

На правах рукописи



Шейкина Марина Александровна

**РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ОСНОВЫ МАСЛА ДЛЯ КОМПРЕССОРОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2016

Работа выполнена в публичном акционерном обществе
«Средневожский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке», г. Новокуйбышевск

- Научный руководитель: Тыщенко Владимир Александрович,
доктор технических наук
- Официальные
оппоненты: Данилов Александр Михайлович,
доктор технических наук,
ОАО «Всероссийский научно-
исследовательский институт по переработке
нефти» (ОАО «ВНИИ НП»),
заместитель генерального директора
- Меджибовский Александр Самойлович,
доктор технических наук, профессор
ООО «Научно-производственное предприятие
Квалитет»,
председатель правления
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М.
Губкина» (РГУ нефти и газа (НИУ) имени
И.М. Губкина)

Защита диссертации состоится «28» июня 2016 г. в 10-30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062 Башкортостан, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы В настоящее время в России эксплуатируются многоступенчатые воздушные автоматизированные электрокомпрессоры высокого давления типа ЭК30А-1 с единой системой смазки цилиндров и механизма движения, работающие при температурах нагнетания свыше 200°С и давлениях сжатого воздуха около 40 МПа. Длительное время для смазывания компрессоров данного типа применялось компрессорное масло К4-20 - единственное из отечественных и зарубежных компрессорных масел IV эксплуатационной группы, допущенное установленным порядком к применению. К маслу К4-20 предъявляются жесткие требования по вязкостно-температурным, смазывающим, антикоррозионным, противоизносным, антипенным и деэмульгирующим свойствам. Компрессорное масло в процессе эксплуатации не должно образовывать нагаров и отложений в цилиндро-поршневой группе и нагнетательной системе компрессора. Для обеспечения этого требования основа масла должна характеризоваться высокой термоокислительной стабильностью. Производителем масла являлся Ленинградский ОНМЗ им. Шаумяна. С 1993 года изготовление масла К4-20 данным предприятием прекращено.

Острота проблемы возобновления производства масла К4-20 была обусловлена целым рядом причин:

- истощением скважин уникальной грозненской нефти, используемой для получения его основы - масла МС-20;
- отсутствием резервных и дублирующих марок компрессорного масла;
- невозможностью применения зарубежных аналогов масла ввиду их несоответствия предъявляемым требованиям;
- научные изыскания по разработке заменителя компрессорного масла положительных результатов не дали в связи с повышенным образованием углеродистых отложений (нагарообразованием) на клапанах, в нагнетательных воздухопроводах и холодильниках компрессорных

установок, приводящих к возгораниям и взрывам с разрушением компрессора;

- применение контрафактных компрессорных масел приводило к аварийной остановке компрессоров через 5-10 часов работы.

В связи со сложившейся ситуацией возникла острая необходимость в разработке компрессорного масла К4-20 нового состава для обеспечения эксплуатации компрессоров типа ЭК30А-1. Особенно актуальной задачей при разработке масла К4-20 нового состава является создание основы компрессорного масла с высокими термоокислительными и антиагарными свойствами (аналога масла МС-20, получаемого из грозненских нефтей).

Цель диссертационной работы - создание основы масла для компрессоров высокого давления регламентированного углеводородного состава и разработка технологии ее получения путем гидрирования и каталитической гидродепарафинизации высоковязкого остаточного компонента, получаемого из западно-сибирских нефтей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие

основные задачи:

- провести анализ современного состояния производства компрессорных масел, в том числе применяемых в тяжелонагруженных поршневых компрессорах высокого давления;

- обосновать требования к групповому углеводородному составу основы компрессорного масла;

- обосновать глубину деароматизации остаточного компонента, позволяющую получать основу масла регламентированного углеводородного состава, уровень термоокислительных и антиагарных свойств которой удовлетворяет предъявляемым требованиям и обеспечивает возможность ее использования при разработке масел для компрессоров высокого давления;

- определить технологические параметры процессов гидрирования, каталитической гидродепарафинизации, обеспечивающих получение основы

масла регламентированного углеводородного состава, и разработать технологию ее получения;

- провести исследования физико-химических и термоокислительных свойств образца опытно-промышленной партии основы компрессорного масла.

Научная новизна создания основы масла для компрессоров высокого давления заключается в обосновании группового углеводородного состава и соотношения содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах основы, обеспечивающих требуемый уровень термоокислительной стабильности основы масла, и установлении режимов технологии глубокого гидрирования и гидродепарафинизации при ее производстве.

Установлено, что более высокой термоокислительной стабильностью обладает компрессорное масло, основа которого содержит 19-22 % мас. ароматических углеводородов в смеси с парафино-нафтеновыми.

Впервые определен групповой углеводородный состав основы компрессорного масла К4-20, включающий следующие группы углеводородов: до 79 % мас. парафино-нафтеновых, 19-22 % мас. ароматических углеводородов, не более 2,7 % мас. смол, что обеспечивает надежную эксплуатацию и необходимый ресурс работы компрессоров высокого давления.

Установлена взаимосвязь между структурным и углеводородным составом основы, определяющая термоокислительную стабильность масла в процессе эксплуатации: стабильность кольцевой структуры обеспечивает соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы основы масла К4-20 нового состава, как и масла МС-20 из грозненских нефтей, равное 3:1.

