

Институт
химических
процессов

В. М. Капустин, Б. П. Тонкокозев, Ш. П. Фурт

Технология переработки нефти

Часть 3

Производство нефтяных смазочных материалов

«ХИМИЯ»



РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина



В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс

Технология переработки нефти

Часть третья

Производство нефтяных смазочных материалов

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология»

«Химия»



РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина

МОСКВА 2014

УДК 665.6/.7(075.8)
ББК 35.514-6*3,1(я73)
К20

Издание осуществлено при финансовой поддержке
ООО «ЛЛК-Интернешнл»

Редактор *О. А. Черткова*

Рецензент доцент, кандидат технических наук В. М. Школьников

Капустин В. М., Тонконогов Б. П., Фукс И. Г.

К20 Технология переработки нефти: Учеб. пособие. В 4-х частях. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов.— М.: Химия, 2014.— 328 с.: ил.— (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 978—5—98109—097—4

Третья часть учебного пособия «Технология переработки нефти» посвящена смазочным материалам. Дан исторический обзор развития производства смазочных материалов, описаны их физико-химические свойства и классификация.

Подробно рассмотрены основные процессы очистки масляного сырья: деасфальтизация, депарафинизация, селективная и адсорбционная очистка. Значительный объем отведен наиболее современным термогидрокаталитическим процессам и их месту в поточных схемах производства масел.

Наряду с описанием технологии получения масел представлены также процессы получения присадок к маслам, твердых нефтяных углеводородов, пластичных смазок, смазочно-охлаждающих технологических средств. Отдельные главы посвящены приготовлению товарных масел, улучшению их качества с помощью присадок и использованию сырья синтетического и природного происхождения. Рассмотрены вопросы экологической безопасности эксплуатации установок масляного производства и пути утилизации отработанных смазочных материалов. Дана оценка перспектив развития производства и улучшения качества смазочных материалов. Учебное пособие содержит список рекомендованной литературы.

Для студентов нефтяных вузов и факультетов; может быть полезно специалистам, работающим в области переработки нефти, экономистам и экологам, а также занимающимся нефтяным бизнесом — от добычи нефти до реализации готовой продукции.

УДК 665.6/.7(075.8)
ББК 35.514-6*3,1(я73)

ISBN 978—5—98109—097—4

© РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2014
© Издательство "Химия", 2014



КАПУСТИН Владимир Михайлович

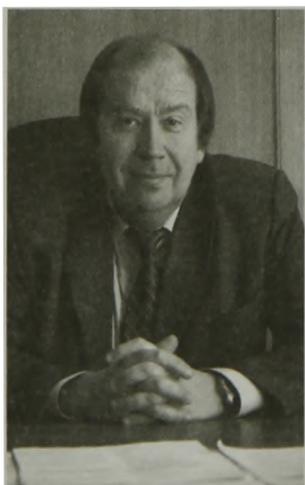
Доктор технических наук, профессор, действительный член РАЕН, Заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой «Технология переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, генеральный директор Всероссийского научно-исследовательского и проектного института нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Член президиума Российского национального комитета Мирового нефтяного совета, Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков России, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники в 2002 и в 2009 гг., Почетный нефтехимик, Почетный работник ТЭК, Почетный работник высшего профессионального образования.

Ранее работал вице-президентом ОАО «ТНК», швейцарской компании «VITOL», голландской компании «ICD», консультантом американской компании *Amoco*, катализаторных американских компаний *Grace Davison*, *Criterion*. Под его руководством спроектированы НПЗ «ТАНЕКО», комплексы установок по каталитическому крекингу в НК «ТАИФ», Рязанской НПК и установки изомеризации «Газпромнефть-МНПЗ».

Автор более 400 научных трудов, из них 7 монографий, 14 учебников и учебных пособий, 86 авторских свидетельств и патентов, 266 статей.

Под его руководством защищены 17 кандидатских и 2 докторские диссертации.



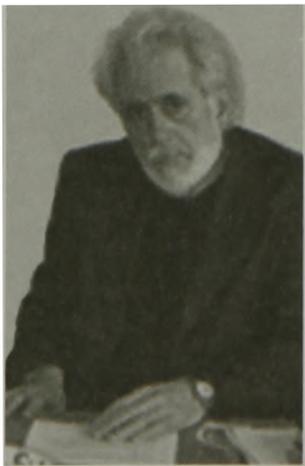
ТОНКОНОГОВ Борис Петрович

Доктор химических наук, профессор, действительный член РАЕН, декан факультета химической технологии и экологии (с 1999 г.), заведующий кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии (с 2007 г.) Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. Почетный работник высшего профессионального образования, Почетный нефтехимик, Почетный работник ТЭК.

В 1973 г. окончил МИНХ и ГП им. И. М. Губкина по специальности «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза». С момента окончания и по настоящее время работает в Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина.

Под его руководством защищены 7 кандидатских диссертаций. Автор более 150 учебно-методических и научных работ.

ФУКС Игорь Григорьевич (1937–2010)



Доктор технических наук, профессор, действительный член РАЕН и Украинской нефтегазовой академии, Заслуженный деятель науки РФ.

В 1959 г. окончил МИНХ и ГП им. И. М. Губкина по специальности «Технология переработки нефти и газа», в котором проработал до 2010 г. С 1992 по 2007 гг. — заведующий кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии.

В 1993–1994 гг. — декан факультета химической технологии и экологии. При его участии разработано 20 новых видов масел и смазок, получено около 50 авторских свидетельств и патентов. Под его руководством защищены 42 кандидатские и 4 докторские диссертации.

Автор более 400 публикаций, в том числе 14 монографий и 15 учебных пособий.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Подготовка специалистов в области производства и применения смазочных материалов — важнейшая задача экономики любой страны. От уровня квалификации технологического персонала зависит, в конечном итоге, надежность и эффективность всех видов техники. Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина на протяжении многих лет является крупнейшим центром подготовки специалистов в области смазочных материалов. В его стенах Н. И. Черножуковым создан классический учебник по производству смазочных материалов, выдержавший десятки изданий в нашей стране и за рубежом.

Рецензируемая книга является чрезвычайно своевременным и востребованным изданием, отражающим значительные изменения в отрасли, произошедшие со времени перехода экономики на рыночные отношения. Авторы достаточно полно систематизировали такие понятия, как функции смазочных материалов, требования к ним, физико-химические свойства смазочных материалов, классифицировали смазочные материалы по источникам сырья, составу, технологии производства и по назначению.

Технологии процессов селективной очистки и депарафинизации представлены на современном научно-техническом уровне. Следует отметить, что промышленное освоение этих процессов осуществлялось в период пятидесятых-шестидесятых годов прошедшего столетия.

Главной отличительной особенностью нового учебника является подробное освещение наиболее перспективных технологических процессов производства нефтяных масел — гидрогенизационных, которые будут определять в ближайшие годы развитие отрасли.

Практическую новизну представляют разделы по синтетическим базовым маслам и маслам растительного происхождения.

В целом рецензируемая книга отражает все стороны технологических процессов производства нефтяных смазочных материалов, а вместе с частями 1, 2 и 4 учебного пособия "Технология переработки нефти" позволит значительно улучшить подготовку молодых специалистов.

Канд. техн. наук, доцент



В. М. Школьников

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	10
Раздел I. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ	13
Глава 1. Становление и развитие производства смазочных материалов	13
Глава 2. Классификация смазочных материалов и их эксплуатационные свойства ...	22
2.1. Физико-химические и эксплуатационные свойства смазочных материалов	24
2.1.1. Вязкость. Вязкостно-температурные характеристики	25
2.1.2. Трибологические свойства	26
2.1.3. Низкотемпературные свойства	27
2.1.4. Антиокислительные свойства	28
2.1.5. Антикоррозионные свойства	30
2.1.6. Нагарообразование	32
2.2. Химические свойства смазочных материалов	33
2.2.1. Углеводородные компоненты	33
2.2.2. Гетероатомные компоненты	35
2.3. Товарные масла	36
2.3.1. Базовые масла	36
2.3.1.1. Нефтяные базовые масла	37
2.3.1.2. Синтетические базовые масла	38
2.3.1.2.1. Синтетические углеводородные базовые масла	38
2.3.1.2.2. Синтетические неуглеводородные базовые масла	39
2.3.1.3. Базовые масла растительного происхождения	40
2.3.1.4. Смесевые компаундированные базовые масла	41
2.3.2. Присадки к базовым маслам	41
2.3.2.1. Классификация и эффективность действия присадок	43
2.3.2.1.1. Вязкостные присадки	45
2.3.2.1.2. Антиокислительные присадки	46
2.3.2.1.3. Моюще-диспергирующие присадки	49
2.3.2.1.4. Депрессорные присадки	55
2.3.2.1.5. Присадки, улучшающие смазывающие свойства масел	57
2.3.2.1.6. Антикоррозионные присадки и ингибиторы коррозии	59
2.3.2.1.7. Присадки специального назначения	60
2.3.2.1.7.1. Антипенные присадки	60
2.3.2.1.7.2. Адгезионные присадки	61
2.3.2.1.7.3. Антисептики	61
2.3.2.1.8. Многофункциональные присадки и пакеты (композиции) присадок ...	61
2.3.3. Товарные нефтяные масла	63
2.3.3.1. Товарные смазочные масла	63
2.3.3.1.1. Моторные масла	63
2.3.3.1.1.1. Масла для бензиновых двигателей	71
2.3.3.1.1.2. Масла для дизельных двигателей	73
2.3.3.1.1.3. Перечень моторных масел, вырабатываемых по стандартам предприятий России	75
2.3.3.1.2. Авиационные масла	77

2.3.3.1.3. Индустриальные масла	81
2.3.3.1.3.1. Российские индустриальные масла общего назначения	85
2.3.3.1.3.2. Гидравлические масла	87
2.3.3.1.3.3. Масла для направляющих скольжения станочного оборудования	92
2.3.3.1.3.4. Масла для тяжело нагруженных узлов	92
2.3.3.1.3.5. Масла для прокатных станов	93
2.3.3.1.3.6. Масла цилиндрические	93
2.3.3.1.3.7. Осевые масла	93
2.3.3.1.3.8. Приборные масла	93
2.3.3.1.3.9. Масла специального назначения	94
2.3.3.1.4. Трансмиссионные масла	95
2.3.3.1.5. Энергетические масла	104
2.3.3.2. Товарные несмазочные масла	107
2.3.4. Пластичные смазки	108
2.3.4.1. Пластичные смазки и их коллоидная структура	109
2.3.4.2. Классификация пластичных смазок	112
2.3.4.3. Основные свойства пластичных смазок	118
2.3.4.3.1. Объемно-механические (реологические) свойства	118
2.3.4.3.2. Стабильность при хранении и эксплуатации	120
2.3.4.3.3. Эксплуатационные свойства смазок	123
2.3.4.4. Присадки к смазкам	124
2.3.5. Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС)	126
2.3.5.1. Классификация СОТС	127
2.3.5.2. Состав и свойства СОТС	129
2.3.6. Твердые нефтепродукты, сопутствующие смазочным материалам	136

