

УДК 665.663.9

Технологии получения моторных масел с низкотемпературными свойствами

© А. С. Нетупская, М. Е. Мостовская, Т. А. Подгорбунская
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. По мере развития промышленности и техники возрастает потребность в качественных моторных маслах, отвечающих технологическим и экологическим требованиям. Одним из ключевых показателей качества является температура застывания, позволяющая судить о возможности эксплуатации моторного масла в условиях низких температур. В зимнее время компоненты масла претерпевают изменения, связанные с образованием кристаллической структуры, являющейся причиной потери текучести масла. Потеря подвижности смазочного материала приводит к невозможности свободного перемещения элементов двигателя, износу деталей и в конечном итоге к поломке. Содержание парафинов нормального строения оказывает прямое влияние на образование кристаллических решёток, которые препятствуют течению масла. В статье рассматриваются основные способы снижения температуры застывания моторных масел. Среди способов снижения температуры застывания широкое применение нашёл процесс депарафинизации масляных фракций, заключающийся в удалении парафинов нормального строения. Однако чрезмерно глубокая депарафинизация может привести к ухудшению эксплуатационных свойств масел, снижению смазывающей способности и индекса вязкости. Современный способ депарафинизации – это процесс каталитической депарафинизации (гидродепарафинизации). Он является дорогостоящим, так как требует использования водородсодержащего газа. Оптимальным способом производства низкотемпературных масел является частичная депарафинизация масляных фракций с дальнейшим снижением температуры застывания за счёт введения депрессорных присадок.

Ключевые слова: масла, депарафинизация, депрессорная присадка, температура застывания, низкозастывающее масло

Technologies for obtaining motor oils with low temperature properties

© Albina S. Netupskaya, Maria E. Mostovskaya, Tatiana A. Podgorbunskaya
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation

Abstract. With the development of industry and technology, the need for high-quality engine oils that meet technological and environmental requirements increases. One of the key quality indicators is the pour point, which makes it possible to judge the possibility of engine oil operation at low temperatures. In winter, the components of the oil undergo changes associated with the formation of a crystal structure, which is the reason for the loss of fluidity of the oil. The loss of mobility of the lubricant leads to the impossibility of free movement of engine elements, wear of parts and, ultimately, to breakdown. The content of normal paraffins has a direct effect on the formation of crystal lattices, which impede the flow of oil. The article discusses the main ways to reduce the pour point of engine oils. Among the methods of lowering the pour point, the process of dewaxing of oil fractions, which consists in the removal of paraffins of a normal structure, has found wide application. However, excessively deep dewaxing can lead to a deterioration in the performance properties of oils, a decrease in lubricity and viscosity index. The modern dewaxing method is a catalytic dewaxing (hydrodewaxing) process. It is expensive as it requires the use of a hydrogen containing gas. The optimal method for the production of low-temperature oils is a partial depara-finishing of oil fractions with a further decrease in the pour point due to the introduction of depressants.

Keywords: oils, dewaxing, depressant additive, pour point, low-solidifying oil

В настоящее время идёт интенсивный рост производства моторных масел и увеличение требований к их качеству. Мощность современных двигателей растёт, рабочие условия становятся жёстче, что повышает требования к качеству масел. Одним из главных показателей качества масла явля-

ется температура его застывания. В России, обладающей большой долей территорий с суровыми климатическими зонами, потребность в маслах с низкой температурой застывания только увеличивается. При работе двигателей в зимнее время значение способности масла сохранять текучесть возрас-

тает. Недостаточная смазка деталей приводит к выходу из строя основных узлов двигателей из-за избыточного трения. Низкие температуры оказывают влияние на структуру компонентов масел. Масло затвердевает с образованием осадка, состоящего из микрокристаллов парафинов, из которых далее возникает кристаллическая структура, препятствующая движению жидкой фазы.