Впервые предложено использование современных каталитических гидрогенизационных процессов при давлении 24,0-26,0 МПа для обработки высоковязкого остаточного компонента, получаемого из западно-сибирских нефтей, что обеспечило получение основы масла К4-20 требуемого углеводородного состава с регламентированным содержанием углеводородов

различного строения и позволило создать на базе АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» принципиально новую технологию получения основы компрессорного масла.

Практическая значимость работы

Разработана и внедрена в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» современная технология получения основы компрессорного масла К4-20, включающая процессы гидрирования и каталитической гидродепарафинизации при высоких давлениях на катализаторах гидроочистки ГО-38 и депарафинизации СГК-5 остаточного компонента базовых масел производства АО «Ангарская нефтехимическая компания» («АНХК»). Использование разработанной технологии позволило обеспечить базовой основой производство масла IV эксплуатационной группы, необходимого для применения в тяжело нагруженных поршневых компрессорах высокого давления.

Апробация работы Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях: III Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения), Самара, 2012 г.; Международная научно-техническая конференция «50 лет Химмотологии. Основные итоги и направления развития», Москва, 2014 г.; Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015», Уфа, 2015 г.

Публикации По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, и тезисы 3 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура и объем работы Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 128 наименований, содержит 33 таблицы, 19 рисунков, 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, которая определяется ее направленностью на решение вопросов обеспечения базовой

основой производства масла К4-20, необходимого для применения в многоступенчатых тяжело нагруженных воздушных поршневых компрессорах высокого давления, эксплуатирующихся на объектах специального назначения. Сформулированы цель и основные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе изучены химмотологические условия применения масла в воздушных поршневых компрессорах высокого давления, специфические условия работы электрокомпрессора ЭК30А-1, проведен анализ требований к компрессорным маслам. Установлено, что эксплуатационными свойствами компрессорного масла IV эксплуатационной группы, определяющими эффективность работы компрессоров высокого давления, являются термоокислительная стабильность и склонность к образованию высокотемпературных отложений.

Установлено, что вопрос использования для производства основы компрессорного масла типа К4-20 массовых малосернистых и сернистых нефтей взамен дефицитной грозненской не изучен.

Показано, что в настоящее время основной объем отечественных масел производится с использованием процессов, основанных на применении избирательных растворителей. Процессы гидрирования можно считать достаточно освоенными для получения маловязких масел специального назначения, пользующихся ограниченным спросом. Процессы глубокого селективного гидрирования ароматических углеводородов вязких и высоковязких масляных фракций находятся в стадии разработки.

Рассмотрен современный рыночный ассортимент компрессорных масел. Выявлено, что в России для смазки воздушных поршневых компрессоров высокого давления типа ЭК30А-1 допущено к применению только ранее выпускавшееся масло К4-20 из уникальных грозненских нефтей. Компрессорные масла, выпускаемые отечественными и зарубежными производителями по международным стандартам, не рекомендованы для смазки четырех- и

пятиступенчатых тяжело нагруженных компрессоров, так как не удовлетворяют предъявляемым требованиям при проведении стендовых испытаний.

Литературный обзор заканчивается разделом «Постановка задачи», в котором намечены основные задачи научных разработок по созданию основы и масла IV эксплуатационной группы, предназначенного для применения в воздушных поршневых компрессорах высокого давления (с температурой нагнетания до 220°C).

Во второй главе описаны объекты и методы исследований, сформулированы основные направления исследования, приведены результаты теоретических исследований углеводородного состава масла МС-20 грозненского производства. Глава состоит из трех разделов.

В разделе 2.1 обоснован выбор модельных объектов (смесей) различного углеводородного состава. Все модельные смеси по кинематической вязкости и другим физико-химическим характеристикам соответствовали маслу МС-20, ранее применяемому в качестве основы масла К4-20. Различия в групповом углеводородном составе модельных смесей позволили оценить влияние различных групп углеводородов на физико-химические, термоокислительные свойства основ и масел типа К4-20. В качестве образца сравнения при разработке масла для компрессоров высокого давления типа ЭК30А-1 принято штатное масло К4-20 по ТУ 38.101759-78 с изм. 1-8 производства ЗАО «Завод им. Шаумяна».

В разделе 2.2 описаны методы исследований и испытаний.

На первом этапе при разработке основы и масла К4-20, применяемого в компрессорах высокого давления, для исследований и испытаний были использованы лабораторные стандартные методы оценки физико-химических и эксплуатационных свойств согласно ТУ 38.101759-78 с изм. 1-8 «Компрессорное масло К4-20», послужившим основой для создания ТУ на основу масла и СТО на новое масло. Физико-химические и эксплуатационные свойства всех образцов нефтепродуктов исследованы в лабораториях ПАО «СвНИИ НП».

Исследования по изучению группового углеводородного состава высоковязких нефтепродуктов выполнены методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением на хроматографической установке «Градиент-М». Структурно-групповой состав образцов основы масла К4-20 определен по ASTM D 3238.

