Е. А. Ангели (магистрант), А. Р. Ханов (магистрант),
Ш. Т. Азнабаев (к.т.н., доц.), Р. Р. Фасхутдинов (к.т.н., доц.)

УЛУЧШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ РАФИНАТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2428931, e-mail: katy.angel0803@mail.ru

E. A. Angeli, A. R. Khanov, Sh. T. Aznabaev, R. R. Faskhutdinov

IMPROVEMENT OF LOW TEMPERATURE PROPERTIES OF RAFFINATES WITH THE AIM OF OBTAINING INDUSTRIAL OILS

Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2428931, e-mail: katy.angel0803@mail.ru

По мере развития промышленности и транспортных средств непрерывно повышаются требования к качеству нефтяных масел. Это связано, в первую очередь, с повышением механических, температурных нагрузок в агрегатах современных механизмов и увеличением сроков замены масел. В статье предложена технология получения базовой основы промышленных масел из газового конденсата. Узкие промышленные масляные фракции получают вакуумной разгонкой газового конденсата, после чего их направляют на селективную очистку для удаления нежелательных компонентов. Завершающим этапом является депарафинизация рафинатов селективной очистки с получением базовых минеральных масел. Процесс депарафинизации проведен при различных кратностях растворителя с целью определения оптимального режима.

Ключевые слова: газовый конденсат; депарафинизация; кратность растворителя; масляные фракции; метилэтилкетон; минеральные масла; низкотемпературные свойства; парный растворитель; переработка высококипящих фракций; толуол.

Увеличение глубины переработки нефти и выпуск высококачественных нефтепродуктов, соответствующих современным экологическим требованиям, является одной из основных проблем, стоящих перед российской нефтеперерабатывающей промышленностью.

Техническое состояние нефтеперерабатывающих предприятий России не соответствует передовому мировому уровню. В тоже время строительство новых современных и реконст-

With the development of industry and vehicles the demands on the quality of petroleum oils continuously increase. First of all, this is due to an increase in mechanical, temperature loads in the units of modern mechanisms and an increase in the time of replacement of oils. In the article the technology of industrial oils production from the gas condensate is proposed. Narrow industrial oil fractions get by vacuum distillation of gas condensate, after which they are sent to selective treatment to remove unwanted components. The final stage is dewaxing of raffinates of selective treatment with the production of base mineral oils. The process of dewaxing is carried out at different ratio of solvent to raw material in order to determine the optimal regime.

Key words: gas condensate; dewaxing; dual solvent; low-temperature properties; methyl ethyl ketone; mineral oils; oil fraction; processing of high-boiling fractions; ratio of solvent; toluene.

рукция действующих установок по переработке нефти требует значительных инвестиций.

При поиске новых технологических решений для действующих производств необходимо учитывать значительное изменение качества нефтяного сырья, поступающего на переработку. Увеличение содержания сернистых соединений, высокая вязкость, снижение потенциала светлых фракций, а также удорожание добычи существенно ограничивают переработку нефтяного сырья на существующих мощностях¹. Одним из вариантов решения

Дата поступления 18.03.18

данной проблемы является увеличение доли газовых конденсатов в общем объеме переработки углеводородного сырья. По сравнению с нефтью газовый конденсат представляет собой более ценное сырье вследствие высокого содержания светлых фракций, выкипающих до 360 °С, и низким содержанием серы.

По итогам 2016 г. добыча газового конденсата в России выросла на 4.5% и достигла 34.2 млн т. Однако освоение большинства газоконденсатных месторождений характеризуется очень медленными темпами роста вследствие того, что отечественные нефтяные компании отдают предпочтение добыче нефти и газа².

Больше половины добытых газовых конденсатов перерабатываются совместно с нефтями на нефтеперерабатывающих заводах³. Этот фактор не позволяет применять их улучшенные физико-химические свойства ни для получения индивидуальных нефтепродуктов, ни для повышения технико-экономических показателей производства.

Глубина переработки газоконденсатов в России в среднем составляет 75–85 % по сумме отбора светлых продуктов. Ввиду высокого содержания в газовых конденсатах нормальных парафинов, на действующих установках первичной переработки получают бензиновые фракции с низким октановым числом и дизельные фракции с высокими температурами помутнения⁴. Остаток атмосферной перегонки в настоящее время преимущественно используется в качестве котельного топлива, однако он обладает высокой температурой застывания (кристаллизации) ввиду высокого содержания парафиновых углеводородов. Из-за высокой вязкости существенно усложняются хранение и транспортировка данного нефтепродукта.