Другой причиной актуальности проблемы получения смазывающих материалов с улучшенными низкотемпературными свойствами можно считать увеличение процента вовлечённости в нефтепереработку тяжёлых нефтей. От углеводородного состава исходного сырья зависит и состав базового масла, из которого в дальнейшем получают товарное масло. Основное отрицательное влияние на низкотемпературные свойства масел оказывают парафины, в которых с увеличением числа атомов углерода температура застывания растёт. Парафиновые углеводороды образуют пространственный кристаллический каркас, который задерживает в себе свободное масло. Для получения низкотемпературных масел содержание н-парафинов не должно превышать 2–7 %. При этом изо-парафины образуют кристаллы гораздо меньшего размера, обладают менее прочной структурой и не препятствуют течению масла [1]. Вследствие чего парафиновые углеводороды изо-строения являются желательными компонентами масла в отличие от парафинов нормального строения. Наличие смолисто-асфальтеновых веществ также оказывает влияние на температуру застывания. Однако смолисто-асфальтеновые вещества обладают отличными смазывающими способностями за счёт серо- и кислородсодержащих соединений. В концентрации до 1 % смолы оказывают стабилизирующее действие на масло, снижают скорость его окисления [2].

Для получения качественных масел, пригодных для эксплуатации в условиях низких температур, применяют следующие методы:

- разбавление базового масла более лёгкой фракцией, содержащей алканы нормального строения C_6-C_{14} ;

- использование депрессорных присадок, снижающих температуру застывания за счёт действия на процессы кристаллизации парафинов;

- облегчение фракционного состава масляных фракций, достигаемое понижением конца кипения дистиллятных фракций,

что приводит к уменьшению концентрации высококипящих н-парафинов;

- депарафинизация масел – процесс, направленный на снижение концентрации парафиновых углеводородов нормального строения.

Разбавление нефтепродуктов является нерациональным способом снижения температуры застывания масел, приводящим к повышенному вовлечению лёгких разбавителей, что отрицательно влияет на смазывающую способность и усиливает износ деталей двигателя. Снижение конца кипения дистиллятных фракций приводит к неполному использованию потенциала исходного сырья. Оба метода негативно сказываются на экономике нефтеперерабатывающего предприятия [3]. Применение данных способов неизбежно приводит к ухудшению эксплуатационных свойств моторных масел. Разбавление масла топливными фракциями приводит к уменьшению температуры вспышки – одного из основных показателей качества моторного масла. В результате повышается испаряемость масла, его расход и скорость роста вязкости в процессе срабатывания [4].

На сегодняшний день депарафинизация является основным методом выделения из масел высокоплавких компонентов. Депарафинизация включает в себя несколько типов процессов, таких как каталитическая депарафинизация и низкотемпературная депарафинизация с использованием селективных растворителей.

Процесс низкотемпературной депарафинизации основывается на избирательной растворимости определённых углеводородов в различных растворителях при низких температурах. Растворимость зависит от способности молекулы углеводорода к поляризации. Парафины нормального строения из-за структурных особенностей строения обладают малой поляризуемостью и растворяются в полярных растворителях только под действием дисперсионных сил. Растворимость других компонентов масла происходит под действием ориентационного и индуктивного взаимодействия, при этом влияние полярных сил на данные компоненты столь велико, что они остаются в растворённом состоянии даже при снижении температуры. При проведении депарафинизации дисперсионные силы ослабевают. Происходит усиление действия полярных сил, и в результате в определённый момент твёрдые парафины выпадают и объединя-

ются в кристаллы благодаря длинным неразветвлённым цепям.

Для более полного выделения парафина необходимо создать максимально благоприятные условия для роста кристаллов. Чем больше кристалл и правильнее его геометрическая форма, тем проще выделить кристалл из рафината. Высокая вязкость раствора и большая скорость осаждения не позволяет кристаллам вырасти до оптимальных размеров. Сильное разбавление парафинистого масла растворителями также негативно сказывается на росте кристаллов. При чрезмерном разбавлении концентрация парафинов снижается, путь молекул до встречи друг с другом увеличивается, что замедляет скорость роста кристаллов [5].