Раздел II. ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глава 3. Производство нефтяных товарных смазочных масел	139
3.1. Получение масляных фракций и гудрона вакуумной перегонкой мазута	139
3.2. Очистка масляных фракций — получение компонентов базовых масел	143
3.2.1. Физические способы очистки масляных дистиллятов и гудрона	143
3.2.1.1. Деасфальтизация нефтяных остатков растворителями	148
3.2.1.1.1. Параметры процесса деасфальтизации	149
3.2.1.1.2. Промышленные установки деасфальтизации нефтяных остатков пропаном	153
3.2.1.1.3. Аппаратура процессов деасфальтизации	157
3.2.1.2. Селективная очистка масляного сырья избирательными растворителями	159
3.2.1.2.1. Основные факторы, влияющие на процесс селективной очистки	159
3.2.1.2.2. Промышленные технологические схемы установок очистки масляного сырья избирательными растворителями	165
3.2.1.2.2.1. Принципиальная схема очистки масляного сырья избирательными растворителями	165
3.2.1.2.2.1.1. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом	170
3.2.1.2.2.1.2. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом	176
3.2.1.2.2.1.3. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья N-метилпирролидоном	179
3.2.1.2.2.1.4. Основные аппараты установок селективной очистки масляного сырья избирательными растворителями	183
3.2.1.3. Очистка остаточного сырья парными растворителями (дуосольный процесс)	185
3.2.1.4. Низкотемпературная депарафинизация рафинатов селективной очистки	192

3.2.1.4.1. Основные факторы, влияющие на процесс низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки избирательными растворителями	195
3.2.1.4.2. Технологические схемы установок низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки масляного сырья	203
3.2.1.4.2.1. Схема низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки в кетонотолуольном растворе	203
3.2.1.4.2.2. Схема низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки в растворе пропана	212
3.2.1.4.2.3. Схема низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки в растворе дихлорэтан-метилхлорида	214
3.2.1.4.2.4. Схемы установок обезмасливания гача или петролатума	215
3.2.1.4.2.5. Совмещенные процессы депарафинизации и обезмасливания	219
3.2.1.4.2.6. Микробиологическая депарафинизация	222
3.2.1.4.2.7. Основные аппараты установок депарафинизации	224
3.2.1.4.2.7.1. Кристаллизаторы	224
3.2.1.4.2.7.2. Фильтры	227
3.2.1.5. Производство твердых углеводородов	228
3.2.1.6. Адсорбционная очистка масляного сырья	229
3.2.2. Физико-химические способы очистки масляного сырья	237
3.2.2.1. Очистка масляного сырья щелочью	237
3.2.2.2. Очистка масляного сырья серной кислотой	238
3.2.2.3. Утилизация отходов щелочной и серно-кислотной очистки масляного сырья	240
3.2.2.4. Термогидрокаталитические процессы переработки масляного сырья	241
3.2.2.4.1. Гидроочистка масляного сырья	243
3.2.2.4.1.1. Гидродоочистка масляного сырья и парафинов	243
3.2.2.4.1.1.1. Химизм, катализаторы и условия процесса гидродоочистки	243
3.2.2.4.1.1.2. Промышленные установки гидродоочистки депарафинированных масел, рафинатов и парафинов	248
3.2.2.4.1.2. Гидрирование масляного сырья	252
3.2.2.4.2. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья	253
3.2.2.4.2.1. Химизм и катализаторы процесса гидрокрекинга	253
3.2.2.4.2.2. Промышленные установки гидрокрекинга высоковязкого масляного сырья	255
3.2.2.4.2.2.1. Промышленные установки легкого гидрокрекинга масляных дистиллятов	255
3.2.2.4.2.2.1.1. Легкий гидрокрекинг вакуумных масляных фракций	255
3.2.2.4.2.2.1.2. Гидродепарафинизация (каталитическая депарафинизация) масляных рафинатов	255
3.2.2.4.2.2.2. Промышленные установки глубокого гидрокрекинга высоковязкого масляного сырья	259
3.2.2.4.2.2.2.1. Промышленные установки глубокого гидрокрекинга для производства базовых масел	260
3.2.2.4.2.2.2.2. Гидроизомеризация парафинового сырья	263
3.2.3. Производство синтетических масел	267
3.2.3.1. Производство углеводородных синтетических масел	268
3.2.3.2. Производство неуглеводородных синтетических масел	271
3.2.4. Поточные схемы производства нефтяных базовых масел	273
3.3. Производство присадок к маслам	282
3.3.1. Производство моюще-диспергирующих присадок	284
3.3.1.1. Производство сульфонатных присадок	284
3.3.1.2. Производство алкилфенольных присадок	286
3.3.1.3. Производство сукцинимидных присадок	290

3.3.2. Производство антиокислительных присадок	292
3.3.2.1. Производство дитиофосфатных присадок	292
3.4. Компаундирование и приготовление товарных масел	296
3.4.1. Получение товарных масел компаундированием дистиллятных и остаточных компонентов	297
3.4.2. Получение товарной продукции смешением базовых масел с присадками	298
3.4.3. Приготовление товарных масел	299
3.4.3.1. Приготовление моторных масел	299
3.4.3.2. Приготовление авиационных масел — масел для газотурбинных двигателей	300
3.4.3.3. Приготовление промышленных масел	300
3.4.3.4. Приготовление трансмиссионных масел	301
3.4.3.5. Приготовление энергетических масел	302
3.5. Фасовка товарных масел	302
Глава 4. Производство пластичных смазок и смазочно-охлаждающих технических средств	305
4.1. Производство пластичных смазок	305
4.2. Производство смазочно-охлаждающих технических средств (СОТС)	313
Глава 5. Экологическая безопасность производства смазочных материалов и их утилизация	315
5.1. Экологическая безопасность производства и применения смазочных материалов	315
5.2. Утилизация отработанных смазочных материалов	317
<i>Рекомендуемая литература</i>	<i>324</i>

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло более 30-ти лет со времени выхода в свет последнего шестого издания учебника Н. И. Черножукова «Технология переработки нефти и газа», часть 3, посвященного вопросам производства смазочных материалов. Эта книга стала основой подготовки нескольких поколений инженеров-технологов для практической работы в области повышения качества и совершенствования технологии производства смазочных материалов из нефтяного сырья.

Развитие современной техники и технологии, кардинальные изменения в организационной структуре отечественной промышленности сделали актуальной задачу нового обобщения накопленного за прошедшие годы опыта. Переход на рыночные условия хозяйствования, выход страны из международной изоляции, получение прямого доступа к технологическим достижениям ведущих мировых производителей, ликвидация перекоса инвестиций в производство смазочных материалов для оборонной техники, принципиальные количественные и качественные изменения парка автомобильной, строительной и сельскохозяйственной техники, вступление в международную кооперацию в области сбыта — вот далеко не полный перечень произошедших изменений.

В соответствии с новыми учебными планами и программой курса «Технология переработки нефти» появилась объективная необходимость в издании новой книги «Технология переработки нефти, часть III. Производство нефтяных смазочных материалов», которая включала бы как классические представления, так и совершенно новые процессы и разработки, посвященные смазочным материалам, произведенным из нефти.

В связи с этим все разделы предыдущего учебника, связанные с топливами и высоковязкими нефтяными остатками, были включены в I и II части учебного пособия «Технология переработки нефти»; общие сведения о смазочных материалах частично включены в часть I. В новую III часть введены главы по истории становления и развития производства смазочных материалов, утилизации отработанных нефтепродуктов и их экологической безопасности. Особое внимание уделено гидротермокаталитическим процессам, которые постепенно вытесняют традиционные производства очистки переработанного нефтяного сырья.

Учтены также тенденции к расширению объемов производства и ассортимента товарных продуктов на основе базовых масел синтетического происхождения. Ужесточение экологических требований к производству и применению смазочных материалов, а также развитие химии и технологии получения масел из растительного и животного сырья снова сделали эти продукты привлекательными для приготовления товарных масел, особенно в смеси с нефтяными.

Произошли существенные изменения в использовании присадок и их композиций (пакетов) при приготовлении товарных смазочных материалов. Улучшение их качества с помощью присадок стало важнейшим направлением среди используемых в заводской практике других возможностей, таких как подбор сырья с высоким потенциалом желательных компонентов или смешение нефтей в оптимальных соотношениях. Было установлено, что эффективность и механизм действия многих присадок зависят от коллоидно-химических процессов, протекающих в смазочных материалах различного состава, свойств, а также тех изменений, которые происходят под воздействием внешних факторов. Коллоидно-химический механизм определяет действие депрессорных, детергентно-диспергирующих, деэмульгирующих, антифрикционных, антипенных и некоторых присадок другого функционального назначения. Все это нашло отражение в новом издании III части.

Технология производства базовых масел заданного качества сводится к удалению из масляного сырья (мазута или гудрона) нежелательных компонентов за счет последовательного применения различных физико-химических и химических процессов, в которых применяют разнообразные растворители, катализаторы и другие реагенты (в широком диапазоне температур, давлений, скоростей массообмена).

В данном учебном пособии рассмотрены варианты поточных технологических схем, в которых все более широкое использование находят гидрогенизационные процессы. Впервые обобщены материалы по интенсификации технологических процессов (повышению производительности, увеличению выхода, улучшению качества и т. п.) с помощью так называемых «технологических присадок». В качестве последних находят применение ПАВ разного состава и строения, вводимые в малых концентрациях на разных стадиях обработки сырья (деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации и обезмасливания). В основе действия технологических присадок лежат коллоидно-химические подходы, учитывающие дисперсное состояние нефти, особенно ее высокомолекулярной части, степень и характер ассоциации полярных молекул, размеры и свойства дисперсных частиц, присутствующих и возникающих в нефти и продуктах ее переработки. В частности, в случае процесса деасфальтизации ПАВ влияют на агрегативную устойчивость асфальтенов, повышая растворение адсорбированных на их поверхности смолистых веществ. В других процессах малые количества ПАВ также позволяют регулировать физико-химические процессы в объеме системы и на поверхности дисперсных частиц, присутствующих в очищаемом сырье.

Самостоятельной группой твердообразных смазочных материалов, существенно отличающихся по агрегатному состоянию от жидких масел, являются пластичные смазки. Их производству, основанному на использовании, как правило, периодических схем с несколькими последовательными стадиями, посвящена отдельная глава. Дана также информация о производстве смазочно-охлаждающих технологических средств — особого вида смазочных материалов для резания и обработки металлов давлением.

