

УДК 665.637.6

РАЗРАБОТКА ОСНОВЫ ЭНЕРГОНАГРУЖЕННОГО КОМПРЕССОРНОГО МАСЛА РЕГЛАМЕНТИРУЕМОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

М.А. Шейкина¹, В.А. Тыщенко², С.Н. Волгин³

¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: wmsheikinam@gmail.com

² ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»
Россия, 446200, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

³ ФАУ «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны России»
Россия, 121467, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 10

При разработке композиции нового компрессорного масла обоснована необходимость применения гидрированной базовой основы регламентированного углеводородного состава. Использование процессов гидрирования при высоком давлении позволило обеспечить получение основы масла с требуемым содержанием парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и смолистых веществ. Приведены результаты исследований группового углеводородного состава образцов основы компрессорного масла с использованием метода жидкостно-адсорбционной хроматографии на хроматографической установке «Градиент-М». Изучено влияние основных технологических параметров процесса гидрирования на групповой углеводородный состав целевых фракций, определены их оптимальные значения.

Ключевые слова: *основа компрессорного масла, углеводородный, структурно-групповой состав, гидрирование, остаточный компонент.*

Для обеспечения безопасной эксплуатации компрессоров высокого давления, характеризующихся сложными конструкционными решениями и жесткими условиями эксплуатации масла, длительное время применялось специально разработанное компрессорное масло марки К4-20 (ТУ 38.101759 с изм. 1-7), основа которого представляла собой авиационное масло МС-20 производства грозненского нефтемаслозавода. В связи с тем, что изготовление масла МС-20 из грозненских нефтей с применением процесса селективной очистки в начале 90-х годов было прекращено, возникла необходимость разработки основы масла К4-20, близкой по углеводородному составу маслу МС-20, и технологии ее производства.

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что авиационное масло МС-20 производства грозненского нефтемаслозавода представляло собой смесь парафино-нафтеновых (75,9 % мас.), ароматических углеводородов (21,4 % мас.)

Марина Александровна Шейкина, ассистент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Владимир Александрович Тыщенко (д.т.н.), генеральный директор.

Сергей Николаевич Волгин (д.т.н., проф.), заместитель начальника по развитию.

с преобладанием малоциклических (15,4 % мас.) и смол (2,7 % мас.), при этом кольцевая структура усредненной молекулы МС-20 была оптимальна с точки зрения термоокислительной стабильности при соотношении углерода в нафтеновых и ароматических кольцах не более 3:1.

На основе анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований углеводородного состава масла МС-20 и влияния ароматических углеводородов на термоокислительные свойства компрессорных масел [3] было установлено, что наиболее предпочтительными типами углеводородов в составе основы масла К4-20 являются парафино-нафтеновые углеводороды (до 77 % мас.), ароматические углеводороды (19–22 % мас.). Содержание смолистых соединений не должно превышать 2,0 % мас.

Известно, что из существующих технологических процессов производства нефтепродуктов только гидрокаталитические процессы в большой степени позволяют направленно формировать структуры программируемого углеводородного состава. Поэтому в основу технологии производства основы масла К4-20 положен процесс гидрирования при высоком давлении, имеющийся в ОАО «Агарский завод катализаторов и органического синтеза» (ОАО «АЗКиОС»).

Для определения технологических параметров процесса гидрирования, обеспечивающего получение основы масла К4-20 требуемого углеводородного состава с регламентированным содержанием ароматических углеводородов, на микроустановке проточного типа с каталитическим объемом (объем реакционной зоны, который занимает катализатор) реактора 500 см³ гидрированием остаточного компонента, вырабатываемого на заводе масел ОАО «АНХК» по СТО 05742746-03-01-2010, на системе катализаторов (катализатора ГО-38А, представляющего собой алюмоникельмолибденовую систему, и катализатора СГК-5, представляющего собой гранулы, состоящие из высококремнеземного цеолита группы пентансилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов) при давлении 24 МПа, соотношении водородсодержащего газа (ВСГ) к сырью 1500÷1700:1 н.об./об. сырья, различных температурах (от 350 до 370 °С) и объемных скоростях подачи сырья (от 0,1 до 0,5 ч⁻¹) были наработаны 7 образцов гидрогенизаторов различной глубины гидрирования. В лабораторных условиях ОАО «СвНИИ НП» приготовили модельные смеси введением в полученные образцы антиокислительных присадок Агидол-110 и ДАТ, общее содержание которых составило 1,6 % мас.