Решение данной проблемы вызывает необходимость разработки вариантов квалифицированной переработки остатка атмосферной перегонки газоконденсатов.

Ввиду увеличения доли переработки высокосернистых и высокоароматизированных нефтей снижаются ресурсы для производства минеральных индустриальных масел, применяемых в

основном для смазки механизмов промышленного оборудования^{5, 6}. По этой причине требуется поиск альтернативных сырьевых ресурсов с высоким содержанием изо-парафино-нафтенных углеводородов – наилучших компонентов при производстве базовых минеральных масел, применяемых в основном для смазки механизмов промышленного оборудования^{7, 8}.

Одним из вариантов расширения сырьевой базы является вовлечение в производство масел газовых конденсатов⁹.

Для оценки возможности применения газового конденсата Западно-Сибирских месторождений в качестве сырья для получения индустриальных масел он был подвергнут вакуумной перегонке с выделением узких промышленных масляных фракций 350–420 °С, 420–500 °С и 500+ °С.

Для получения базовых минеральных масел эти фракции на первом этапе были подвергнуты процессу селективной очистки для улучшения химической стабильности и вязкостно-температурных характеристик.

Физико-химические свойства рафинатов, полученных при оптимальных режимах селективной очистки, приведены в табл. 1.

Температура застывания всех полученных рафинатов выше 35 °С, что свидетельствует о высокой концентрации высокоплавких, прежде всего парафиновых, углеводородов. Улучшения низкотемпературных свойств рафинатов можно добиться вводом депрессорных присадок, или путем проведения депарафинизации, или совмещением неглубокой депарафинизации с вводом присадок.

В настоящее время все методы получения низкозастывающих нефтепродуктов можно разделить на три группы:

- физические (депарафинизация методом кристаллизации в избирательном растворителе, адсорбционная депарафинизация, карбамидная депарафинизация, добавление депрессорных присадок);
- химические (изомеризация, селективный гидрокрекинг);
- микробиологические.

Таблица 1

Физико-химические свойства рафинатов селективной очистки

Показатель	Рафинат фракции 350–420 °С	Рафинат фракции 420–500 °С	Рафинат фракции 500+ °С
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	14.63	-	-
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	-	22.97	-
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	3.45	5.85	20.50
Индекс вязкости	112	114	-
Показатель преломления при 50 °С	1.4666	1.4734	-
Показатель преломления при 70 °С	-	-	1.4825
Температура застывания, °С	30	39	51
Содержание общей серы, % мас.	0.034	0.042	0.114

Карбамидная депарафинизация применяется только для получения дизельных топлив. Адсорбционную депарафинизацию применяют для получения низкозастывающих дизельных топлив и жидких парафинов.

При производстве минеральных масел главным образом применяется депарафинизация методом кристаллизации в растворах избирательных растворителей. Этот метод является наиболее универсальным, так как позволяет выделить твердые углеводороды по температуре их растворения, независимо от структуры молекул ¹⁰.

В процессах депарафинизации, осуществляемых при охлаждении и кристаллизации твердых углеводородов из растворов в избирательных растворителях, основную роль играет плохая растворимость в них углеводородов с высокой температурой плавления. Выделение этих углеводородов из растворов в неполярных и полярных растворителях носит разный характер. В неполярных растворителях — нефти и сжиженном пропане — твердые углеводороды при температуре плавления растворяются неограниченно, причем растворимость их уменьшается с повышением плотности углеводородного растворителя. Высокая растворимость твердых углеводородов в неполярных растворителях требует глубокого охлаждения для наиболее полной их кристаллизации и получения масла с низкой температурой застывания. В углеводородах парафинового ряда растворимость твердых углеводородов с увеличением молекулярной массы растворителя (от C_1 до C_4) повышается, а начиная с C_5 — понижается ¹¹.

Неполярные растворители имеют еще один существенный недостаток — низкую избирательность, что приводит к высокому содержанию масла в гаче или петролатуме, необходимости медленного охлаждения.

В полярных растворителях (ацетоне, метилэтилкетоне) твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. При низких температурах такие растворители не растворяют твердые углеводороды, но плохо растворяют и жидкие компоненты рафината. Поэтому при температурах депарафинизации вместе с твердыми углеводородами выделяются и высокоиндексные моноциклические углеводороды. При этом в гаче или петролатуме остается большое количество масла, что осложняет производство глубокообезмасленных парафинов и церезинов. Для повышения растворяющей способности низкомолекулярных кетонов к ним добавляют толуол или его смесь с бензолом. В такой смеси растворителей кетон является осадителем твердых углеводородов, а толуол —

растворителем масляной части сырья.