Следует обратить внимание еще на одну особенность нового 4-томного учебного пособия «Технология переработки нефти» — на внутреннюю связь между всеми частями. Содержание настоящей книги построено с учетом

того, что студенты обстоятельно ознакомились с материалом 1-й и 2-й частей учебного пособия «Технологии переработки нефти» (первичные и физико-химические процессы). Общие сведения об истории развития добычи и переработки нефти, химический состав нефтей и их фракций, классификации, ассортимент и свойства нефтепродуктов, в том числе и смазочных материалов рассматриваются в 1-й части «Технологии переработки нефти». Там же дано описание технологического оборудования, используемого как в производстве топлив, так и смазочных материалов, — это аппараты для охлаждения, нагревания, ректификационные колонны и др. Общие экологические вопросы в производстве горюче-смазочных материалов — водоснабжение и проблема очистки сточных вод, выбросы в атмосферу загрязнений и меры по защите окружающей среды — подробно изложены в первой части. В 3-й части учебного пособия, прежде всего, основное внимание обращено на специфические особенности, характерные для процессов производства смазочных материалов.

Таким образом, материал учебного пособия «Технология переработки нефти», часть III в значительной степени обновлен и переработан как по структуре, так и по содержанию, написаны новые главы и разделы, пересмотрен иллюстративный материал (таблицы, рисунки, диаграммы) и добавлены современные публикации. Приведенные материальные балансы процессов и данные об ассортименте и о качестве получаемых целевых и промежуточных продуктов, об отходах производства позволяют судить о технико-экономической эффективности современной технологии производства смазочных материалов.

Значительное внимание уделено использованию присадок в производстве товарных смазочных материалов.

Учебное пособие «Технология переработки нефти», часть IV, посвящено общезаводскому хозяйству, которое включает в себя объекты энергетики, водоснабжения, резервуары, очистные сооружения, железнодорожные эстакады и т. д.

В создании настоящего издания активное участие принимал коллектив ученых и преподавателей кафедр химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, переработки нефти Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. В написании отдельных разделов данной книги участвовали Т. Н. Шабалина, Л. Н. Багдасаров, А. Д. Макаров, В. А. Дорогочинская, В. Г. Спиркин, И. Р. Татур, М. Е. Цаплина, Ю. Н. Киташов.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензенту книги В. М. Школьникову.

Большую роль в выпуске настоящего издания сыграли президент РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина А. И. Владимиров и ректор университета В. Г. Мартынов.

Р а з д е л I

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Г л а в а 1

СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Многие века в качестве смазочных материалов в основном использовались продукты растительного и животного происхождения. Появление промышленных процессов производства смазочных материалов из нефти относится к 60-м годам XIX века, когда благодаря быстрому развитию машиностроения и железнодорожного транспорта потребность в смазке настолько возросла, что удовлетворить ее за счет растительных и животных масел стало невозможно.

Незадолго до этого были сделаны попытки получения смазочных материалов из различных видов сырья. Например, французский ученый Густав Гирн в 1844 г. построил небольшой масляный завод, на котором изучал физико-химические свойства «асфальтового жира» и путем перегонки, с применением перегретого пара и серной кислоты для очистки дистиллята, получал минеральные масла. В промышленном масштабе Гирн освоил производство масел в 1853 г. уже на другом заводе, также работавшем на «жире».

Многие зарубежные историки называют основателем отрасли по производству минеральных масел британского ученого Джеймса Янга. По их мнению, именно он построил в 1848 г. первый перегонный завод в Шотландии, на котором получал минеральное масло из богхеда (разновидности каменного угля), а затем, в 1865 г., другой — для производства минеральных масел из шотландских смолистых горючих сланцев. Получаемые на заводах Янга масла нашли применение на железных дорогах Шотландии.

На Украине (Станиславский горный участок) в 1840 г. из остатков нефти путем упаривания на открытом огне производилась колесная смазка. Нечто подобное предпринимал в 1849 г. американец С. Кир из Питтсбурга на своем нефтеперегонном заводе, где производил

керосин. Он тоже смешивал нефтяные остатки с различными добавками и использовал полученную субстанцию для смазки подшипников в машинах. Опыт Кира подхватили и другие американские промышленники, благодаря чему в середине XIX века США стали основными поставщиками нефтяных масел в Россию и в Европу. Однако, хотя их и получали в основном из нефтяных остатков, для увеличения вязкости в них добавляли растительные масла, животные жиры и даже гуттаперчу, что сказывалось на качестве.

Искали пути для производства более качественных смазочных материалов и русские инженеры. В начале 60-х годов XIX века в качестве колесной смазки использовались нефтяные остатки, к которым подмешивалась для загущения древесная смола. Однако до промышленного производства смазочных материалов было еще далеко.

В 1867 г. купец Ф. И. Смолянинов построил в Вологодской губернии один из первых заводов по производству нефтяных смазочных масел. По тем временам производство Смолянинова считалось довольно значимым и весьма преуспевающим. Так, в 1872 г. было получено 164 т масла. Масло выпускалось трех сортов: веретенное, машинное и цилиндрическое. В 1870 г. образцы смоляниновских нефтяных масел были представлены на Всероссийской мануфактурной выставке в Петербурге.

В 1870 г. в Керчи Н. А. Соханский построил завод по производству смазочных масел из нефти, добываемой на Керченском полуострове, и нефтяных остатков, привозимых из Баку. Завод вырабатывал до 600 т масел двух сортов: машинное и вагонное. В 70-х годах XIX века работали несколько заводов в Баку, а также заводы в Астрахани, Смоленской и Лифляндской губерниях.

На первых порах смазочные масла, получаемые из нефти, имели неприятный запах, вызывали головную боль, резь в глазах и тошноту. Впоследствии этот недостаток был устранен путем тщательной очистки.

В целом в то время объемы производства нефтяных смазочных масел были невелики. Д. И. Менделеев первым в России поставил вопрос об организации производства смазочных масел в более широком масштабе и предложил использовать в качестве сырья мазут — остаток керосинового производства. Он также обратил внимание на исключительные свойства кавказских нефтей, содержащих большое количество ценных компонентов смазочных масел.

Одним из нефтепромышленников, откликнувшихся на предложение Д. И. Менделеева, был В. И. Рагозин. Он построил в Балахне на Волге масляный завод производительностью 6500 т в год. В. И. Рагозин применял прогрессивный для того времени метод перегонки нефти с перегретым водяным паром. К проектированию оборудования были привлечены ведущие инженеры и специалисты нефтяного дела — В. И. Калашников, В. Г. Шухов, А. А. Летний.

Смазочные масла Рагозина были по достоинству оценены на Парижской выставке в 1878 г. В 1879 г. по инициативе В. И. Рагозина был построен завод по производству нефтяных масел у села Константиново (сейчас Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д. И. Менделеева). На заводе мощностью 20 тыс. т нефтяных остатков в год производили 30 %

жидких смазочных масел и до 10 % густых смазок. Смазочные масла вырабатывались четырех сортов: веретенное, машинное, вагонное зимнее и летнее. Продукция Константиновского завода получила широкое распространение на международном рынке, успешно вытеснив американские масла из Франции, Англии и других европейских стран. Примеру В. И. Рагозина последовали и другие российские нефтепромышленники.

Наряду с наращиванием объемов совершенствовались и процессы производства смазочных материалов. Исключительную роль в технике очистки минеральных масел сыграли работы А. М. Бутлерова. Он предложил применять холодные способы разделения высших нефтяных фракций при помощи растворителей. Профессор Л. Г. Гурвич впервые обобщил теоретические исследования в области кислотного и щелочного способа очистки нефтепродуктов и разработал методы адсорбционной очистки масел.

Российские ученые и инженеры не только создали технологию производства высококачественных смазочных масел, но уже тогда определили, как рационально использовать смазочные материалы. Еще в 1879 г. А. П. Бородин впервые в мире организовал на Юго-Западной железной дороге химическую и механическую лабораторию, в которой занимались исследованиями смазочных материалов и топлива. Русский ученый Н. П. Петров раскрыл механизм процесса трения и характерные его закономерности, которые помогли сформировать научный подход к производству и выбору смазочного материала для конкретных условий работы того или иного узла или механизма.

В 1884 г. в России было уже много заводов по производству смазочных масел: 19 фирм годовой производительностью 55,5 тыс. т. В 1885 г. общая производительность имевшихся в России заводов составила 82 тыс. т.

В табл. 1.1 представлены данные о производстве смазочных масел в России в период с 1900 по 1912 гг., а также об объемах экспорта смазочных материалов. В начале XX века до Первой мировой войны (до 1913 г.) Россия была ведущей мировой державой по производству нефтяных масел и большие объемы вывозила за рубеж. Главным экспортером смазочных масел являлось «Товарищество братьев Нобель», за ним компании Ротшильда, Шибалева, Лианозова, Манташева и др. Смазочные материалы составили одну из доходнейших статей российского экспорта, при этом их внутреннее потребление оставалось крайне низким. В ряде районов машины по-прежнему смазывали дегтем и мазутом.

Таблица 1.1. Производство нефтяных масел в России

Годы	Объем производства масел, тыс. т	Объем вывоза масел из России, тыс. т
1900	252,3	175,1
1902	263,7	181,6
1904	325,6	222,5
1906	288,0	168,5
1908	248,2	212,7
1910	341,9	240,5
1912	453,1	269,9

Смазочные масла производства США были главными конкурентами российских смазочных материалов. Доля в общеевропейском импорте масел из России в 1911 г. составляла 21,1; США — 63,3; Румынии — 2,9 %. На европейском рынке главными потребителями смазочных масел были Англия, Германия и Бельгия.

В 1866 г. американский физик и изобретатель Д. Эллис основал компанию *Valvoline*. Первый продукт компании предназначался для смазки клапанов паровых двигателей. В 1866 г. после долгих экспериментов с нефтепродуктами Д. Эллис получил первое в мире смазочное масло, эффективно работавшее при высоких температурах. Это стало настоящей революцией в производстве смазочных материалов.

Однако основным игроком на американском и мировом рынке смазочных материалов была компания *Standard Oil*. История крупнейшей нефтяной монополии началась в 1865 г., когда Д. Рокфеллер купил свой первый нефтеперегонный завод. Дела фирмы Д. Рокфеллера пошли настолько хорошо, что в 1866 г. был построен второй завод, а к 1870 г. под контролем *Standart Oil* было уже 10 % нефтяного бизнеса США. В 1879 г. компания *Standard Oil* была преобразована в огромный трест, объединяющий весь нефтяной бизнес в 38-ми самых крупных штатах.

В 1911 г. Верховный Суд Соединенных Штатов Америки утвердил «Антитрастовый Закон Шермана» и издал приказ расформировать *Standart Oil*, в результате чего возникло более 50-ти компаний.

Практически все сегодняшние крупные американские нефтедобывающие компании ведут отсчет своей истории от *Standart Oil*.

Приблизительно в это же время была образована крупная компания *Shell*, занимающаяся производством в том числе и смазочных материалов.

19 марта 1899 г. в Англии Ч. Ч. Вейкфилд основал маленькую компанию по производству смазочных материалов. Спустя десять лет он разработал технологию, которая произвела настоящую революцию в первой половине XX века. Впервые смешав минеральное масло с касторовым, он получил уникальный продукт, который назвал в честь компании — *Castrol*.