Для оценки термоокислительной стабильности основ и масла К4-20 (модельных смесей) использован метод окисления масла на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК), который позволяет определять тепловые эффекты физико-химических процессов, происходящих в образце основы и масла в «тонком слое (пленке)» в условиях эксперимента. Метод основан на измерении времени (индукционного времени окисления), необходимого для начала окисления образца, находящегося в атмосфере кислорода при постоянной температуре и давлении. Параметры испытаний выбраны после проведения серии экспериментов с учетом условий работы масла в компрессоре.

Для исследования антиокислительной стабильности образцов масла типа К4-20 использован метод оценки окисляемости на высокочувствительной дифференциальной манометрической установке (ВДМУ), предложенный Институтом проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН, г.Черноголовка). Испытания проведены в двух режимах: автоокисления и инициированного окисления, в качестве инициатора использован дикумилпероксид.

В разделе 2.3 обоснован углеводородный состав основы масла К4-20, приведены результаты сопоставительной оценки нефтей, поступающих в переработку на НПЗ, исследования возможности получения из них масла МС-20.

На основе анализа результатов теоретических исследований углеводородного состава масла МС-20 грозненского производства с учетом условий его применения в компрессорах высокого давления обоснован групповой углеводородный состав основы масла К4-20: парафино-нафтеновых углеводородов 76 - 77 % мас., ароматических углеводородов 20 - 22 % мас.,

смолистых соединений - не более 2,7 % мас. Содержание углерода в ароматических кольцах усредненной молекулы должно находиться на уровне 9 %, в нафтеновых кольцах - на уровне 26 %, в парафиновых цепях - 65 %. Установлено, что соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы основы масла К4-20 должно составлять 3:1. Показано, что содержание ароматических углеводородов в основе масла в количестве 20-22 % мас. обеспечивает последний требуемый уровень термоокислительных свойств, что можно принять за первичный критерий оценки степени ароматичности основы масла при разработке технологии ее получения.

Установлено, что ни одна из добываемых в России нефтей (Чеченского, Ингушского, Западно-Сибирского, Волго-Уральского и других месторождений) по своему химическому составу не соответствует уникальной грозненской нефти и не может быть использована для производства основы компрессорного масла по технологии, включающей процессы деасфальтизации, селективной очистки, сольвентной депарафинизации.

Показана принципиальная возможность использования современных каталитических гидрогенизационных процессов при давлении 24,0-26,0 МПа для обработки высоковязких остаточных компонентов, получаемых из западно-сибирских нефтей. Предложено разработать новую технологию получения основы компрессорного масла, близкой по углеводородному составу маслу МС-20 из грозненских нефтей, на базе процессов гидрирования и каталитической гидродепарафинизации остаточного компонента базовых масел производства АО «АНХК» при высоком давлении на системе катализаторов ГО-38А и СГК-5.

В третьей главе представлены результаты исследований по разработке основы масла К4-20, близкой по углеводородному составу авиационному маслу МС-20, предложена технология промышленного производства основы компрессорного масла требуемого углеводородного состава.

Моделирование углеводородного состава основы масла и определение технологических параметров процесса гидрирования, обеспечивающего

получение основы масла программируемого углеводородного состава с регламентированным содержанием ароматических углеводородов, проводили в АО «АЗКиОС» на установке проточного типа с каталитическим объемом реактора 500 см^3 при давлении 24,0 МПа, соотношении водородсодержащий газ : сырье - 1000:1 $\text{нм}^3/\text{м}^3$, температурах от 350 °С до 370 °С и объемных скоростях подачи сырья от 0,1 до 0,5 час^{-1} . В реактор были послойно загружены катализатор гидроочистки масляных фракций ГО-38А (ТУ 2172-047-46693103-2009 с изм.1), представляющий собой алюмоникельмолибденовую систему, содержащую триоксид молибдена в пределах 18 - 21 %, оксид никеля - 7,0 - 9,0 %, и катализатор гидродепарафинизации масляных фракций СГК-5 (ТУ 2177-006-46693103-2004 с изм. 1), приготовленный на основе высококремнеземного цеолита группы пентансилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов: триоксида молибдена в пределах 10 - 12 %, оксида никеля - 5,0 - 6,0 %.

В качестве сырья для получения гидрогенизатов использовался остаточный компонент базовых масел, вырабатываемый из западно-сибирских нефтей на Заводе масел АО «АНХК» по СТО 05742746-03-01-2010, который включал 58,1 % мас. парафино-нафтеновых, 40,2 % мас. ароматических углеводородов, из них 19,2 % мас. легких, 14,3 % мас. средних, 6,7 % мас. тяжелых, 1,7 % мас. смолистых соединений. Варьируя температуру и объемную скорость подачи сырья, наработаны 7 образцов гидрогенизатов с различным содержанием ароматических углеводородов (таблица 1).

Установлено, что объемная скорость подачи сырья $0,1 \text{ час}^{-1}$ и температура гидрирования 370 °С обеспечивают 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 и более колец в средней молекуле) ароматических углеводородов.