За рубежом все большее распространение получила смесь метилэтилкетона с метилизобутилкетонами.

Эффективность растворителей оценивается температурным эффектом депарафинизации — разностью между температурой охлаждения сырья и температурой получаемого депарафинированного масла. Чем меньше этот показатель, тем эффективнее растворитель ¹⁰.

Таким образом, в процессах депарафинизации применяют кетон-ароматические смеси, взятые в различных соотношениях: от 30 до 60 % мас. кетона и от 70 до 40 % мас. толуола. В России при производстве масел в качестве селективного растворителя наибольшее распространение получила смесь метилэтилкетона (МЭК) с толуолом в соотношении 60:40.

Экспериментальная часть

Для депарафинизации рафинатов в лабораторных условиях использовали установку периодического действия с применением морозильной камеры. Для разделения суспензии на твердую и жидкую фазы применяли фильтровальное оборудование, состоящее из вакуумного насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Схема установки для фильтрации суспензии приведена на рис. 1.

Рис. 1. Установка для фильтрации сырьевой суспензии: 1 — кожух; 2 — воронка Бюхнера; 3 — колба Бунзена; 4 — четырехходовой кран; 5 — мановакуумметр; 6 — регулирующий вентиль (зажим)

Регенерация растворителя осуществлялась методом перегонки. Схема установки для регенерации растворителя приведена на рис. 2.

Результаты и их обсуждение

Минимальная конечная температура охлаждения, которую можно было получить на лабораторном оборудовании составила минус 27 °С. Поэтому для получения требуемой температуры застывания депмаса варьировали величину кратности растворителя.

Рис. 2. Установка для регенерации растворителя из фильтрата: 1 – масляная (глицериновая) баня; 2 – колба с фильтратом; 3 – термометр; 4 – электроплитка; 5 – регулирующий вентиль (зажим) на линии подачи инертного газа из баллона; 6 – водяной холодильник; 7 – аллонж; 8 – приемник для регенерированного растворителя.

Процесс депарафинизации рафината фракции 350–420 °С проводился для получения основы при производстве индустриального масла общего назначения марки И-12А (ИЛГ-А-15 по ГОСТ 20799-88).

Зависимость выхода и качества депарафинированного масла от кратности растворителя приведена на рис. 3.

Рис. 3. Зависимость выхода и качества депмаса от кратности растворителя

При увеличении кратности растворителя снижаются выход, индекс вязкости и температура застывания. Оптимальный режим проводится при кратности растворителя 4:1, так как достигается требуемая температура застывания получаемого масла (по ГОСТ не выше минус 15 °С).

Выход и качество депмасел, полученных из рафината селективной очистки III фракции (350–420 °С), приведены в табл. 2.

Депарафинизация рафината фракции 420–500 °С проводилась с целью получения основы при производстве индустриального масла общего назначения марки И-30А (И-Г-А-46 по ГОСТ 20799-88).

На рис. 4 представлена зависимость выхода и качества депарафинированного масла от кратности растворителя.

Рис. 4. Зависимость выхода и качества депмаса от кратности растворителя

Рекомендуется режим проводить при кратности растворителя 4:1, так как достигается требуемая температура застывания (по ГОСТ не выше минус 15 °С).

Выход и качество депмасел, полученных из рафината селективной очистки фракции 420–500 °С, приведены в табл. 3.

Масла И-12А, И-30А не содержат присадок и применяются для смазки мало- и средне-

Таблица 2

Выход и качество депарафинированных масел				
Параметры процесса	Значение			
Соотношение растворителя к сырью	2:1	3:1	3.5:1	4:1*
Температура охлаждения, °С	минус 27	минус 27	минус 27	минус 27
Характеристика депмаса				
Выход, % мас.	77	73	71	69
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	14.82	18.53	18.77	18.95
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	3.38	3.85	3.83	3.81
Индекс вязкости	99	97	89	83
Показатель преломления при 50 °С	1.4724	1.4766	1.4768	1.4771
Температура застывания, °С	5	минус 11	минус 14	минус 20
Содержание серы, % мас.	0.054	0.047	0.046	0.046

* – наилучший режим очистки.