В целом период до начала Первой мировой войны можно охарактеризовать как зарождение промышленного производства смазочных материалов из нефтяного сырья. Научные исследования того времени заложили основы технологии производства смазочных материалов и их рационального подбора и применения. Накапливался практический опыт применения различных смазочных материалов, увеличивался ассортимент нефтяных масел и постепенно происходило замещение ими животных и растительных жиров. В этот период были основаны крупнейшие нефтяные компании, внесшие впоследствии серьезный вклад в развитие производства смазочных материалов.

После Первой мировой и Гражданской войн (1913–1920 гг.) нефтяное хозяйство России оказалось полностью разрушенным. В мае 1920 г. Советская власть национализировала месторождения Апшерона. С этого времени в России существовала только государственная монополия в нефтяной промышленности. В конце ноября 1920 г. в России принимается постановление о концессиях, позволившее иностранным компаниям на льготных условиях вести бизнес внутри

страны. Это постановление дало возможность восстановить с помощью ведущих держав мира нефтяное хозяйство Апшерона.

В середине 20-х годов XX века в Советском Союзе существовали три предприятия, которые контролировали производство и экспорт смазочных материалов. Это «Азнефть» (Бакинский регион), «Грознефть» (Грозненский район, Северный Кавказ) и «Эмбанефть». Они объединились в нефтесиндикат и образовали монополию, начавшую активно торговать смазочными материалами совместно с компаниями *Shell* и *Mobil* в Великобритании, Европе и странах Ближнего и Дальнего Востока. В 20-е годы XX века Советский Союз вывозил на экспорт уже более 400 тыс. т смазочных материалов (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Экспорт смазочных материалов из Советского Союза в 20-е годы XX века (тыс. т)

Экспорт	1923 г.	1925 г.	1927 г.
Смазочных материалов	128,4	198,1	418,5
Нефтепродуктов (суммарный)	749,0	1517,7	2786,3
Смазочных материалов (в % к экспорту нефтепродуктов)	17,1	13,1	15,0

Отсутствие в стране собственной машиностроительной базы и растущий спрос на топлива и масла сделали необходимым импорт нефтеперегонных установок из Германии и США. В 1931–1932 гг. в Баку сооружаются первые отечественные вакуумные перегонные установки для получения высоковязких масляных фракций из гудронов легкой нефти. Быстрый рост потребления смазочных материалов потребовал решительных мероприятий по изменению технологии их производства. В 1928 г. была создана Масляная комиссия ВСНХ СССР. Активное участие в ее работе приняли С. С. Наметкин, Л. Г. Жердева, Н. И. Черножуков, Л. Г. Гурвич, А. Н. Саханов и многие др.

Для производства высококачественного компонента автомобильных и авиационных масел в 1931 г. был построен завод в Баку. В те же годы на Константиновском заводе им. Д. И. Менделеева запущен первый в СССР цех по производству остаточных масел. Завод стал выпускать трансформаторные масла серно-кислотной очистки. В 1933–1934 гг. в Баку был сооружен первый в СССР специализированный маслоочистительный завод, на котором очистка масел осуществлялась по новому для того времени методу — обработка очищенных кислотой дистиллятов отбеливающими глинами в трубчатых печах. В начале 1920-х годов в Баку была создана первая научная организация — Центральная химическая лаборатория под руководством Л. Г. Гурвича. В 1930-е годы Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн провели фундаментальные исследования по окисляемости нефтяных масел.

К 1930 г. в России началось возрождение научных исследований в области нефтяных масел, прежде всего благодаря усилиям ученых Баку, Грозного и Москвы, где были созданы центры отраслевой науки во главе с ЦИАТИМ (Центральный институт авиационных топлив и масел, ныне ВНИИ НП) и центр подготовки кадров — МНИ (Московский нефтяной институт, ныне РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина).

К середине 30-х годов XX века ассортимент масел значительно расширился, появились энергетические масла, увеличилось производство автомобильных и авиационных масел. К концу 1930-х годов начинают разворачиваться работы по технологии очистки масляных дистиллятов селективными растворителями. В результате более полного извлечения ценных компонентов количество отходов уменьшилось по сравнению с ранее используемыми реагентами.

Основоположниками применения растворителей для разделения масляного сырья на компоненты были А. М. Бутлеров и К. В. Харичков. Промышленную реализацию эти процессы получили в 1920-е годы в США (растворитель — жидкий диоксид серы). Первая установка селективной очистки фенолом была пущена в 1930 г. в Канаде.

В Советском Союзе в начале 1930-х годов развитие автотракторного парка вызвало увеличение потребления масел, особенно автола (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Производство некоторых смазочных материалов в Советском Союзе с 1928 по 1940 г. (тыс. т)

Смазочные материалы	1928 г.	1932 г.	1937 г.	1940 г.
Автолы	21,8	264,6	618,4	659,0
Дизельное масло	—	—	0,5	20,0
Тракторный нигрол	—	27,7	92,0	110,5
Солидол	3,9	24,9	76,9	78,4

Появление новых отраслей промышленности, внедрение сложной техники во всех областях народного хозяйства и электрификация страны вызвали значительную потребность в различных маслах: трансформаторном и турбинном, охлаждающих жидкостях, смазках и т. д. Потребление этих масел с 1928 до 1940 гг. увеличилось с 10,8 тыс. до 126,8 тыс. т (рост в 11,7 раза), а машинных, веретенных и цилиндрических масел выросло с 108 тыс. до 381 тыс. т. Потребление всех масел за рассматриваемый период увеличилось более чем в 8,5 раза.

Объем производства смазочных материалов в СССР перед Второй мировой войной в 1940 г. составил 1,5 млн т/год.

Дальнейшее развитие процесса селективной очистки масляных фракций избирательными растворителями позволило исключить образование такого отхода, как кислый гудрон, и значительно увеличить производительность установок производства масел. Следом появились установки депарафинизации масел с применением растворителей, позволившие вовлекать в производство масел высокопарафинистые нефти. Затем рост потребления товарных масел и ухудшение качества сырья привели к необходимости внедрения процессов деасфальтизации остаточного сырья — гудрона, что позволило существенно расширить сырьевую базу масляных производств.

Во время Второй мировой войны снабжение армии горючим и маслами происходило в основном с бакинских нефтеперерабатывающих заводов. Всего за время войны Красной Армии потребовалось 736,8 тыс. т моторных масел (авиационных — 304,3; автомобильных и тракторных — 341,4; танковых — 91,1 тыс. т), более 200 тыс. т различных смазок и специальных жидкостей (охлаждающих, тормозных и этиловых спиртов).

В конце 1940-х годов началась интенсивная разработка Ромашкинского месторождения, находящегося между Волгой и Уралом.

После Второй мировой войны в 1946 г. при Народном Комиссариате Обороны был открыт Научно-исследовательский институт горюче-смазочных материалов. Его возглавил подполковник К. К. Папок, в дальнейшем один из ведущих ученых страны в области производства смазочных материалов. Институт решал задачи исследования топлив, масел и смазок, а также разрабатывал технические средства нефте-продуктообеспечения.

В период с 1950 по 1955 гг., когда строились новые НПЗ топливно-мазляного профиля в других районах СССР, бакинские НПЗ особенно интенсивно производили смазочные масла — до 1,5 млн т/год.

Разработка и организация производства в СССР присадок к смазочным маслам базировалась на фундаментальных исследованиях, проведенных в 1940–1950-х гг. Ю. А. Пинкевичем, Н. И. Черножуковым, С. Э. Крейнном, Г. И. Фуксом, Н. Г. Пучковым и в 1960-х гг. А. В. Дружининой, В. Н. Монастырским, А. И. Равиковичем, Л. А. Потоловским, А. А. Фуфаевым, Г. И. Шором. В 1960–1970-е гг. в СССР было начато производство первых присадок: алкилфенольных ЦИАТИМ-339, ВНИИНП-360, ВНИИНП-370, сульфонатных ПМС (кальциевой и бариевой), С-150, противоизносных и противозадирных ОТП, ЭФО.

Наука и технологии успешно развивались за счет строительства новых мощных производств в Омске, Ангарске, Орске, Фергане, Новокуйбышевске, Уфе, Рязани, Ярославле, Грозном, Кременчуге, Новополоцке, Перми, Волгограде, Кстово и Баку, а также за счет проведения глубоких и систематических исследований в институтах Москвы, Баку, Грозного, Уфы, Киева. В результате к 1991 г. в СССР производилось свыше 8,0 млн т нефтяных масел в год (второй показатель в мире после США — 9,2 млн т), всего в мире производилось до 39 млн т нефтяных масел в год.

После распада СССР (1991 г.) и перехода к рыночной экономике в производстве смазочных масел в России произошли серьезные изменения, резко снизился их выпуск.

Самые низкие показатели объемов производства смазочных масел были в 1998 г. Основной причиной снижения производства смазочных масел явилось сокращение их потребления из-за общего кризиса во всех сферах народного хозяйства. Другой важной причиной явилось снижение поставок смазочных масел на традиционные рынки сбыта в республики бывшего СССР. Одновременно с этим российские производители встречаются на этих рынках жесткую конкуренцию со стороны зарубежных фирм. Производство смазочных масел в России после 2000 г. практически не растет и колеблется от 2,3 до 2,6 млн т/год:

	1990 г.	1993 г.	1996 г.	2000 г.	2004 г.	2012 г.
Объем производства смазочных масел, млн т	4,6	3,1	2,3	2,6	2,6	2,6

Выпуск базовых нефтяных масел в России в последние годы (2010–2013 гг.) осуществляют девять маслблоков на НПЗ, которые входят

в состав пяти нефтяных компаний. Это компании ОАО «Лукойл» (Пермский, Волгоградский и Кстовский НПЗ), НК Роснефть (Новокуйбышевский, Ангарский НПЗ и 1/2 Ярославского НПЗ), ОАО «Газпромнефть» (Омский и 1/2 Ярославского НПЗ), ОАО АНК «Башнефть» (Ново-Уфимский НПЗ) и Орский НПЗ. Располагая суммарной мощностью 4,2 млн т/год в 2012 г., они произвели 2,6 млн т нефтяных масел:

	2008 г.	2012 г.
Производство масел, млн т/год,		
из них:	2,4	2,6
на внутренний рынок	1,6	1,2
на экспорт	0,8	1,4
Импорт масел, млн т/год	0,4	0,4
Потребление масел, млн т/год	2,0	1,6

Из России в основном экспортируются базовые масла, а импортируются готовые высококачественные, которые российской промышленностью или не производятся, или выпускается в небольших количествах. В 2012 г. было произведено 97 % базовых масел I группы (по классификации API), 2 % масел II группы, а на долю масел III и IV групп приходился только 1 %. Выпуск присадок к маслам в России составлял 30 тыс. т/год, кроме того, по импорту завозилось 18 тыс. т/год. В мире доля масел I группы в 2012 г. составляла 64,4 %, II группы — 20 %, III группы — 5,4 %, IV группы — 0,9 %, V группы — 2,7 % и VI группа — 6,6 %.