Таблица 1 - Групповой углеводородный состав остаточного компонента и гидрогенизатов, полученных при различных режимах гидрирования

Наименование показателя	Сырье-остаточный компонент	Номера образцов гидрогенизатов						
		1	2	3	4	5	6	7
Режимы гидрирования								
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, %	-	89	97	96	95	96	95	94
Групповой углеводородный состав, % мас.								
парафино-нафтеновые углеводороды	58,1	98,1	78,6	83,4	87,6	77,4	80,6	82,7
ароматические углеводороды, в том числе:	40,2	1,3	20,6	15,5	11,7	21,3	18,9	16,9
легкие	19,2	1,3	15,9	12,4	7,8	15,5	14,3	13,3
средние	14,3	0	3,0	1,5	2,5	3,3	2,8	2,4
тяжелые	6,7	0	1,7	1,6	1,4	2,5	1,8	1,2
смолистые соединения	1,7	0,6	0,8	1,1	0,7	1,3	0,5	0,4

При объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹, также, как и при 0,5 час⁻¹, с увеличением температуры от 350 °С до 370 °С в результате гидрирования в остаточном компоненте ароматических углеводородов во всех гидрогенизатах (образцы 2-7) повышается содержание парафино-нафтеновых углеводородов (от 77,4 % мас. до 87,6 % мас.) и снижается содержание легкой (от 15,9 % мас. до 7,8 % мас.), средней (от 3,3 % мас. до 1,5 % мас.) и тяжелой (от 2,5 % мас. до 1,2 % мас.) ароматики. Ароматические углеводороды представлены в большей степени легкими, т.е. содержащими в своем составе одно ароматическое кольцо. Следует отметить, что во всех гидрогенизатах снижается содержание смолистых соединений. Установлено, что 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 содержание ароматических углеводородов в гидрогенизате 4, полученном при

температуре 370 °С, объемной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹, составляет 11,7 % мас. В образцах гидрогенизатов 2, 5, 6 содержится 19-21 % мас. ароматических углеводородов.

Полученные образцы гидрогенизатов (7 образцов объемом 1 дм³ каждый) в лабораторных условиях ПАО «СвНИИ НП» стабилизированы, фракционированием из них выделены целевые фракции (модельные смеси основы масла К4-20) с кинематической вязкостью 19,5-22,0 мм²/с, различным содержанием ароматических углеводородов (таблица 2).

Таблица 2 - Групповой углеводородный и структурно-групповой состав модельных смесей основы масла К4-20

Наименование показателя	Масло МС-20	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Групповой углеводородный состав основы масла К4-20								
Содержание парафино-нафтеновых углеводородов, % мас.	75,9	96,0	77,7	81,2	86,1	77,0	78,4	80,7
Содержание ароматических углеводородов, в том числе, % мас.:	21,4	3,7	21,4	18,1	13,6	22,1	20,8	18,7
легких	15,4	3,7	16,5	13,7	9,8	17,1	16,8	15,1
средних	6,0	0	3,3	2,9	2,4	3,1	2,4	2,2
тяжелых	0	0	1,6	1,5	1,4	1,9	1,6	1,4
Смолистые соединения, % мас.	2,7	0,3	0,9	0,7	0,3	0,9	0,8	0,6
Структурно-групповой состав основы масла К4-20								
Содержание углерода, %:								
в ароматических кольцах, С _А	9,0	1,15	8,85	6,55	1,88	6,78	5,81	3,64
в нафтеновых кольцах, С _Н	26,3	31,30	28,98	48,04	36,96	28,98	31,75	34,03
в парафиновых цепях, С _П	64,7	67,55	62,17	45,41	61,16	64,24	62,44	62,33
Соотношение С _Н : С _А	3,0:1	27,2:1	3,3:1	7,3:1	19,7:1	4,3:1	5,5:1	9,3:1
Результаты определения индукционного времени окисления образцов масла типа К4-20 (при температуре 190 °С в алюминиевом тигле в среде кислорода при давлении 3,5 МПа)								
ИВО, мин	-	2	17	9	6	16	14	10

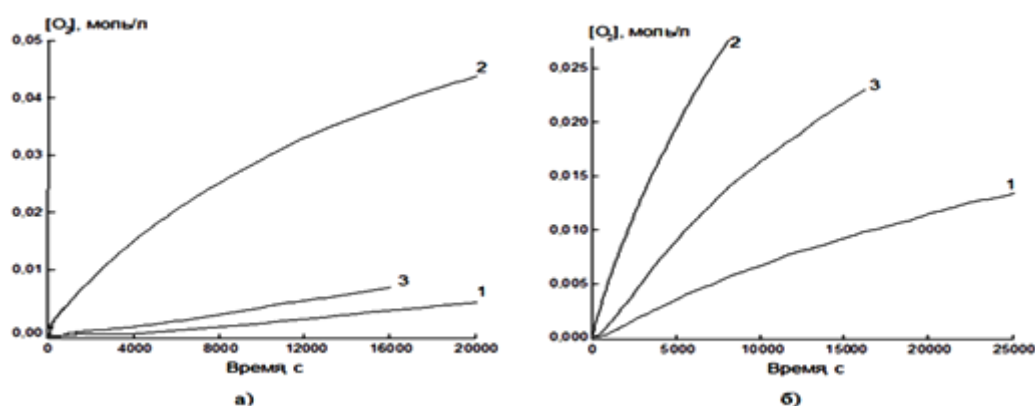
Установлено, что более близки по групповому углеводородному составу маслу МС-20 модельные смеси основы масла К4-20, полученные из гидрогенизатов 2, 5 и 6, с содержанием ароматических углеводородов 21,4 % мас., 22,1 % мас., 20,8 % мас., соответственно.