Определение группового углеводородного состава сырья, промежуточных и целевых продуктов проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением на хроматографической установке «Градиент-М».

Как видно из данных табл. 1, выбранные режимы гидрирования остаточного компонента обеспечили получение гидрогенизаторов с различным содержанием парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и смолистых соединений.

Установлено, что низкая объемная скорость подачи сырья 0,1 час⁻¹ и температура гидрирования 370 °С обусловили высокую глубину очистки остаточного компонента. Гидрирование конденсированных ароматических углеводородов, протекающее последовательно от кольца к кольцу, привело к образованию в образце 1 гидрогенизата 98,1 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов, 1,3 % мас. ароматических углеводородов и 0,6 % мас. смолистых соединений, при этом гидрогенизат не содержал полициклических (3–6 колец в средней молекуле) ароматических углеводородов.

Таблица 1

Групповой углеводородный состав остаточного компонента и получаемых гидрогенизатов при различных режимах гидрирования

Показатель	Сырье – остаточный компонент	Номера образцов гидрогенизатов						
		1	2	3	4	5	6	7
Режимы гидрирования								
Давление, МПа		24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
Температура, °С		370	350	360	370	350	360	370
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹		0,1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5
Выход гидрогенизата, %		92	97	96	95	96	95	94
Групповой углеводородный состав остаточного компонента, гидрогенизатов								
Содержание парафино- нафтеновых углеводоро- дов, % мас.	58,1	98,1	78,2	83,4	87,6	77,4	80,6	82,7
Содержание ароматиче- ских углеводородов, % мас.:	40,2	1,3	20,6	15,5	11,7	21,3	18,9	16,9
– легких	19,2	1,3	15,9	12,4	7,8	15,5	14,3	13,3
– средних	14,3	0	3,0	1,5	2,5	3,3	2,8	2,4
– тяжелых	6,7	0	1,7	1,6	1,4	2,5	1,8	1,2
Содержание смолистых соединений, % мас.	1,7	0,6	1,2	1,1	0,7	1,3	0,5	0,4

Вследствие того, что процесс происходит в кинетической области при объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹, также, как и при 0,5 час⁻¹, с увеличением температуры от 350 до 370 °С, в результате гидрирования в остаточном компоненте ароматических углеводородов во всех гидрогенизатах (образцы 2–7) повышается содержание парафино-нафтеновых углеводородов (с 77,4 до 87,6 % мас.) и снижается содержание легкой (с 15,9 до 7,8 % мас.), средней (с 3,3 до 2,4 % мас.) и тяжелой (с 2,5 до 1,2 % мас.) ароматики. Ароматические углеводороды представлены в большей степени легкими, т. е. содержащими в своем составе одно-два ароматических кольца.

Установлено, что при температуре 350 °С объемная скорость подачи сырья незначительно влияет на степень гидрирования ароматических углеводородов. В гидрогенизатах 2 и 5, полученных при температуре 350 °С, объемных скоростях подачи сырья 0,3 и 0,5 час⁻¹, содержится максимальное количество ароматических углеводородов (~21 % мас.). Показано, что минимальное содержание ароматических углеводородов (~12 % мас.) наблюдается в гидрогенизате 4, полученном при температуре 370 °С, объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹.

Из образцов 1–7 гидрогенизата путем фракционирования получены основы масла К4-20 (табл. 2).

Проведенные исследования группового углеводородного состава целевых фракций – основ масла К4-20, полученных при различных температурах и объемных скоростях подачи сырья (см. табл. 2), позволили установить, что групповой углеводородный состав основ масла заметно различается. Как и следовало ожидать, наименее ароматизированной оказалась основа, полученная из гидрогенизата 1. Более близки по групповому углеводородному составу маслу МС-20 образцы основ масла К4-20, выделенные из гидрогенизатов 2, 5 и 6. Однако и эти

образцы заметно отличаются друг от друга по количеству входящих в их состав легких, средних, тяжелых ароматических углеводородов и смолистых компонентов.