Таблица 3

Выход и качество депарафинированных масел

Параметры процесса	Значение			
Соотношение растворителя к сырью	2:1	3:1	3.5:1	4:1*
Температура охлаждения, °C	минус 27	минус 27	минус 27	минус 27
Характеристика депмасла				
Выход, % мас.	80	79	78	77
Вязкость при 40 °C, мм ² /с	46.61	47.02	49.06	50.68
Вязкость при 100 °C, мм ² /с	6.77	6.79	6.89	6.93
Индекс вязкости	98	97	94	90
Показатель преломления при 50 °C	1.4806	1.4818	1.4816	1.4811
Температура застывания, °C	6	минус 7	минус 14	минус 17
Содержание серы, % мас.	0.072	0.062	0.061	0.060

* — наилучший режим очистки.

Таблица 4

Выход и качество депарафинированных масел

Параметры процесса	Значение показателя			
Кратность растворителя	3:1	4:1	4.5:1	5:1*
Температура охлаждения, °C	минус 27	минус 27	минус 27	минус 27
Характеристика депмасла				
Выход, % мас.	86	83	77	74
Вязкость при 100 °C, мм ² /с	21.16	22.96	24.08	24.89
Показатель преломления при 50 °C	1.4916	1.4924	1.4927	1.4931
Температура застывания, °C	6	минус 1	минус 10	минус 17
Содержание общей серы, % мас.	0.131	0.138	0.141	0.144

* — наилучший режим очистки.

нагруженных зубчатых передач, а также в гидросистемах станочного оборудования и автоматических линий ¹⁰.

Процесс депарафинизации рафината фракции 500+ °C проводился с целью получения компонента компрессорного масла КС-19, предназначенного для смазывания поршневых компрессоров среднего и высокого давления и не содержащего присадок ¹². Зависимость выхода и качества депарафинированного масла от кратности растворителя представлена на рис. 5. Выход и качество депарафинированных масел приведены в табл. 4.

Рис. 5. Зависимость выхода и качества депмасла от кратности растворителя

В промышленных условиях процесс проводится при кратности, не превышающей 4:1, так как дальнейшее увеличение кратности при-

водит к увеличению расходов. Однако ввиду высокого содержания в исходном рафинате высокоплавких компонентов и невозможности дальнейшего охлаждения, при кратности 4:1 не удалось получить заданную температуру застывания — минус 15 °C. Требуемая температура была получена при кратности растворителя 5:1.

Значение вязкости депмасла при 100 °C составляет 25.12 мм²/с, что превышает требования ГОСТ для КС-19 (18–22 мм²/с), однако имеется запас по содержанию серы — всего 0.136% мас. (по ГОСТ допускается не более 1.0% мас.). Поэтому рекомендуется направить данное депмасло на компаундирование в качестве малосернистого компонента для получения компрессорного масла марки КС-19.

Выходы на исходные масляные фракции рафинатов селективной очистки и полученных из них депмасел приведены в табл. 5.

Таблица 5

Выходы рафинатов и депарафинированных масел на исходное сырье

Масляная фракция	Выход на фракцию, % мас.	
	Рафинат	Депмасло
Фракция 350–420 °C	61	42
Фракция 420–500 °C	70	52
Фракция 500+ °C	69	52

Полученные депмасла по качеству полностью соответствуют маслам I группы по классификации API без применения гидроочистки. Относительно высокий суммарный выход компонентов базовых масел с температурой засты-

вания ниже минус 15 °С (30.62% мас.) объясняется высоким содержанием насыщенных углеводородов в исходном сырье.

Получение из побочных продуктов депарафинизации — гачей и петролатумов — товарных парафинов и церезинов предполагает до-

полнительную цепочку технологических процессов, таких как установки вакуумной разгонки и обезмасливания, доочистку и затаривание. При наличии установки гидрокрекинга побочные продукты можно также использовать в качестве сырья данного процесса.