При расчете кольцевого состава по ASTM D 3238 установлено: углеводородная часть всех модельных смесей, без исключения, как и масла МС-20, состоит из нафтеновых колец и парафиновых цепей. Показано, что наиболее близки к маслу МС-20 по содержанию углерода в нафтеновых, ароматических кольцах и парафиновых цепях модельные смеси из гидрогенизаторов 2 и 5. При этом соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах, как и в МС-20 (3,0:1), наблюдается в модельной смеси из гидрогенизатора 2 (3,3:1).

Учитывая, что компрессорное масло, применяемое в компрессорах высокого давления, работает в жестких условиях под воздействием высоких температур и кислорода воздуха, одной из основных задач исследования было сопоставление термоокислительной стабильности образцов масла типа К4-20 с различным содержанием ароматических углеводородов, полученных введением в модельные смеси основы композиции антиокислительных присадок Агидол 110 и ДАТ, общее содержание которых составило 1,6 % мас. Приготовленные образцы компрессорного масла по основным физико-химическим свойствам отвечали нормам СТО 00151911-005-2010 с изм. № 1-3. Термоокислительную стабильность полученных образцов оценивали по величине индукционного времени окисления (ИВО) на ДСК. Результаты определения ИВО, приведенные в таблице 2, показали, что образцы 2, 5, 6 масла типа К4-20 с содержанием ароматических углеводородов на уровне 19-22 % мас. имеют максимальное индукционное время окисления, что свидетельствует об их высокой термоокислительной стабильности.

Из изученных образцов масла для исследования стабильности против окисления на ВДМУ (ИПХФ РАН) был выбран образец 2, основа которого содержит 21,4 % мас. ароматических углеводородов и характеризуется, как и МС-20, оптимальным соотношением содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах. Для сравнения использовали образец 4, основа которого содержит 13,6 % мас. ароматических углеводородов, и образец 1, основа которого

содержит минимальное количество ароматических углеводородов - 3,7 % мас. Из анализа процесса окисления образцов компрессорного масла следует, что большей антиокислительной стабильностью обладает образец 2 с содержанием ароматических углеводородов в основе 21,4 % мас. (рисунок 1).



- 1 - образец масла, приготовленный на основе 2 с содержанием ароматических углеводородов 21,4 % мас.;
- 2 - образец масла, приготовленный на основе 1 с содержанием ароматических углеводородов 3,7 % мас.;
- 3 - образец масла, приготовленный на основе 4 с содержанием ароматических углеводородов 13,6 % мас.

Рисунок 1. Количество кислорода, поглощенного в процессе автоокисления (а) и инициированного окисления (б) образцов масла типа К4-20 при 140°С, скорости инициирования $W_i = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с)

Впервые на основании результатов исследования модельных смесей с различным содержанием парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и смол выявлены зависимости термоокислительных свойств компрессорного масла от отдельных групп углеводородов основы, позволившие научно обосновать углеводородный состав основы компрессорного масла IV эксплуатационной группы:

- содержание ароматических углеводородов в основе масла в количестве 19-22 % мас. в смеси с парафино-нафтеновыми углеводородами обеспечивает требуемый уровень термоокислительных свойств;

- антиокислительные присадки Агидол 110 и ДАТ в количестве 1,6 % мас. эффективны в масле, основа которого содержит в своем составе не более

79 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов;

- ароматические моноциклические углеводороды могут содержаться в количестве до 17 % мас., бициклические - до 4 % мас.;

- содержание смолистых соединений, выполняющих роль естественных ингибиторов, в основе масла не должно превышать 2,7 % мас.;

- соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы основы должно составлять 3:1;

- оптимальный групповой углеводородный состав основы компрессорного масла, обеспечивающей высокие термоокислительные свойства масла IV эксплуатационной группы, включает 76-79 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов, 19-22 % мас. ароматических углеводородов, не более 2,7 % мас. смол.

Учитывая полученные результаты, было сделано заключение, что в случае применения эффективной композиции присадок в качестве основы масла К4-20 может быть использован образец 2, включающий 77,7 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов, 21,4 % мас. ароматических, 0,9 % мас. смолистых соединений. Соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах в полученном образце основы компрессорного масла, как и в масле МС-20, составляет 3:1.

Результаты гидрирования остаточного компонента базовых масел производства АО «АНХК» при давлении 24,0-26,0 МПа определили технологию производства основы компрессорного масла применительно к производственным мощностям АО «АЗКиОС».

На пилотной установке АО «АЗКиОС» в результате проведения исследований по выбору катализаторов и режимов гидрирования определены условия, обеспечивающие необходимую глубину гидрирования ароматических углеводородов остаточного компонента базовых масел: температура 350°C, давление 24,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,3 час⁻¹, соотношение водородсодержащего газа к сырью 1000:1 нм³/м³, система катализаторов ГО-38А

и СГК-5. В лабораторных условиях отработаны технологические параметры стадии стабилизации гидрогенизатов и выделения основы компрессорного масла.

Принципиальная схема производства основы масла К4-20 в АО «АЗКиОС» представлена на рисунке 2.

