеводородов и 23.7 мас. % ароматических углеводородов. На долю нежелательных полициклических ароматических приходится более 90% (средние и тяжелые ароматические углеводороды, содержащихся в базовом масле. Высокое содержание средних, тяжелых ароматических углеводородов и смолистых соединений согласуется со значением цвета – 1.5 ед. ЦНТ и показателя преломления при 50°С.

Образец 2 характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов – 91.4 мас. % и содержит 8.4 мас. % ароматических углеводородов. Содержание нежелательных средних и тяжелых ароматических углеводородов меньше в 3–4 раза чем в образце 1, что согласуется с более низким значением показателя преломления и цвета.

В образце 3 содержание ароматических углеводородов несколько больше, чем в образце 2, при этом наблюдается менее благоприятное распределение ароматических углеводородов – больше тяжелых и средних, и меньше легких. Это объясняется более высокой температурой гидроочистки при наработке образца 3, что не способствует протеканию реакций гидрирования. Применение гидроочистки рафината позволяет достичь требований к маслам II группы по АРІ по содержанию предельных углеводородов.

Данные УФ-спектрального анализа подтвердили более высокую степень гидрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при 360°С, чем при 380°С (2.20 мас. % в образце 2 и 2.49 мас. % в образце 3). У образцов, полученных с применением гидроочистки рафина-

Характеристика депарафинированных масел

Наименование показателя	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Масла II группы по API
Плотность при 20°C, г/см ³	0.876	0.868	0.866	
Вязкость при 100°C, мм ² /с	4.43	4.31	4.26	
Показатель преломления при 50°C	1.4704	1.4653	1.4650	
Содержание серы, мас. %	0.941	0.024	0.020	≤0.03
Индекс вязкости	94	88	91	80–120
Структурно-групповой состав, мас. %				
парафино-нафтеновые	75.9	91.4	91.2	≥90
ароматические	23.7	8.4	8.6	
– легкие	2.5	2.8	2.5	
– средние	10.8	2.3	2.5	
– тяжелые	10.4	3.3	3.6	
смолистые соединения	0.4	0.2	0.2	
Содержание ароматических углеводородов по данным УФ-спектрального анализа, мас. %	3.10	2.20	2.49	
– нафталиновые	2.16	1.91	2.05	
– фенантроновые	0.57	0.29	0.33	
– хризеновые	0.22	0	0.11	
– пиреновые	0	0	0	
– сумма 1,2-бензантраценовых и 3,4-бензфенантроновых	0.15	0	0	
Цвет, ед. ЦНТ	1.5	0.5	0.5	
Температура застывания, °C	–16	–15	–16	

та, плотность, вязкость и показатель преломления при 50°C несколько ниже, что объясняется различиями структурно-группового состава – содержание парафино-нафтенных углеводородов в образце 1 составляет 75.9 мас. % (91.4 и 91.2 мас. % в образцах 2 и 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что образец 1 характеризуется несколько большим индексом вязкости по сравнению с образцами 2 и 3. Это можно объяснить тем, что в результате гидрирования ПАУ в процессе гидроочистки образуется дополнительное количество твердых углеводородов, которые одновременно являются высокоиндексными, и которые были удалены в процессе депарафинизации. Легкие и средние ароматические углеводороды (моно- и бициклические арены с длинными боковыми парафиновыми заместителями) обладают достаточно высоким индексом вязкости, не удаляются при селективной очистке, и при этом не относятся к твердым углеводородам.

Таким образом, проведено изучение структурно-группового состава и физико-химических свойств трех образцов базовых масел. Базовые масла, полученные по схеме с применением процесса гидрооблагораживания рафината, удовлетворяют требованиям II группы по классификации API. Гидрооблагораживание рафината в присутствии модифицированного NiMoW/ZnO–Al₂O₃ катализатора позволяет проводить процесс в мягких условиях – 5.0 МПа.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57714X0140) в организации-исполнителе ФГБОУ ВО “Самарский государственный технический университет” и организациях-соисполнителях: ООО “Системы для микроскопии и

анализа” (договор №221/14-П от 08.12.2014), ООО “МАУРИС” (договор № 4 от 08.12.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цаплина М.Е.* Всегда в движении: развитие производства масел в ОАО “Лукойл” // Мир нефтепродуктов. 2012. № 3. С. 3.
2. *Плешакова Н.А., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Соколова О.Н.* Включение гидрокаталитических процессов в схему производства масел ООО “НЗМП” // Научно-технический вестник ОАО “НК “Роснефть”. 2009. № 1. 62 с.
3. *Шабалина Т.Н., Каминский С.Э.* Гидрокаталитические процессы в производстве масел. Самара: СамГТУ, 2003. 56 с.
4. Новейшие достижения мировой и приоритеты российской нефтепереработки и нефтехимии в технологии производства высокоиндексных бессернистых базовых масел II–V групп по нормативам классификации API. Информационно-аналитический материал. М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 116 с.
5. Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем. Материалы VI международной научно-технической конференции под ред. Глаголевой О.Ф. и Чернышевой Е.А. М.: Техника, 2011. 192 с.
6. *Lynch T.R.* Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. 369 p.
7. *Цветков О.Н., Школьников В.М.* // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2008. № 3. С. 12.
8. *Плешакова Н.А., Шабалина Т.Н., Тыщенко В.А., Шейкина Н.А., Каляпина Ю.Т., Бадыштова К.М.* Включение процесса гидрооблагораживания рафинатов в схему производства масел // Сборник научных трудов ОАО “СвНИИ НП”. 2008. 175 с.
9. *Смидович Е.В., Лукашевич И.П., Глаголева О.Ф.* Практикум по технологии переработки нефти. Под ред. Смидович Е.В. М.: Химия, 1978. 288 с.
10. Сборник лабораторных работ по технологии производства смазочных материалов и твердых углеводородов: метод. указ. / сост. Сочевко Т.И., Немец В.Л., Макаров А.Д. Под ред. Фукса И.Г. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 68 с.
11. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Антонов С.А., Максимов Н.М., Дряглин Ю.Ю.* Катализатор гидроочистки масляных фракций и рафинатов селективной очистки и способ его приготовления. № RU 2497585, опубликовано: 10.11.2013 Бюл. № 31. 7 с.
12. *Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Самсонов М.В., Пимерзин А.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 434 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6].
13. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие. Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
14. *Дискина Д.Е., Шабалина Т.Н., Занозина И.И. и др.* Хроматографические и термоаналитические исследования масел и рабочих жидкостей. Самара: ОФОРТ, 2011. 160 с.