Для определения структурно-группового углеводородного состава в лабораторных условиях были приготовлены образцы масла К4-20 введением в полученные гидрированием основы композиции антиокислительных присадок.

Структурно-групповой состав образцов масла К4-20 определяли расчетным путем по ASTM D 3238. Этот метод позволяет определить структуру усредненной молекулы отдельных групп углеводородов путем установления процентного содержания углерода в нафтеновых кольцах, ароматических кольцах и парафиновых цепях. Для расчета полученным образцам масел К4-20 были определены значения плотности, коэффициента рефракции, молекулярной массы, а также содержания серы.

Данные структурно-группового состава образцов масла К4-20 из гидрогенизатов 1-7 приведены в табл. 2.

При расчете кольцевого состава по ASTM D 3238 установлено: углеводородная часть всех образцов масла без исключения, как и масла МС-20, состоит из нафтеновых колец и парафиновых цепей. Содержание последних значительно и составляет 61,16–67,55 % на среднюю молекулу (за исключением образца 3 – 45,41 %). Содержание углерода в ароматических кольцах МС-20 составляет 9,00 %, в образцах масла из гидрогенизатов 1, 4 – 1,15–1,88 %, в образце масла из гидрогенизата 7 – 3,64 %. В остальных образцах масла К4-20 содержание углерода в ароматических кольцах колеблется от 5,81 до 8,85 %.

Показано, что полученные образцы масла К4-20 характеризуются соотношением углерода в нафтеновых и ароматических кольцах от 3,3:1 (из гидрогенизата 2) до 9,3:1 (из гидрогенизата 7). В образцах масла К4-20 из гидрогенизатов 1, 4 это соотношение составляет 27,2:1 и 19,7:1 соответственно. Наиболее близкое соотношение углерода в нафтеновых и ароматических кольцах, как и в МС-20 (2,9:1), наблюдается в образце масла из гидрогенизата 2 (3,3:1).

Таким образом, результаты сравнительных исследований углеводородного и структурно-группового состава образцов масла К4-20 из гидрогенизатов 1–7 и масла МС-20 показали, что образец основы масла из гидрогенизата 2 и МС-20 имеют близкий углеводородный состав.

В процессе испытаний опытных образцов масла К4-20 с композицией антиокислительных присадок, проведенных в лабораторных условиях, установлено, что по термоокислительной стабильности образец масла из гидрогенизата 2 превосходит другие образцы [3]. На этом основании было сделано заключение, что в случае применения эффективной композиции присадок в качестве основы масла К4-20 может быть использован образец 2, полученный при температуре 350 °С, давлении 24,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹, соотношении водородсодержащего газа к сырью 1500÷1700:1 н.об./об. сырья на системе катализаторов ГО-38А и СГК-5.

Результаты гидрирования остаточного компонента на катализаторах ГО-38А и СГК-5 при высоком давлении показали высокую эффективность этого процесса для получения основы масла К4-20 требуемого углеводородного состава с регламентированным содержанием ароматических углеводородов и целесообразность его применения в промышленности [4].