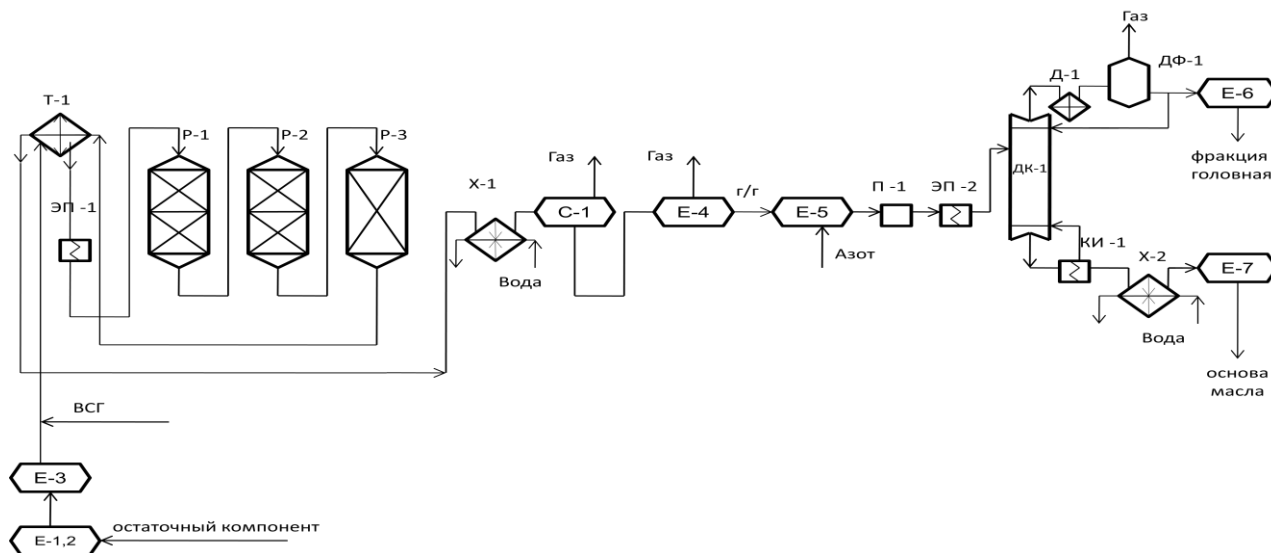


Рисунок 2. Принципиальная схема производства основы масла К4-20

Основу масла К4-20 с содержанием 19-22 % масс. ароматических углеводородов получают на оборудовании опытного производства углеводородов и их соединений АО «АЗКиОС» из остаточного компонента базовых масел производства АО «АНХК» методом гидрирования и гидродепарафинизации последовательно в реакторах P-1, P-2, P-3, загруженных катализаторами ГО-38А и СГК-5 (в соотношении 70:30). Из реактора P-3 газопродуктовая смесь проходит через теплообменник Т-1, где отдает часть тепла газо-сырьевой смеси и поступает в холодильник Х-1, затем в сепаратор С-1, в котором отделяется газовая фаза от жидкой. Жидкость-гидрогенизат из сепаратора поступает в емкость дросселирования Е-4, затем в Е-5, где происходит отдув сероводорода из гидрогенизата с помощью азота низкого давления. Из Е-5, очищенный от сероводорода нестабилизированный гидрогенизат, подается в трубное пространство пароподогревателя П-1, в электроподогреватель ЭП-1, затем в ректификационную колонну ДК-1. В результате тепло- и массообмена с верха

колонны в дефлегматор Д-1 поступают пары, содержащие низкокипящую фракцию (головной погон). Легкокипящие продукты, конденсируясь в дефлегматоре, поступают из него в делитель флегмы ДФ-1, из которого часть поступает на орошение в верх колонны, а другая часть - в сборник головного погона Е-6. Кубовый остаток из куба-испарителя через гидрозатвор и холодильник Х-2 самотеком поступает в сборник кубового остатка Е-7. При проведении разгонки гидрогенизата выделяют фракцию головную, основу компрессорного масла К4-20.

В промышленных условиях АО «АЗКиОС» получена опытная партия основы масла К4-20, проведена сопоставительная оценка группового углеводородного состава полученной основы и масла МС-20, установлено, что несмотря на различие в технологии основа масла К4-20 и масло МС-20 по углеводородному составу близки. Изготовлена опытно-промышленная партия основы масла К4-20 в количестве 1200 кг для получения в ПАО «СвНИИ НП» опытно-промышленной партии масла К4-20. Показано, что образец основы опытно-промышленной партии характеризуется требуемым содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (77,0 % мас.), ароматических углеводородов (22,0 % мас.) и смол (1,0 % мас.), по физико-химическим свойствам соответствует требованиям ТУ 38.4011189-2010 с изм.1.