Применяемый растворитель должен отвечать ряду требований [6]:

- в процессе депарафинизации при рабочих температурах растворитель должен взаимодействовать только с жидкими углеводородами, при этом не растворять твёрдые компоненты;

- иметь температуру застывания ниже температуры проведения депарафинизации, в противном случае растворитель будет кристаллизироваться, что приведёт к забиванию фильтров;

- давать низкий температурный эффект депарафинизации, то есть разность между температурой депарафинизации и температурой депарафинированного масла должна быть минимальна;

- растворитель и сырьё должны значительно отличаться плотностями для упрощения разделения фаз;

- быть экономически выгодным и отвечать экологическим требованиям, а также обладать низкой коррозионной активностью.

Широкое применение нашли такие растворители, как смеси ароматических углеводородов с кетонами, смеси метилхлорида и 1,2-дихлорэтана. Получают распространение кетоновые растворители на основе метилизобутилкетона и метилэтилкетона. Эффективность применения данных смесей зависит от молекулярной массы и степени разветвления кетона, увеличение которых приводит к повышению выхода базового масла и скорости фильтрования. Как растворитель при депарафинизации хорошо показывает себя метилизопропилкетон [7].

Растворитель, добавленный в масляную фракцию, снижает вязкость и усиливает кристаллизацию n-парафинов, которые легко отделить фильтрами от масла. После

разделения получают рафинат и раствор твёрдых парафиновых углеводородов [8].

Низкотемпературная депарафинизация сопровождается рядом недостатков. Только на процесс депарафинизации уходит 40 % всех расходов при производстве товарных масел. Затраты возможно сократить за счёт совершенствования процесса.

Водяной пар, используемый на установках депарафинизации масляных дистиллятов, при взаимодействии с нефтепродуктом и растворителями загрязняется. Его конденсат может представлять экологическую опасность. Уже сейчас в промышленности наметилась тенденция отказа от использования водяного пара как теплоносителя из-за ужесточения экологических требований к стокам и выбросам [9].

Последним недостатком процесса, требующим доработки, считается использование токсичных и взрывоопасных веществ, таких как толуол и аммиак, их применение представляет опасность для работников, обслуживающих установку. Аммиак, применяемый в холодильных установках процесса депарафинизации, относится к IV классу опасности. Для минимизации негативного влияния на персонал и для предотвращения выбросов в атмосферу необходимо минимизировать время пребывания персонала на установке и оборудовать её воздухоотделителями. Отсюда возникает вопрос об увеличении затрат на производство моторных масел [10].

Современным способом снижения температуры застывания моторных масел является каталитическая депарафинизация, процесс которой осуществляется на специальных металлсодержащих цеолитных катализаторах с применением водородсодержащего газа. В отличие от низкотемпературной депарафинизации в процессе каталитической депарафинизации не происходит удаление n-аканов, а осуществляется их химическое преобразование.

В ходе каталитической депарафинизации молекулы парафиновых углеводородов подвергаются селективному гидрокрекингу, что приводит к расщеплению парафиновых углеводородов с длинными цепями. Часть парафинов под действием катализаторов подвергается изомеризации с получением молекул разветвлённого строения [11]. Одновременно с гидрокрекингом и изомеризацией идёт гидрирование, в ходе которого олефины и ароматические соединения насыщаются водородом. Происходит раз-

рыв циклических соединений в ходе реакции гидродециклизации.

Катализаторы гидродепарафинизации являются бифункциональными и имеют в своём составе металлы [12]. Они в большинстве случаев представляют собой композицию из цеолита, который обеспечивает селективный гидрокрекинг парафинов, и активного компонента для гидрирования ненасыщенных продуктов крекинга. Также в составе присутствует связующий материал, придающий прочность. Вследствие высокой чувствительности данных катализаторов к каталитическим ядам возникает необходимость предварительной гидроочистки сырья, что требует дополнительных затрат водородсодержащего газа, что также увеличивает стоимость депарафинизации.

Процесс каталитической депарафинизации был разработан в 1981 году компанией Mobile Oil Corporatio. Технология получила название Mobil Lube Dewaxing (MLDW).

Технология MLDW относится к селективной каталитической депарафинизации. Сырьё последовательно проходит две стадии – депарафинизацию и гидроочистку (рис. 1).