Литература

1. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Отечественные гидрогенизационные процессы на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. — 2014. — №8. — С.4-12.
2. Газовый конденсат 2017. CREON Energy. — 2017. URL: <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=120161> (дата обращения: 01.03.2018).
3. Тараканов Г.В. Глубокая переработка газовых конденсатов. — Астрахань: Факел, 2007. — 276 с.
4. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф. Термическая переработка нефтяных и газоконденсатных остатков в среде водорода // Вестник АГТУ. — 2015. — №1(59). — С.32-40.
5. Цветков О.Н. Современные базовые масла в России: планы и реалии // Мир нефтепродуктов. — 2015. — №3. — С.15-19.
6. Изibaева А.И., Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О. Совершенствование технологии производства базовых минеральных масел // Баш. хим. ж. — 2010. — Т.17, №2. — С.82-85.
7. Ярмолюк Б.М., Антонов В.Н., Юдина В.В., Любинин И.А. Современные моторные масла — проблемы, тенденции, перспективы (обзор) // Мир нефтепродуктов. — 2012. — №12. — С.14-19.
8. Карпов И.В., Васильев Г.Г., Николаев С.И., Железнов М.В., Смирнов В.К., Ирисова К.Н. Получение базовых масел в ООО «Лукойл-Нижгороднефтеоргсинтез» // Мир нефтепродуктов. — 2005. — №5. — С.10-15.
9. Пыхалова Н.В., Рамазанова А.Р., Кайралиева А.И. О способах углубления переработки газоконденсатного сырья // Вестник АГТУ. — 2005. — №6. — С.89-93.
10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — СПб.: Недра, 2013. — 544 с.
11. Старкова Н.Н., Шуверов В.М., Рябов В.Г., Гордеев Ю.Н., Шеина Н.В., Кожевникова И.В. Повышение эффективности депарафинизации на стадии обезмасливания // Химия и технология топлив и масел. — 2006. — №3. — С.14-15.
12. Ангели Е.А., Ханов А.Р., Насырова Л.А., Фасхутдинов Р.Р. Исследование процесса селективной очистки масляных фракций // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Уфа, 2017. — С.4-7.

References

1. Khavkin V.A., Gulyaeva L.A., Vinogradova N.Ya. *Gidrogenizatsionnye protsessy na NPZ Rossii* [Domestic hydrogenation processes at Russian refineries]. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2010, no.3, pp.15-21.
2. [Gas condensate 2017. CREON Energy, 2017. <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=120161>. (accessed 09.02.2018).
3. Tarakanov G.V. *Glubokaya pererabotka gazovykh kondensatov* [Deep processing of gas condensates]. Astrahan', Fakel Publ., 2007, 276 p.
4. Tarakanov G.V., Nurakhmedova A.F. *Termicheskaya pererabotka neftyanykh i gazokondensatnykh ostatkov v srede vodoroda* [Thermal processing of oil and gas condensate residues in the hydrogen environment]. *Vestnik AGTU* [Bulletin of ASTU], 2015, no.1(59), pp.32-40.
5. Tsvetkov O.N. *Sovremennye bazovye masla v Rossii: plany i realii* [Modern base oils in Russia: plans and realities]. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2015, no.3, pp.15-19.
6. Izibaeva A.I., Kondrasheva N.K., Kondrashev D.O. *Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva bazovykh mineral'nykh masel* [Improvement of production technology of base mineral oils]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2010, vol.17, no.2, pp.82-85.
7. Yarmolyuk B.M., Antonov V.N., Yudina V.V., Lyubinin I.A. *Sovremennye motornye masla — problemy, tendentsii, perspektivy (obzor)* [Modern motor oils-problems, trends, prospects (review)]. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2012, no.12, pp.14-19.
8. Karpov I.V., Vasil'ev G.G., Nikolaev S.I., Zheleznov M.V., Smirnov V.K., Irisova K.N. *Poluchenie bazovykh masel v OOO «Lukoil-Nizhegorodnefteorgsintez»* [Obtaining base oils at LLC «LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez»]. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2005, no.5, pp.10-15.
9. Pykhalova N.V., Ramazanova A.R., Kayralieva A.I. *O sposobakh uglubleniya pererabotki gazokondensatnogo syr'ya* [About methods of deepening of processing of gas condensate raw materials]. *Vestnik AGTU* [Bulletin of ASTU], 2005, no.6, pp.89-93.
10. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefti i gaza* [Technology of deep processing of oil and gas] Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2013, 544 p.
11. Starkova N.N., Shuverov V.M., Ryabov V.G., Gordeev Yu.N., Sheina N.V., Kozhevnikova I.V. *Povyshenie effektivnosti deparafinizatsii na stadii obezmaslivaniya* [Improving the effectiveness of dewaxing at the stage of de-oiling]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2006, no.3, pp.14-15.
12. Angeli E.A., Khanov A.R., Nasyrova L.A., Faskhutdinov R.R. [Research of the process of selective purification of oil fractions]. [New trends in the development of corporate governance and finance in oil refining and petrochemical companies: Proc. Int. conf.]. Ufa, 2017, pp.4-7.