Таблица 2

**Групповой углеводородный состав основы масла К4-20
и структурно-групповой состав образцов масла К4-20**

Показатель	Масло МС-20	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Групповой углеводородный состав основы масла К4-20								
Содержание парафино-нафтеновых углеводородов, % мас.	75,9	97,3	77,7	81,7	86,1	77,0	78,4	80,7
Содержание ароматических углеводородов, % мас.:	21,4	2,4	21,4	17,7	13,6	22,1	20,8	18,7
– легких	15,4	2,4	16,5	13,4	9,8	17,1	16,8	15,1
– средних	6,0	0	3,3	2,7	2,4	3,1	2,4	2,2
– тяжелых	0	0	1,6	1,6	1,4	1,9	1,6	1,4
Смолистые соединения, % мас.	2,7	0,3	0,9	0,6	0,3	0,9	0,8	0,6
Структурно-групповой состав образцов масла К4-20								
Содержание углерода, %:								
– в ароматических кольцах, C _А	9,0	1,15	8,85	6,55	1,88	6,78	5,81	3,64
– в нафтеновых кольцах, C _Н	26,3	31,30	28,98	48,04	36,96	28,98	31,75	34,03
– в парафиновых цепях, C _П	64,7	67,55	62,17	45,41	61,16	64,24	62,44	62,33
Среднее число ароматических колец на молекулу, %	–	0,09	0,32	0,43	0,08	0,46	0,49	0,25
Среднее число нафтеновых колец на молекулу, %	–	3,00	2,75	2,61	3,26	2,64	2,67	3,11
Среднее число всех колец на молекулу, %	–	3,09	3,07	3,03	3,34	3,1	3,17	3,36

Выводы

1. Установлено, что образец основы масла К4-20, включающий в себя 77,7 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов, 21,4 % мас. ароматических, 0,9 % мас. смолистых соединений, близок по углеводородному составу маслу МС-20.

2. Показано, что соотношение углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы масла К4-20 (образец 2), как и масла МС-20 из грозненских нефтей, составляет 3:1.

3. Установлено, что гидрирование остаточного компонента при температуре 350 °С, давлении 24,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹, соотношении водородсодержащего газа к сырью 1500÷1700:1 н.об./об. сырья на системе катализаторов ГО-38А и СГК-5 позволяет получать основу компрессорного масла К4-20 требуемого углеводородного состава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Артемяева О.А., Митрофанов М.Г., Мартыненко А.Г.* Исследование химического состава свежего и отработанного авиационного масла МС-20 Грозненского нефтемаслозавода (Труды совещания). – М.: Гостоптехиздат, 1957. – 108 с.
2. *Лукашевич И.П., Самедова Ф.И.* Химический состав и эксплуатационные свойства остаточных масел разной глубины очистки (Труды совещания). – М.: Гостоптехиздат, 1957. – 60 с.
3. *Шейкина Н.А., Гаврилова И.А., Тыщенко В.А., Догадин О.Б., Волгин С.Н., Бартко Р.В., Шейкина М.А., Куликова И.А., Бочаров А.П.* Влияние углеводородного состава основы на термоокис-

лительные свойства компрессорного масла К4-20 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 6. – С. 13–16.

4. Тыщенко В.А., Резниченко И.Д., Волгин С.Н., Шейкина М.А. Применение гидрогенизационных процессов в производстве основы масла К4-20 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 8. – С. 43–47.

Статья поступила в редакцию 15 января 2015 г.

DEVELOPMENT OF A BASIS OF THE POWER LOADED COMPRESSOR OIL OF THE REGULATED HYDROCARBONIC COMPOSITION USING HYDROGENATION AT HIGH PRESSURE

M.A. Sheikina¹, V.A. Tyshchenko², S.N. Volgin³

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

² JSC «Mid Volga Oil Refining Research Institute»
1, Nauchnaya st., Novokuibyshevsk, 446200, Russian Federation

³ 25th State Scientific Research Institute of Chemmotology
10, Molodogvardeyskaya st., Moscow, 121467, Russian Federation

The paper presents the development of a new compressor oil and was proved the need of application of the hydrogenated basis of the regulated hydrocarbonic composition. The use of hydrogenation processes allowed to provide of oil base with the required content of aromatic hydrocarbons and resinous substances. The results of studies of group hydrocarbonic composition of samples of oil base with the use of liquid adsorption chromatography on the «Gradient – M» installation are presented. The influence of the main technological parameters of the hydrogenation process on the group hydrocarbon composition of the desired fractions is studied and their optimal values are defined.

Keywords: *base compressor oil, hydrocarbon composition, structural group composition, hydrogenation, residual component.*

Marina A. Sheikina, Assistant.

Vladimir A. Tyshchenko (Dr. Sci. (Techn.)), Professor, General Manager.

Sergey N. Volgin (Dr. Sci. (Techn.)), Professor, Deputy Head of Development.