Сырьё, нагнетаемое насосом, смешивается с газом, состоящим из свежего технического водорода и водородсодержащего циркуляционного газа. Смесь подогревается в теплообменниках, проходит печь и поступает в реактор депарафинизации Р-1, заполненный бифункциональным катализатором. Далее продукты каталитической реакции поступают в реактор Р-2, в котором проходит удаление соединений серы и азота, а также гидрирование части ненасыщенных углеводородов. Данная стадия носит название гидрофинишинга и предназначена для доочистки масла. Далее продукты реакции проходят теплообменник и последовательно проходят сепаратор высокого давления С-4 и сепаратор низкого давления С-2, в которых происходит разделение жидкой и газовой фаз. Газовая фаза из сепаратора С-2 направляется в блок очистки газов, происходит отделение лёгких углеводородов от водородсодержащего газа, который подаётся на рециркуляцию. Жидкая фаза поступает в колонну стабилизации К-1 для выделения базового масла [13].

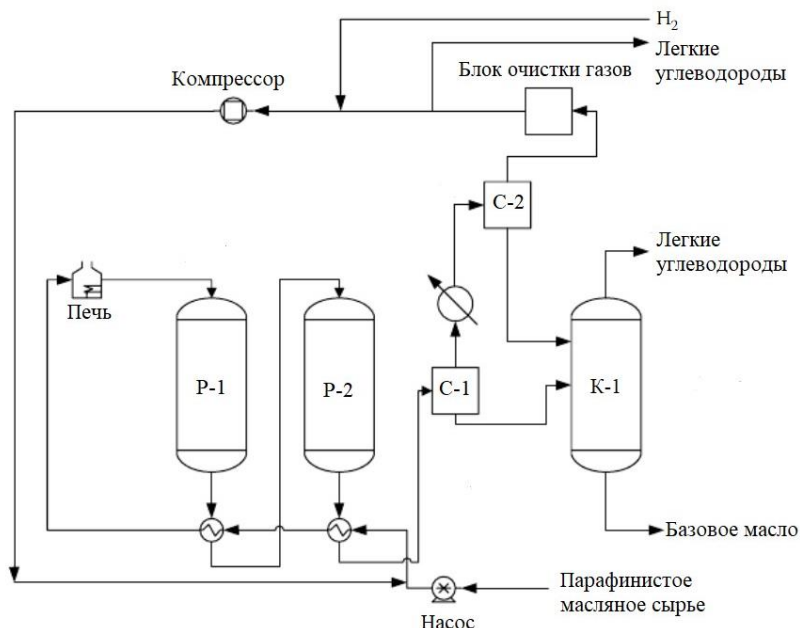


Рис. 1. Технологическая схема установки каталитической депарафинизации фирмы MLDW: Р-1 – реактор депарафинизации, Р-2 – реактор гидроочистки, К-1 – колонна стабилизации; С-1 – сепаратор высокого давления, С-2 – сепаратор низкого давления

После крекинга и изомеризации парафинов в продукте реакций присутствуют непредельные соединения, которые приводят к смолообразованию. По этой причине депарафинизат подвергают финишной очистке. Для этого катализатор депарафинизации

часто сочетают с катализатором гидроочистки. Существует несколько схем комбинирования катализаторов:

– в случае стойкости к гетероатомным соединениям катализатор депарафинизации

размещают перед катализатором гидроочистки;

– размещение катализатора депарафинизации между слоями катализатора гидроочистки;

– размещение катализатора депарафинизации после катализатора гидроочистки (в

случае использования катализатора, чувствительного к соединениям серы и азота).

Слой катализатора можно расположить в общем реакторе. Вариант размещения зависит от концентрации гетероатомных соединений в сырье (рис. 2) [14].