На основе поэтапного масштабирования технологии в процессе наработки опытной и опытно-промышленной партий основы масла К4-20 определены ее технологические параметры:

-гидрирование и каталитическая гидродепарафинизация остаточного компонента базовых масел на системе катализаторов ГО-38А и СГК-5 при давлении 24,0-26,0 МПа, температурах в реакторах Р-1, Р-2 - 330-350 °С, в Р-3 - 320-330 °С, объемной скорости подачи сырья 0,20-0,33 час⁻¹, соотношении водородсодержащий газ : сырье 1000÷1500:1 нм³/м³;

-отдув сероводорода, растворенного в гидрогенизате, с помощью азота низкого давления;

-выделение основы масла на вакуумной колонне непрерывного действия при остаточном давлении 10-50 мм.рт.ст., скорости подачи сырья 60-90 л/час, температуре в кубе 350-360 °С, температуре сырья 220-235 °С, флегмовом числе 0,5-1,0.

Материальный баланс наработки 1 т основы масла К4-20 представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Материальный баланс наработки 1 т основы масла К4-20

Статьи баланса	% мас.	Расход, т
<i>Взято</i>		
Компонент базовых масел (остаточный)	90,14	1,381
Водород технический установки «Медаль»	9,86	0,151
<i>Итого</i>	100	1,532
<i>Получено</i>		
Основа компрессорного масла К4-20	65,27	1,000
Газ сбросной процесса гидрирования	15,54	0,238
Фракция головная от производства основы компрессорного масла К4-20	13,90	0,213
Технологические потери	5,29	0,081
<i>Итого</i>	100	1,532

Таким образом, на основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана основа компрессорного масла, углеводородный состав которой обеспечивает требуемый уровень термоокислительных и антинагарных свойств масла IV эксплуатационной группы для компрессоров высокого давления, и технология ее промышленного производства.

В четвертой главе представлены результаты реализации технологии промышленного производства основы масла для компрессоров высокого давления, технико-экономическая оценка производства основы масла, предложения по перспективному использованию результатов исследований.

Реализация технологии промышленного производства основы компрессорного масла К4-20 проходила в АО «АЗКиОС» в соответствии с

принятой процедурой постановки продукции на производство, которая была осуществлена в соответствии с ГОСТ Р 15.201-2000.

Согласно Технологии промышленного производства основы компрессорного масла К4-20 в АО «АЗКиОС» в период с мая по декабрь 2012 г. были наработаны промышленные партии основы компрессорного масла по ТУ 0253-062-00151911-2012, предназначенные для производства компрессорного масла К4-20 в ПАО «СвНИИ НП». Разработанная технология позволила получить основу компрессорного масла К4-20 группового углеводородного состава, близкого маслу МС-20 грозненского производства. Результаты исследований группового углеводородного состава образцов промышленных партий основы показали, что в образцах основы масла К4-20 содержание парафино-нафтеновых углеводородов изменялось в интервале 76-79 % мас., ароматических углеводородов - 20-22 % мас., смолистых соединений - 1,1-1,7 % мас.

Технология с применением процессов гидрирования и каталитической гидродепарафинизации при давлении 24,0 - 26,0 МПа высоковязкого остаточного компонента, получаемого из западно-сибирских нефтей, позволившая получить основу компрессорного масла установленного углеводородного состава, внедрена в технологию производства компрессорного масла К4-20.

Опытно-промышленная партия основы компрессорного масла К4-20, изготовленная в АО «АЗКиОС» по ТУ 38.4011189-2010 с изм.1, была использована в качестве сырья при наработке в ПАО «СвНИИ НП» опытно-промышленной партии масла К4-20, предназначенной для проведения комплекса испытаний, необходимых для получения допуска к применению в компрессорах высокого давления. Проведенными исследованиями установлено, что образец опытно-промышленной партии масла К4-20 по физико-химическим и эксплуатационным свойствам полностью соответствует требованиям СТО 00151911-005-2010 с изм.1-3. В процессе квалификационных, стендовых испытаний установлено, что использование в качестве основы компрессорного масла гидрированного остаточного компонента с содержанием ароматических

углеводородов 19-22 % мас. позволило повысить устойчивость компрессорного масла к воздействию высоких температур, давления и тем самым уменьшить склонность к образованию нагара. Результатами оценки изменения углеводородного состава масла К4-20 в процессе стендовых испытаний подтверждено, что соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы гидрированной основы компрессорного масла, как и масла МС-20 из грозненских нефтей, равное 3:1, обеспечивает стабильность кольцевой структуры в процессе испытаний.

На основании положительных результатов квалификационных, стендовых испытаний и санитарно-эпидемиологической экспертизы установленным порядком масло К4-20 (СТО 00151911-005-2010 с изм. 1-3) было допущено к применению в компрессорах высокого давления серии ЭК-30, эксплуатирующихся на объектах специального назначения (Решение №12/3 о допуске к применению в вооружении и военной технике масла К4-20 для компрессоров высокого давления производства ОАО «СвНИИ НП»).

Проведена технико-экономическая оценка эффективности производства основы масла К4-20. Чистый дисконтированный доход (NPV) составляет 41,02 млн. руб., цена 1 т основы масла - 324,18 тыс. руб.

Масло К4-20, разработанное с использованием предложенной основы, применяется в компрессорах высокого давления объектов Военно-Морского Флота, а так же в компрессорах воздуха среднего и высокого давления общепромышленного назначения, используемых в газоперекачивающих станциях, на атомных электростанциях, в космической отрасли.