Ниже приведены данные по структуре производства [% (мас.)] смазочных масел на предприятиях России:

Масла	2000 г.	2010 г.
Моторные	44,0	26,0
Индустриальные	27,0	24,0
Базовые	16,0	40,0
Энергетические	6,0	5,0
Трансмиссионные	3,0	1,0
Гидравлические	2,0	3,0
Прочие	2,0	1,0
Итого	100,0	100,0

С 2000 по 2012 гг. резко возросло производство базовых масел и сократилось производство товарных, так как поставка базовых масел на экспорт гораздо выгоднее и не требует повышенных затрат.

Самым большим производителем масел в России является нефтяная компания ОАО «Лукойл» (47 % всего российского производства), затем идет НК Роснефть (18 %) и ОАО «Газпромнефть» (10 %), причем базовых масел ОАО «Лукойл» выпускает более 65 %, а универсальных моторных более 73 %. Компания ОАО «Лукойл» — явный лидер на российском рынке масел.

Росту производства и совершенствованию технологии способствует создание в составе российских вертикально-интегрированных компаний специализированных подразделений, занимающихся производством

и сбытом смазочных материалов. Ближайшие годы потребуют от этих компаний внедрения новых технологий, прежде всего, на основе перспективных гидропроцессов.

Доля России в мировом производстве нефтяных масел невелика и составляет 6,4 %. Первое место здесь принадлежит странам Азиатско-Тихоокеанского региона — 30,8 %, затем странам Европы — 25,0 % и США — 24,4 %. Общий объем производства масел в мире составляет порядка 37 млн т/год.

В табл. 1.4 приведены данные по объемам производства нефтяных масел среди мировых нефтяных компаний. Лидерами являются компании *Shell*, *ExxonMobil*, *British Petroleum*. Лучшая российская компания ОАО «Лукойл» занимает 7–8-е место.

Таблица 1.4. Объемы производства основных поставщиков нефтяных масел в мире (2010 г.)

Компания	Производство, млн т
<i>Shell</i> (Великобритания–Нидерланды)	4,4
<i>ExxonMobil</i> (США)	4,4
<i>British Petroleum</i> (Великобритания–США)	3,2
<i>Chevron</i> (США)	2,7
<i>Total</i> (Франция)	1,7
<i>PetroChina</i> (Китай)	1,6
ОАО «Лукойл» (Россия)	1,2
<i>Sinopec</i> (Китай)	1,2
<i>Valvoline</i> (США)	0,8

Совершенствование конструкций автомобильных двигателей, необходимость решения задач улучшения топливной экономичности автомобилей и охраны окружающей среды привели к возрастанию требований к качеству смазочных масел. Это вызвано ужесточением норм по выбросам вредных веществ с отработавшими газами, постепенным отказом от использования вредных компонентов присадок, например серы, фосфора и др.

В связи с этим важное значение приобретают стабильные высокоиндексные базовые масла, обеспечивающие хорошие пусковые свойства, необходимую вязкость при рабочих температурах и высокую приемистость к пакетам многофункциональных присадок. Производство и потребление таких масел в мировой практике быстро растет и дает существенный экономический эффект.

Отдельно следует рассмотреть выпуск пластичных смазок в России. Их качество определяется по типу загустителя. В настоящее время выпуск устаревших кальциевых, натриевых и натриево-кальциевых смазок существенно снизился, а литиевых — превысил 50 %, что приблизило российских производителей к лучшим образцам — США (60 %) и Западной Европы (70 %).

Следует отметить, что развитие производства смазочных материалов идет по пути широкого внедрения термогидрокаталитических процессов, выпуска более высококачественных продуктов, ужесточения норм и требований по экологии.

Глава 2

КЛАССИФИКАЦИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

К смазочным материалам относят такие материалы, которые обеспечивают снижение трения и интенсивности изнашивания в узлах машин и механизмов.

Существует несколько принципов классификации смазочных материалов: по физическому состоянию, по происхождению (источникам сырья) и по назначению. Классификация смазочных материалов по физическому состоянию достаточно проста: твердые, пластичные, жидкие и газообразные смазочные материалы.

Твердые смазочные материалы — различные порошкообразные и полимерные продукты, используемые в тех узлах трения, где невозможно или нецелесообразно применение других видов смазочных материалов: при сверхвысоких нагрузках и температурах, в вакууме и т. п. В данном учебном пособии эти продукты рассматриваться не будут, поскольку они не являются продуктами переработки нефти.

К газообразным смазочным материалам относят различные газовые смеси, используемые для смазки газовых подшипников специальной техники. Это, как правило, смеси специальных газов, обеспечивающие пожаро- и взрывобезопасность. В данном учебном пособии газообразные смазочные материалы не рассматриваются.

Таким образом, остается охарактеризовать только пластичные и жидкие смазочные материалы — нефтяные и синтетические масла, смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС) и смазки. В подавляющем большинстве эти продукты находятся в дисперсном состоянии и по свойствам подчиняются закономерностям физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. В свободно-дисперсном состоянии, как правило, находятся смазочные масла, в связно-дисперсном состоянии — пластичные смазки и СОТС.

По происхождению смазочные материалы подразделяются на смазочные материалы из нефти, из растительного и животного сырья и из синтетических материалов. В данном учебном пособии будем рассматривать в основном продукты, получаемые из нефти.

По назначению смазочные материалы подразделяются:



В данной классификации в основном представлены продукты, получаемые из нефтяных фракций или синтезируемые из продуктов нефтехимии.

Нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов (а также углеводородов смешанного строения) с небольшой примесью смолисто-асфальтеновых веществ. Синтетические масла рассматриваются вместе с нефтяными, так как по назначению они выполняют те же функции, хотя получают путем органического синтеза. Их основное назначение — уменьшение трения между трущимися поверхностями.

Пластичные смазки — это компаундированные нефтепродукты, куда входят нефтяные и синтетические масла (реже растительные), твердые загустители (парафины, церезины, мыла) и различные добавки. Применяют их в открытых механизмах для снижения трения и предохранения различных изделий от воздействия внешней среды.

Основное назначение СОТС — облегчение обработки металлов резанием под давлением. Они разделяются на водосмешиваемые и масляные.

Масляные СОТС — это нефтяные масла с вязкостью 2–40 мм²/с при 50 °С, в которые вводят присадки.

Водосмешиваемые СОТС — это водорастворимые вещества (вода, спирты и др.), в которые вводят специальные присадки.

Смазочные материалы в большей или меньшей степени выполняют **четыре основные функции:**

снижение потерь энергии на трение; выполнение этой функции достигается за счет разделения трущихся поверхностей слоем смазочного материала;

уменьшение интенсивности изнашивания трущихся деталей машин и механизмов; выполнение этой функции также достигается разделением трущихся поверхностей слоем смазочного материала, а там, где это невозможно, — формированием на этих поверхностях адсорбционных или хемосорбционных износостойких пленок;

охлаждение трущихся деталей; выполнение этой функции достигается за счет снижения фрикционного разогрева трущихся поверхностей, улучшения отвода тепла за счет постоянной циркуляции смазочного материала внутри узла трения или внутри механизма в целом;

удаление продуктов изнашивания из зоны трения; выполнение этой функции обеспечивается постоянной циркуляцией смазочного материала внутри узла трения или внутри механизма в целом.

Выполнение перечисленных функций в современной технике представляет весьма сложную и порой противоречивую задачу. Стремление конструкторов машин и механизмов к постоянному увеличению мощности при одновременном уменьшении массы и размеров приводит к постоянному росту удельных нагрузок, скоростей и температур во всех узлах трения. Это, в свою очередь, ведет к постоянному ужесточению требований к смазочным материалам, а также к расширению перечня этих требований.

К числу основных требований относятся:

физическая стабильность в течение достаточно длительного времени в заданных условиях работы; наиболее важными являются стабильность вязкости смазочного материала, а также температуры застывания и температуры вспышки;

химическая стабильность, в том числе в контакте с кислородом воздуха и конструкционными материалами; химическая стабильность гарантирует неизменность химического состава смазочного материала, а следовательно, и сохранение всех его свойств;

полная и длительная совместимость со всеми видами конструкционных материалов, поскольку коррозионное воздействие на металлы и сплавы, припой может привести к разрушению деталей машин, а изменение характеристик пластмасс или эластомеров — к потере герметичности систем смазки;

отсутствие вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду как в процессе работы, так и после замены; смазочные материалы в процессе обслуживания техники могут попадать на кожные покровы персонала, поэтому они должны быть абсолютно безопасными для здоровья людей;

способность значительно снижать коэффициент трения в конкретных условиях в заданном диапазоне удельных нагрузок, скоростей и температур и интенсивность изнашивания трущихся деталей;

обеспечение простоты запуска машин и механизмов в широком диапазоне температуры окружающей среды;

способность защищать детали машин и механизмов от вредного воздействия окружающей среды и технологических веществ;

обеспечение пожаро- и взрывобезопасности в заданных условиях работы;

относительная дешевизна;

простота замены, пополнения и утилизации.

На основе перечисленных требований формируются специальные комплексы методов квалификационной оценки смазочных материалов, включающие лабораторные, стендовые и эксплуатационные методы испытаний. Эти комплексы сформированы на основе глубокого анализа работы смазочных материалов в технике, они позволяют существенно упростить процедуры разработки и испытаний новых видов смазочных материалов, исключают необходимость проведения длительных, сложных и дорогостоящих натурных испытаний.

2.1. Физико-химические и эксплуатационные свойства смазочных материалов

Общие физико-химические свойства нефтяных смазочных материалов рассматриваются в учебном пособии для вузов «Технология переработки нефти», часть 1, в разделе, посвященном общим физико-химическим свойствам нефтепродуктов. Поэтому в настоящем разделе ознакомимся только со свойствами, которые влияют на эксплуатационные характеристики смазочных материалов.

2.1.1. ВЯЗКОСТЬ. ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вязкость долгое время оставалась единственной характеристикой эксплуатационных свойств, определяющей область применения масел.

От вязкости зависит способность смазочного материала разделять трущиеся поверхности, т. е. выполнять основные функции — снижать трение и интенсивность изнашивания. Чем больше вязкость смазочного материала, тем ниже интенсивность изнашивания во всех случаях. То же относится и к снижению трения, но до определенного предела. Очень высокая вязкость смазочного материала может привести к увеличению трения. Кроме того, увеличение вязкости отрицательно сказывается на выполнении смазочным материалом двух других функций — охлаждения и удаления продуктов изнашивания из зоны трения. В результате, как правило, в нормативной документации указывается определенный диапазон вязкости (кинематической) или ее значения при разных температурах, что позволяет обеспечить баланс противоречивых свойств, например хорошую прокачиваемость при низких температурах и удовлетворительные противоизносные и антифрикционные свойства при высоких температурах.

Важнейшим показателем вязкостно-температурных свойств является *индекс вязкости (ИВ)* — безразмерный показатель, характеризующий зависимость кинематической вязкости жидких смазочных материалов от температуры. Он рассчитывается исходя из фактической кинематической вязкости смазочного материала, измеренной при температуре 100 °С по специальной формуле (ГОСТ 25371).