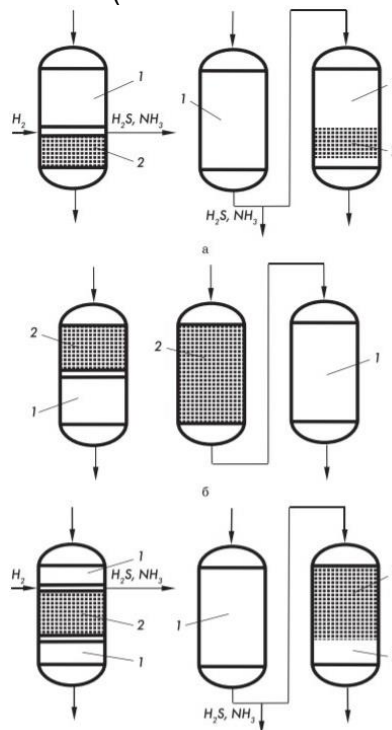


Рис. 2. Размещение катализаторов гидроочистки и депарафинизации в реакторном блоке установки каталитической депарафинизации в зависимости от содержания серы и азота в сырье: а – высокое содержание; б – низкое содержание; в – умеренное содержание

Для решения проблемы застывания масел при значительных понижениях температуры используют специальные депрессорные присадки с различным химическим составом. Механизм работы депрессорной присадки основан на влиянии её компонентов на процесс кристаллизации твёрдых углеводородов. Депрессант адсорбируется на поверхности кристалла парафина и препятствует их слипанию с образованием пространственного кристаллического каркаса [15].

Депрессорные присадки можно разделить на три группы. К первой группе депрессоров относят молекулы, построенные таким образом, что парафиновая цепь углеводорода связана с ароматическим кольцом. Примером служат присадка парафлор и депрессор АзНИИ.

Депрессоры второй группы наряду с атомами углерода и водорода содержат гетероатомы. Примером таких присадок служат окисленный петролатум, ДФ-1 и сантопур.

Полимерные присадки относят к третьей группе. Высокомолекулярные соединения обладают не только высокими депрессорными свойствами, но и имеют хорошую загущающую способность. Среди полимерных депрессоров часто используют сополимеры этилена с полярными мономерами, например, тройные сополимеры этилена и винилацетата. Набирают популярность полиметакрилатные присадки, отличающиеся высокой эффективностью и простотой производства [16].

На эффективность применения депрессорной присадки прямое влияние оказывает её концентрация в базовом масле. После достижения оптимальной концентрации дальнейшее увеличение количества присадки перестаёт оказывать влияние на температуру застывания масла. Так, например, для депрессора полиметакрилата Д увеличение концентрации свыше 0,25 % не имеет смысла.

Способ введения депрессорной присадки имеет большое значение. Если попытаться

ввести присадку в масло, нагретое до температуры, близкой к кристаллизации парафина, то она не окажет практического влияния на изменение температуры застывания масла. Присадка эффективна лишь в том случае, если она введена до начала высадки кристаллов парафина. Для введения присадки масло необходимо нагреть на 5–10 градусов выше температуры помутнения.

Другим фактором эффективности присадки является состав базового масла. Соединения ароматического ряда способны блокировать действие депрессоров. Масла с парафино-нафтеновыми углеводородами в составе напротив обладают высокой чувствительностью к депрессорным присадкам, особенно это относится к насыщенным углеводородам нормального строения. Твёрдые углеводороды в составе базового масла должны быть приведены к оптимальной концентрации, выше или ниже которой присадка не способна оказать существенного влияния на температуру застывания. При содержании парафина меньше 0,25 % и больше 6 % депрессорные присадки не оказывают влияния на свойства масла.

Спрос на высококачественные масла,

способные работать при низких температурах, растёт. Получить моторные масла с достаточно низкой температурой застывания можно несколькими методами, но ни один из них не лишён недостатков. Современным способом снижения температуры застывания является каталитическая депарафинизация. Это крайне дорогой и сложный процесс, позволяющий добиться высокой степени извлечения парафинов, что существенно улучшает низкотемпературные свойства масел. Между тем чрезмерно глубокая депарафинизация может удалить ценные углеводороды. Это, в свою очередь, приведёт к ухудшению эксплуатационных свойств, таких как индекс вязкости. Депрессорные присадки позволяют снизить температуру застывания до необходимого значения, а также уменьшают затраты на процесс депарафинизации. Сегодня одним из наиболее экологически и экономически эффективных способов улучшения низкотемпературных свойств масел является частичная депарафинизация масел с дальнейшим снижением температуры застывания посредством введения депрессорных присадок.