В перспективе подходы к созданию масел программируемого углеводородного состава, изложенные в работе, и предложенная технология, основанная на сочетании процессов гидрирования и гидродепарафинизации при давлении 24,0-26,0 МПа, расширят возможности для создания высококачественных масел специального назначения.

Выводы

1. Обоснована глубина деароматизации остаточного компонента с целью получения основы масла регламентированного углеводородного состава для компрессоров высокого давления. Установлено, что содержание ароматических углеводородов в количестве 19-22 % мас. в смеси с парафино-нафтеновыми углеводородами в основе масла обеспечивает требуемый уровень термоокислительных свойств.
2. Показано, что производство основы компрессорных масел для смазки воздушных поршневых компрессоров высокого давления типа ЭК30А-1 из массовых нефтей месторождений Волго-Уральского и Западно-Сибирского регионов с использованием процессов, основанных на применении избирательных растворителей, не представляется возможным. Для производства высоковязких базовых масел необходимо применение каталитических гидрогенизационных процессов, позволяющих направленно изменять химическую структуру углеводородов, содержащихся в масляных фракциях.
3. Установлено, что основа компрессорного масла К4-20, включающая до 79 % мас. парафино-нафтеновых, 19 - 22 % мас. ароматических углеводородов, не более 2,7 % мас. смолистых соединений, обеспечивает высокую термоокислительную стабильность и низкую склонность к образованию высокотемпературных отложений, соотношение содержания углерода в нафтеновых и ароматических кольцах усредненной молекулы гидрированной основы масла, равное 3:1, - стабильность кольцевой структуры в процессе эксплуатации.
4. Предложено для получения основы масла К4-20 требуемого углеводородного состава с регламентированным содержанием углеводородов различного строения осуществлять обработку высоковязких остаточных компонентов, получаемых из западно-сибирских нефтей, на основе принципиально новой технологии, предусматривающей использование современных каталитических гидрогенизационных процессов при давлении 24,0 - 26,0 МПа, температуре 350 °С,

объемной скорости подачи сырья $0,3 \text{ час}^{-1}$, соотношении водородсодержащего газа к сырью $1000:1 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ на системе катализаторов ГО-38А и СГК-5, отличающейся от технологии получения масла МС-20, основанной на применении сольвентных процессов.

5. Установлено, что образец опытно-промышленной партии основы компрессорного масла К4-20 характеризуется требуемым содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (77,0 % мас.), ароматических углеводородов (22,0 % мас.) и смол (1,0 % мас.), по физико-химическим свойствам соответствует требованиям ТУ 38.4011189-2010 с изм № 1. Стендовыми испытаниями опытно-промышленной партии масла К4-20 подтверждено, что уровень ее склонности к нагарообразованию и противоизносных свойств обеспечивает надежную работу компрессоров высокого давления типа ЭК30А-1.

6. Разработанная технология производства основы компрессорного масла К4-20 с использованием процессов гидрирования и каталитической гидродепарафинизации высоковязкого остаточного компонента, получаемого из западно-сибирских нефтей, внедрена в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», что позволило организовать производство компрессорного масла К4-20 в ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», осуществить допуск его к применению в компрессорах высокого давления и обеспечить надежную их эксплуатацию в течение установленного ресурса.

**Основные положения диссертационной работы опубликованы
в следующих работах:**

1. Тыщенко В.А., Гаврилова И.А., Шейкина Н.А., Шейкина М.А. Разработка технологии получения компрессорного масла на нефтяной основе для компрессоров высокого давления, эксплуатирующихся на объектах ВМФ МО РФ // В сб. тез. докл. Всерос. науч. конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения). - Самара: Самарский Государственный Технический университет. - 2012. - С. 131-132.

2. Шейкина Н.А., Гаврилова И.А., Тыщенко В.А., Догадин О.Б., Волгин С.Н., Бартко Р.В., Куликова И.А., Шейкина М.А., Бочаров А.П. Влияние углеводородного состава основы на термоокислительные свойства компрессорного масла К4-20 // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013. -№6. - С. 13-16.
3. 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.
4. Тыщенко В.А., Волгин С.Н., Шейкина М.А. Влияние углеводородного состава основы компрессорного масла К4-20 на его термоокислительные свойства // В сб. тез. докл. Международной научно-технической конференции «50 лет Химмотологии. Основные итоги и направления развития». - Москва, - 2014. - С. 220-222.
5. Шейкина М.А., Тыщенко В.А., Волгин С.Н. Разработка основы энергонагруженного компрессорного масла регламентируемого углеводородного состава с использованием процесса гидрирования при высоком давлении // Вестник СамГТУ. - 2015. - №2 (46). - С. 146-151.
6. Тыщенко В.А., Шейкина М.А., Гаврилова И.А. Исследование современных гидрокаталитических процессов при давлении 24,0-26,0 МПа для получения специальных масел регламентированного химического состава // Материалы международной научно-практической конференции - Уфа. - 2015. - С. 81.

Автор выражает глубокую благодарность за постоянное внимание и помощь в работе над диссертацией д.т.н., профессору С.Н. Волгину.

Подписано в печать

Заказ № Тираж экз.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная

Печать офсетная. Усл. п. л. 1,06

Усл. кр. - отт.1,16. Уч.-изд.л.1,05

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета.
443100, г.Самара, ул.Молодогвардейская, 244.