С ростом значения индекса вязкости зависимость вязкости смазочных материалов от температуры уменьшается. Это дает двойное преимущество — при низких температурах высокоиндексный смазочный материал быстрее поступает в зону трения за счет меньшей вязкости, а при высоких — более эффективно снижает трение и изнашивание за счет большей вязкости.

ИВ определяется коллоидно-химическими свойствами смазочных материалов, он зависит от молекулярной массы, химического строения, соотношения и концентрации углеводородов различных классов. Максимальный ИВ у *n*-алканов (более 200), меньший — у изоалканов, причем ИВ уменьшается с увеличением степени разветвленности углеводородной цепи. В то же время с увеличением молекулярной массы углеводородов ИВ растет (рис. 2.1).

ИВ циклоалканов и аренов снижается с увеличением содержания углеводородных колец в структуре аренов и циклогексанов (рис. 2.2).

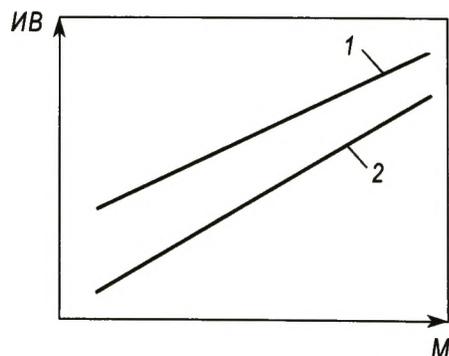


Рис. 2.1. Влияние молекулярной массы *M* углеводородов смазочных материалов на их ИВ:

1 — изоалканы; 2 — алкилзамещенные моноциклические арены и циклоалканы

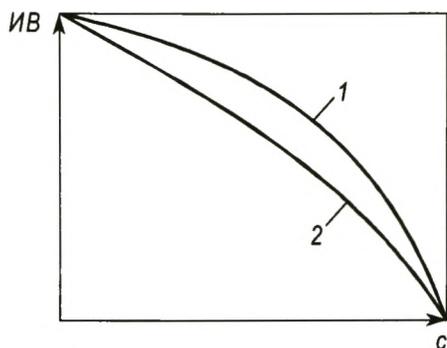


Рис. 2.2. Влияние содержания углеводородных колец C в структуре смазочных материалов на их ИВ:

1 — алкилпроизводные арены; 2 — алкилпроизводные циклогексаны

Нефтяные масла состоят из смесей углеводородов различного строения. Для повышения ИВ необходимо регулирование состава технологическими методами (селективная очистка, гидрогенизация, компаундирование масляных фракций) или с помощью вязкостных присадок. Следует иметь в виду, что значения ИВ и вязкости смесей масел не подчиняются правилу аддитивности (обычно эти значения меньше расчетных). Для оценки ИВ или вязкости смесей масел используют эмпирические формулы или номограммы.

2.1.2. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Трибологические или смазывающие свойства определяют возможность снижения трения между сопряженными поверхностями и их износа, а также предотвращения задира, заедания и схватывания (сваривания) деталей машин и механизмов. Как известно, углеводороды смазочных материалов — это неполярные или малополярные вещества, характеризующиеся низкой адсорбционной способностью и уровнем смазывающих свойств, которые определяются присутствием в них веществ, адсорбирующихся на металлических поверхностях или химически взаимодействующих с металлом. На поверхности твердого тела, где адсорбируются ПАВ, образуется тонкий молекулярный или мицеллярный поверхностный слой. Толщина такого моно- или бимолекулярного слоя составляет 1–2 мкм. Чем меньше разветвленность молекулы ПАВ, тем больше толщина граничного слоя.

Таковыми ПАВ в смазочных материалах в первую очередь являются нафтеновые и жирные кислоты, сернистые соединения, продукты окисления углеводородов, а также остатки смолисто-асфальтеновых веществ.

Трибологические характеристики смазочных материалов в значительной степени определяются эффективностью действия присадок, снижающих интенсивность изнашивания сопряженных деталей при умеренных нагрузках и температурах (противоизносные присадки), предотвращающих заедание фрикционного сопряжения при высоких нагрузках и температурах (противозадирные присадки), уменьшающих или стабилизирующих коэффициент трения этих деталей (антифрикционные присадки).

Находят применение некоторые специальные трибохимические методы увеличения эффективности смазочных материалов. Прежде всего, это процесс трибополимеризации, в результате которого в процессе трения на рабочих поверхностях контактирующих твердых тел образуется тонкая (1–3 мкм) плёнка полимера, восстанавливающаяся по мере истирания. Таким образом, износ металла заменяется износом образующегося полимера. Для обеспечения эффекта трибополимеризации в смазочные материалы добавляют в качестве присадок некоторые непредельные мономеры или олигомеры. При активации трением происходит образование

из молекул присадок активных радикалов (например, путём разрыва связи углерод–водород или углерод–углерод) с последующей сшивкой углеводородных радикалов при трении вплоть до образования молекул с очень большой молекулярной массой. Образующиеся молекулы высаживаются из объема смазочного материала на поверхности трения. Вследствие наличия ненасыщенных связей в этих молекулах между ними возникают межмолекулярные связи, приводящие к поперечной сшивке образовавшихся молекул, что обеспечивает хорошую адгезию к подложке плёнки «полимера трения» (трибополимера). Последний имеет высокие трибологические характеристики, обеспечивающие расширение диапазона (по температурам и по нагрузкам) работоспособности трибосопряжения, снижение трения и уменьшение износа контактирующих тел в определённых диапазонах температур.

Трибологические свойства определяются по ГОСТ 9490 на лабораторной четырехшариковой машине трения, это позволяет оценивать способность смазочного материала снижать интенсивность изнашивания и предотвращать задиры в узлах трения. Для различных видов смазочных материалов нормируются (полностью или частично) **пять основных трибологических свойств**: антифрикционные (способность снижать коэффициент трения в заданных условиях), противоизносные, противозадирные, противопиттинговые (способность противодействовать развитию питтинга — усталостного выкрашивания при циклических нагрузках) и противоскачковые (способность стабилизировать коэффициент трения).

Улучшение трибологических свойств смазочных материалов способствует увеличению срока службы, надежности работы машин и механизмов, снижению расхода топлива.

2.1.3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Низкотемпературные превращения в смазочных материалах протекают в диапазоне эксплуатационных температур от 0 до минус 60 °С и обусловлены присутствием воды, а также твердых углеводородов и полициклических аренов. В условиях применения смазочных материалов при низких температурах могут возникать нарушения в работе топливо-масляных систем, оборудования по перекачке масел, связанные с увеличением вязкости продуктов, выпадением из них твердых (высокоплавких) углеводородов с последующим формированием кристаллической сетки, образованием кристаллов воды.

Потеря подвижности смазочных материалов при низких температурах связана с кристаллизацией в них высокоплавких (твердых) углеводородов — парафинов и церезинов. Эти компоненты смазочных материалов могут кристаллизоваться при +20...+50 °С и выше, поэтому технология получения товарных смазочных материалов предусматривает процесс удаления твердых углеводородов — депарафинизацию.

Твердые углеводороды масляных фракций представляют собой смесь соединений с различной молекулярной массой: *n*-алканы, изоалканы, циклоалканы, арены и циклоалканоарены с различным числом колец и длинными боковыми цепями нормального и изостроения.

При охлаждении твердые углеводороды всех классов образуют кристаллы орторомбической формы. Наиболее крупные кристаллы имеют алканы, меньшего размера — циклоалканы и еще более мелкие кристаллы у аренов. Когда кристаллы образуют в смазочных материалах структурный каркас, они теряют подвижность. Наряду с депарафинизацией целесообразно использовать депрессорные присадки для улучшения низкотемпературных свойств, контролирующим показателем которых является температура застывания.

Температура застывания — температура, при которой жидкий смазочный материал перестает течь под действием силы тяжести. При этом жидкий смазочный материал перестает поступать в зону трения и становится неработоспособным. В большинстве случаев в технике гораздо более важной является предельная температура прокачиваемости смазочного материала. Однако эти температуры достаточно близки, а стандартизация определения температуры застывания намного проще. Поэтому этот показатель наиболее широко используется для характеристики низкотемпературных свойств смазочных материалов.

2.1.4. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Процессы окисления масел протекают в статических и динамических условиях при их производстве, транспортировке, хранении и применении в узлах трения различных видов техники.

Склонность к окислению при умеренных температурах (до 120 °С) с образованием в основном растворимых в углеводородах продуктов окисления принято характеризовать как химическую стабильность смазочных материалов, стойкость к окислению при более высоких температурах — как термоокислительную стабильность.

Окисление углеводородов при умеренных температурах, близких к условиям применения масел, протекает по радикально-цепному механизму.

Смазочные материалы претерпевают сложные окислительные превращения, сопровождающиеся другими химическими процессами. При окислении насыщенных углеводородов кислород присоединяется к третичному атому углерода, реже — к вторичному и еще реже — к первичному. При наличии в молекуле четвертичного атома углерода рядом с третичным снижается активность атомов водорода и замедляется процесс окисления. В случае окисления *n*-алканов кислород атакует преимущественно β-углеродный атом. При окислении циклоалканов, не содержащих боковые цепи, кислород взаимодействует с атомом углерода цикланового кольца в α-положении. В случае окисления аренов кислород слабо взаимодействует с атомами углерода бензольного кольца, хотя ароматическое ядро активизирует процесс окисления. Арены с боковыми цепями окисляются быстрее других углеводородов, исключение составляют ненасыщенные соединения. Первоначально окисление происходит у α-углеродного атома боковой цепи.

В случае окисления ненасыщенных углеводородов процесс протекает даже при низких температурах. Кислород взаимодействует с соседним атомом углерода без разрыва двойной связи. Устойчивость против

окисления у углеводородов близкой молекулярной массы в жидкой фазе снижается в ряду: арены без боковых цепей > *n*-алканы > соединения с нафтеновыми и ароматическими кольцами > алкилароматические соединения > олефины > диолефины.

При окислении в жидкой фазе алканов и циклоалканов в основном образуются спирты, кислоты, оксикислоты и карбонильные соединения. Продукты полимеризации и конденсации образуются в небольшом количестве при длительном окислении циклоалканов. При окислении аренов с короткими боковыми цепями основными конечными продуктами окисления являются продукты уплотнения (смолы и другие высокомолекулярные соединения). С увеличением длины боковых цепей наряду со смолами образуются и кислородсодержащие продукты. Ненасыщенные соединения при окислении образуют продукты полимеризации, составляющие основную часть смол. При совместном присутствии углеводородов различных классов малостабильные углеводороды, легко вступая в окислительные реакции, инициируют окисление и более стабильных углеводородов.

Химическая и термоокислительная стабильность масла зависит от группового химического состава базового масла. Первичные продукты окисления углеводородов способны дополнительно присоединять кислород. Образующиеся кислоты подвергаются дальнейшему окислению до оксикислот. Оксикислоты, отщепляя воду, превращаются в лактоны, эстолиды, лактиды и ненасыщенные кислоты.