Список источников

1. Пашукевич С. В. Исследование влияния депрессорных присадок на физико-химические свойства моторного масла // Омский научный вестник. 2021. № 3. С. 30–34.

2. Братков А. А., Шимонаев Г. С., Горенков А. Ф. Теоретические основы химмотологии. М.: Химия, 1985. 320 с.

3. Гайнуллин Р. Р., Гизятуллин Э. Т., Солодова Н. Л., Абдуллин А. И. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 10. С. 257–265.

4. Иванов И. Г., Пронин И. В. Изменение температуры вспышки моторного масла от степени разбавления его топливом по результатам эксперимента // Эффективность технической эксплуатации и автосервиса транспортных и технологических машин: сб. науч. статей по материалам III Междунар. науч. конф. (г. Саратов, 14 апреля 2017 г.). Саратов, 2017. С. 44–45.

5. Гасанзаде Э. И. Анализ процесса депарафинизации масел // Достижения науки и образования. 2019. № 5 (46). С. 42–43.

6. Хамидов Д. Г., Базаров Г. Р. Физико-химические основы процесса депарафинизации нефтепродуктов // Вопросы науки и образования. 2017. № 3. С. 29–30.

7. Шавалиев И. О., Белоусова О. Ю., Кутепов Б. И., Япаев Р. Ш. Совершенствование про-

цесса депарафинизации рафинатов на масляном производстве // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. № 2. С. 66–70.

8. Никулин А. В., Кувшинникова А. Д., Чинаров М. С. О совершенствовании процесса депарафинизации масел на нефтеперерабатывающем предприятии // Студенческий научный поиск – Науке и образованию XXI века: материалы XI Междунар. студенческой науч.-практ. конф. (г. Рязань, 26 апреля 2019 г.). Рязань, 2019. С. 19–23.

9. Родин С. С., Зотов Ю. Л., Моршкин В. Ю., Федянов Е. А., Шишкин Е. В. Совершенствование технологии получения высоковязких масел с помощью эффективного перераспределения энергетических ресурсов // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 1. С. 37–45.

10. Реховская Е. О., Нагибина И. Ю., Иванов А. Ю. Предотвращения неорганизованных выбросов аммиака в установках депарафинизации масел // Динамика систем, механизмов и машин. 2017. Т. 5. № 2. С. 90–95.

11. Варламова Е. О., Анищенко О. В. Анализ процессов получения базовых масел // Молодой ученый. 2018. № 21 (207). С. 24–26.

12. Киселёва Т. П., Алиев Р. Р., Посохова О. М., Целютина М. И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 2 // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-

технические достижения и передовой опыт. 2016. № 2. С. 3–8.

13. Lynch T. R. Process chemistry of lubricant base stocks. Mississauga: CRC Press, 2008. 392 p.

14. Киселёва Т. П., Алиев Р. Р., Посохова О. М., Целютина М. И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. № 1. С. 3–8.

15. Жирков Н. П., Захарова С. С. Низкозастывающее базовое масло из Талаканской

нефти и применение метода планирования эксперимента для установления оптимального содержания присадок // Вестник Северо-Восточного Федерального университета им. М. К. Аммосова. 2017. № 1 (57). С. 62–71.

16. Ивченко П. В., Нифантьев И. Э. Полимерные депрессорные присадки: синтез, микроструктура, эффективность // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2018. Т. 60. № 5. С. 384–401.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Нетупская Альбина Сергеевна,

студентка группы ХТТбп-18-2,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: amantesamentes1998@mail.ru

Мостовская Мария Евгеньевна,

студентка группы ХТТбп-18-2,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: mari.mostovskaya@mail.ru

Подгорбунская Татьяна Анатольевна,

кандидат химических наук,
доцент кафедры химической технологии
им. Н. И. Ярополова,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: pta2004@mail.ru

Albina S. Netupskaya,

Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: amantesamentes1998@mail.ru

Maria E. Mostovskaya,

Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: mari.mostovskaya@mail.ru

Tatiana A. Podgorbunskaya,

Cand. of Sci. (Chemistry),
Associate Professor, Department of Chemical
Technology named after N. I. Yaropolov,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: pta2004@mail.ru