Алкил- и циклоалкиларены с короткими боковыми цепями окисляются с образованием фенолов и кетонов. Напомним, что окисляемость циклических углеводородов возрастает с увеличением количества и длины алкильных боковых цепей.

Гидроперекиси в зависимости от строения углеводородной части молекулы могут образовывать: первичные продукты окисления — альдегиды, вторичные — кетоны, третичные — одновременно кетоны и спирты. Дальнейшее окисление альдегидов и кетонов приводит к образованию и увеличению концентрации в масле карбоновых кислот.

Таким образом, в смазочных материалах накапливаются продукты окисления углеводородов: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, окси- и кетокислоты, фенолы и соединения более сложного строения, а также низкомолекулярные продукты (вода, CO, CO₂). Образующиеся продукты окисления, как правило, сохраняют в молекулах ненасыщенные связи, поэтому они превращаются в более высокомолекулярные соединения — смолы, затем — в асфальтены и далее — в карбены.

При окислении смазочных материалов содержащиеся в них арены образуют алкилфенолы, являющиеся сильными антиокислителями алканов и циклоалканов. Однако при этом надо учитывать, что полициклические арены, наряду с фенолами, образуют большое количество смол. Поэтому наиболее предпочтительны в смазочных материалах моноциклические арены с длинными алкильными радикалами. Такие соединения имеют высокий ИВ, низкую коксуемость, обладают антиокислительными свойствами. Некоторые смолистые вещества и сернистые соединения (сульфиды) являются ингибиторами окисления и в оптимальной

концентрации повышают химическую стабильность масел. При концентрации смол выше оптимальной они способствуют образованию продуктов уплотнения (асфальтенов и карбенов).

Металлы переменной валентности, особенно свинец и медь, катализируют окисление. В частности, свинец окисляется и передает активный кислород углеводородам. Кислоты в смазочных материалах образуют соли свинца, выпадающие в виде твердых осадков. Еще более сильное каталитическое влияние на окисление оказывают соли натрия, лития, марганца, железа, меди, образующие мыла органических кислот. В их присутствии скорость окисления может возрастать более чем в 2 раза. Соли некоторых металлов (кальция, магния, калия, олова) и органических кислот тормозят окисление смазочных материалов.

Наиболее эффективный метод улучшения антиокислительных свойств смазочных материалов — использование ингибиторов окисления.

Показателями, контролирующими антиокислительные свойства, являются термоокислительная стабильность, массовая доля серы и в какой-то мере щелочное число.

Термоокислительная стабильность определяется большим количеством методов. Выбор метода оценки термоокислительной стабильности смазочного материала определяется его предназначением и в какой-то степени моделирует условия окисления смазочного материала в процессе работы. Как правило, оценивается изменение физических или химических характеристик смазочного материала после окисления, а именно кислотное число в мг КОН/г масла, осадок после окисления, рост кинематической вязкости.

Щелочное число определяется путем потенциометрического титрования пробы смазочного материала или путем титрования эталонным волюметрическим раствором. Щелочное число придают смазочным материалам различные присадки. Косвенно щелочное число подтверждает их высокую концентрацию в смазочном материале. Это обеспечивает своевременную нейтрализацию кислот, образующихся в процессе работы смазочного материала, и препятствует окислительной деградации смазочного материала.

2.1.5. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Коррозия — это процесс разрушения металла внешней средой, т. е. активными примесями в смазочных материалах (меркаптанами, низкомолекулярными кислотами, сероводородом, сульфокислотами, водой). Продукты коррозии нерастворимы в смазочных материалах и ухудшают эксплуатационные свойства товарных продуктов (прокачиваемость, противоизносные свойства). Процессы коррозии оказывают сильное отрицательное влияние на надежность и ресурс работы двигателей и механизмов, оборудования транспортирования, хранения и заправки.

По механизму протекания коррозия подразделяется на химическую и электрохимическую.

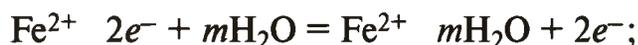
Химическая коррозия — это прямое взаимодействие металла с коррозионно-агрессивными примесями в смазочных материалах. Примерами химической коррозии являются: разрушение металлических деталей

топливно-масляного оборудования меркаптанами, сероводородом, низкомолекулярными карбоновыми кислотами и другими химически активными продуктами. Однако доля химической коррозии в общем объеме коррозионного разрушения металлов относительно мала. Основную роль играет электрохимическая коррозия.

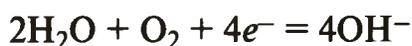
Электрохимическая коррозия — это физико-химический процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, причем ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента среды протекает постадийно, и их скорости зависят от электродного потенциала металла. Электрохимическая коррозия протекает только при контакте металла с электролитом (водными растворами солей, углекислого газа, оксидов азота и др.) в присутствии атмосферного кислорода, растворенного в масле и в электролите.

В условиях транспортирования, хранения и применения смазочные материалы контактируют с металлами масляных систем, резервуаров, трубопроводов и другого оборудования. Поверхностные ионы металла, испытывающие только одностороннее воздействие со стороны соседних ионов и электронов, переходят в раствор в виде гидратированных катионов металла. Электроны при этом остаются на анодном участке и заряжают его отрицательно. Таким образом, при электрохимической коррозии стали протекают следующие основные процессы:

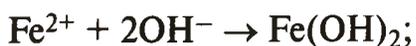
на анодных участках (гидратация катионов, окисление железа):



на катодных участках (ионизация, восстановление кислорода):



Участки анодной и катодной реакций всегда разделены, при их протекании электроны перемещаются в металле от анода к катоду, т. е. каждая пара из огромного числа соседних анодных и катодных участков образует короткозамкнутый гальванический элемент. При этом анодные участки металла разрушаются, на них образуется слой гидроксида и оксида металла:



Суммарная скорость коррозии металла определяется скоростью наиболее медленного процесса, в частности интенсивностью подвода кислорода из смазочных материалов к металлу через слой электролита. На аноде или катоде могут образоваться пленки веществ, тормозящих коррозионный процесс (поляризация). Процесс разрушения пленок (деполяризация) примесями в смазочных материалах (деполяризаторами) ускоряет коррозию металла.

Химической и электрохимической коррозии в маслах подвергаются детали двигателей, машин и механизмов из стали и цветных металлов, например гильзы цилиндров, клапаны, пружины, подшипники, вкладыши подшипников.

Наиболее эффективным барьером для проникновения к металлу влаги и газов являются поверхностно-активные ингибиторы коррозии и другие ПАВ.

Показателями, контролирующими антикоррозионные свойства, являются лабораторные анализы на содержание водорастворимых кислот и щелочей, определение массовой доли воды, серы, кислотного числа и коррозионного воздействия на металлы.

Содержание водорастворимых кислот и щелочей в смазочных материалах недопустимо по причине опасности возникновения коррозии деталей машин и механизмов.

Кислотное число: ограничение кислотного числа гарантирует отсутствие в смазочном материале коррозионно-агрессивных кислот или подтверждает их коррозионную безопасность. Кроме того, это гарантирует длительный срок службы смазочного материала, поскольку кислые продукты могут являться промоутерами ускоренного окисления. Оно определяется путем потенциометрического титрования пробы смазочного материала.

Массовая доля воды устанавливается улавливанием паров воды при их конденсации после испарения образца смазочного материала. Вода даже в небольших количествах может привести к отрицательным последствиям при работе смазочного материала, способствует развитию электрохимической коррозии (ржавлению) деталей машин.

Массовая доля серы в смазочных материалах определяется хроматографическим методом; ее ограничивают по причине опасности возникновения коррозионно-агрессивных продуктов окисления сернистых соединений.

Коррозионное воздействие на металлы устанавливается путем выдерживания металлической пластинки в смазочном материале при повышенной температуре. Такое испытание гарантирует от присутствия и образования в смазочном материале коррозионно-агрессивных продуктов. Для установления степени воздействия смазочного материала на металлы служит специальная система оценки в баллах.

Защитные свойства определяются различными лабораторными методами в присутствии коррозионно-агрессивных сред — морской воды, соляного тумана, сероводорода, влажного воздуха и т. п. Характеризуют способность смазочного материала защищать поверхность металлов от электрохимической коррозии.

2.1.6. НАГАРООБРАЗОВАНИЕ

В условиях применения смазочных материалов протекают высокотемпературные превращения малостабильных компонентов в лаки и нагары. Лако- и нагарообразование сокращают срок службы деталей и нарушают нормальную работу двигателей.

Лакообразование происходит в двигателях при температуре 200–350 °С. На горячих поверхностях цилиндропоршневой группы образуется

плотный слой лака из продуктов окисления масла и тяжелых фракций топлива. Толщина слоя примерно 50–200 мкм. Лак вызывает пригорание сепараторов подшипников качения, затрудняет отвод тепла от деталей. В результате лакообразования поршневые кольца хуже выполняют свои уплотнительные функции.

Нагарообразование — это суммарный результат протекания процессов термического разложения и окисления молекул масла и топлива. Нагар — это не кокс или сажа, а продукт глубокого окисления и частичной дегидрогенизации молекул масла. Нагар образуется на стенках камеры сгорания, днище поршня, клапанах бензиновых и форсунках дизельных двигателей. В образовании нагара участвуют масло и топливо (компоненты бензина и дизельного топлива). В состав нагара входят: карбены и карбоиды — 50–70 % (мас.), асфальтены и оксикислоты — 3–6, смолы — 15–40 и зольные продукты — 1–10 % (мас.).

Снижения лако- и нагарообразования достигают введением в масла моюще-диспергирующих присадок.

Одними из показателей, контролируемых лако- и нагарообразование, являются коксуемость и зольность.

Коксуемость определяется путем прокаливания смазочного материала при высокой температуре. Ограничение коксуемости гарантирует смазочный материал от образования коксообразных отложений в процессе работы.

Зольность определяется путем сжигания образца смазочного материала, прокаливания и взвешивания золы. Высокая зольность может приводить к образованию зольных отложений в двигателях, что в свою очередь нарушает работу различных систем. Зольность придают смазочным материалам металлсодержащие присадки. В современных смазочных материалах требуется применение малозольных присадок.

2.2. Химические свойства смазочных материалов

В масляных фракциях различных нефтей находится от 3000 до 10000 индивидуальных углеводородов и гетеросоединений. Изучение их состава представляет собой сложную и трудоемкую задачу. Поэтому чаще говорят о структурно-групповом составе масляных фракций.

В связи с этим рассмотрим углеводородные и гетероатомные компоненты смазочных материалов.

2.2.1. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Основным компонентом нефтяных смазочных материалов являются циклоалканы или нафтеновые углеводороды. Их содержание в масляных фракциях нефтей почти всегда превышает 50 %. Нафтеновые углеводороды масляных дистиллятов — в основном пяти- и шестичленные полициклические системы, хотя в них содержатся в небольших количествах моно- и бициклоалканы с боковыми алкильными цепями. Наиболее распространенными являются соединения типа декалина с большим числом углеродных атомов в боковых цепях.

Увеличение длины алкильных цепей, а также числа колец в молекуле нафтенового углеводорода ведет к повышению температуры выкипания. Изомеризация боковых цепей ведет к снижению температуры кипения. Как правило, нафтеновые углеводороды масляных фракций имеют коэффициент преломления ниже 1,4900.

Нафтеновые углеводороды обладают меньшей термоокислительной стабильностью, чем ароматические. Способность к окислению возрастает с молекулярной массой нафтеновых углеводородов. Наличие боковых цепей приводит к повышению окисляемости нафтенов — она протекает по месту их присоединения, а при глубоком окислении сопровождается разрывом кольца. Пятичленные нафтены более устойчивы к окислению, чем шестичленные. Рост числа колец приводит к повышению склонности нафтенов к окислению. Основными продуктами окисления нафтенов являются кислоты и оксикислоты.

Арены обнаружены в масляных фракциях абсолютно всех нефтей. Их основная часть представлена нафтеноароматическими углеводородами. Наименьшее количество аренов содержится в масляных фракциях нафтеновых нефтей. В маслах также идентифицированы гомологи бензола, нафталина, фенантрена и хризена, арены с пятью конденсированными кольцами.

Увеличение числа колец в молекулах ароматических углеводородов ведет к повышению их вязкости и плотности. С ростом соотношения числа атомов углерода в боковых алкильных цепях к их количеству в кольцах поднимается температура кипения аренов, индекс вязкости и уменьшается плотность. Число атомов углерода в боковых цепях ароматических углеводородов может колебаться от 1 до 30, но в целом эти цепи короче, чем у цикланов. При этом цепи могут иметь как нормальное строение, так и быть разветвленными. Арены с нормальными цепями, содержащими более 12 атомов углерода, обязательно выделяются в процессе депарафинизации, так как имеют высокую температуру застывания.

Парафиновые углеводороды смазочных материалов представлены нормальными алканами и алканами изостроения. Главное их различие — температура застывания. Нормальные алканы с числом атомов углерода в молекуле выше 16 кристаллизуются при температуре 20 °С, тогда как алканы изостроения имеют весьма низкие температуры застывания. Увеличение длины цепей алкановых углеводородов ведет к росту индекса вязкости. Не следует путать понятия «твердые углеводороды» и «парафиновые углеводороды». Среднемолекулярные изопарафины не входят в состав твердых углеводородов, а арены и цикланы с длинными нормальными цепями — в их составе. Высокомолекулярные изопарафины с низкой степенью разветвленности имеют высокую температуру кристаллизации и относятся к твердым углеводородам.

Сложный многокомпонентный состав нефтяных смазочных материалов требует очень серьезного подхода к его изучению. Наиболее эффективными методами определения состава смазочных материалов являются: хроматография, комплексообразование, спектроскопия, термические методы.

Хроматографическое определение состава смазочных материалов производится на адсорбентах двух типов — с неупорядоченной структурой и неоднородной пористостью (силикагели, активная окись алюминия) и с однородными порами (цеолиты, молекулярные сита). Адсорбенты первого типа позволяют определять в смазочных материалах группы углеводородов в соответствии с их адсорбционной способностью, возрастающей в ряду: алканы < циклоалканы < моноциклические арены < полициклические арены < гетероатомные соединения. С помощью адсорбентов второго типа выделяют *n*-алканы. Жидкостная, газовая и тонкослойная хроматография позволяет определять групповой химический состав смазочных материалов, в том числе структуру и концентрацию присадок.

Комплексообразованием с карбамидом из смесей углеводородов можно выделять *n*-алканы. Термодиффузия позволяет разделять смеси алканов и циклоалканов.

Спектроскопия позволяет определять следующие типы углеводородов в смазочных материалах: ультрафиолетовая спектрометрия — содержание в маслах моно-, би- и трициклических аренов; инфракрасная — функциональные группы серо-, азот- и кислородсодержащих соединений; масс-спектрометрия — групповой химический состав, особенно в сочетании с жидкостной хроматографией (хромато-масс-спектрометрия); метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) — расположение алкильных групп к ароматическому кольцу; метод ЭПР — содержание смолисто-асфальтеновых веществ, а также содержание углерода в ароматических кольцах.

Термические методы (дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия) позволяют исследовать фазовые превращения, деструкцию, полимеризацию, поликонденсацию, окислительные и другие процессы в маслах, происходящие под воздействием высоких температур.

2.2.2. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

К гетероатомным компонентам относят серо-, азот-, кислород- и металлсодержащие соединения.

В высококипящих фракциях нефтей концентрируются сернистые соединения — тем больше, чем выше температура кипения.

Сернистые соединения представлены в основном ароматическими сульфидами, бензтиофенами, дибензтиофенами и бензонафтотиофенами. Поскольку сера входит в основном в состав высококонденсированных ароматических соединений, они ухудшают такие показатели качества масел, как индекс вязкости и термоокислительная стабильность, а также антикоррозионные свойства масел. Эти соединения в основном удаляются из масляного сырья при очистке.

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой полициклические арены, содержащие, кроме углерода и водорода, кислород, серу и азот. Их общее содержание в масляных фракциях нефтей может достигать 20 % и более. Классификация смолисто-асфальтеновых веществ представлена в учебном пособии «Технология переработки нефти», часть 1.

Более 95 % всех кислых продуктов, содержащихся в сырье смазочных материалов, составляют нафтеновые кислоты. Остальное — кислоты с алкильными или ароматическими радикалами, а также фенолы. Нафтеновые кислоты имеют все свойства карбоновых кислот — образуют соли щелочных и тяжелых металлов, а также сложные эфиры, глицериды, амиды и т. п. Они представляют собой вязкие и полутвердые пенообразные вещества, практически не растворимые в воде, но легко растворяющиеся в нефтяных растворителях. Кислотные числа нафтеновых кислот падают по мере увеличения их молекулярной массы. Нафтеновые кислоты корродируют свинец, цинк, медь, олово, железо, образуя соответствующие соли, не растворимые в воде.

2.3. Товарные масла

Товарные масла получают, как правило, путем добавления к базовым маслам пакета присадок, то есть веществ, усиливающих положительные свойства базовых масел или придающих им необходимые новые свойства.

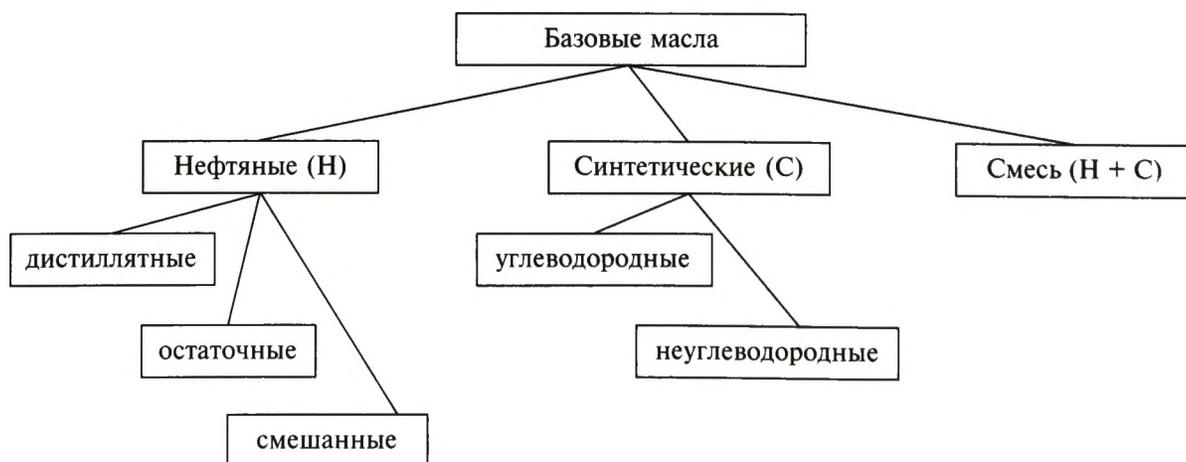
Ниже приведена схема получения товарных масел:



В ряде случаев базовые масла применяют как товарные без введения присадок (например, индустриальные масла И-12А, И-20А и т. д.), но это скорее исключение и такие масла не могут использоваться в современных машинах и механизмах.

2.3.1. БАЗОВЫЕ МАСЛА

Базовые масла по происхождению разделяют на нефтяные, синтетические и смесевые или полусинтетические.



В некоторых случаях в смесь нефтяных и синтетических масел добавляют масла растительного и животного происхождения.

Базовые масла в соответствии с классификацией Американского института нефти (API) подразделяются на шесть групп в зависимости от индекса вязкости, содержания насыщенных соединений, серы и технологии производства (табл. 2.1).

Таблица. 2.1. Классификация базовых масел по API

Группа	Содержание, %		Индекс вязкости	Технология производства
	насыщенных соединений	серы		
I	< 90	> 0,03	80–120	Традиционная (селективная очистка)
II	≥ 90	≤ 0,03	80–120	Традиционная + гидропереработка
III	≥ 90	≤ 0,03	≥ 120	Жесткая гидропереработка (гидрокрекинг/гидроизомеризация)
IV	Поли-α-олефины (синтетические)			Органический синтез
V	Прочие, не включенные в группы I–IV			
VI	Алкилнафталины			

Мировое производство базовых масел составляет 37 млн т/год, из них 65 % (мас.) приходится на I группу.

В странах ЕС в основном производятся базовые масла I группы и качество товарных масел обеспечивается за счет присадок. Прогнозируется увеличение выпуска базовых масел III группы и синтетических масел — в основном поли-α-олефинов (ПАО), однако высокая стоимость ПАО ограничивает их применение, и поэтому часто их используют в смеси с нефтяными маслами. В США и Канаде 50 % составляют базовые масла II группы и 15 % — III группы, доля которых постоянно возрастает. В России доля базовых масел I группы составляет 97 %.

2.3.1.1. НЕФТЯНЫЕ БАЗОВЫЕ МАСЛА

Нефтяные базовые масла классифицируют:

по физико-химическим свойствам (вязкость, иногда температура застывания);

по сырью (масла парафинового и нафтенного основания);

по способу производства.

Некоторые зарубежные фирмы в спецификациях разделяют базовые масла на группы по областям применения в качестве основы моторных, промышленных, энергетических и других масел.

Однако основой классификации базовых масел в большинстве спецификаций является их вязкость. В маркировке базовых масел кроме уровня вязкости может указываться их сырьевая природа (парафиновые, нафтенные) и способ производства. Вязкость масел в различных странах определяют различными способами.

Современные базовые масла должны отличаться полной прозрачностью и светло-соломенным цветом, высокой температурой вспышки и соответственно низкой испаряемостью, высоким индексом вязкости, хорошей приемистостью к присадкам и стабильностью при хранении.

Нефтяные базовые масла по способу производства подразделяют на: дистиллятные, получаемые из масляных фракций, выделенных при вакуумной перегонке мазута. Традиционная схема производства предусматривает выделение трех фракций с пределами выкипания 350–400, 350–420 и 420–500 °С. Иногда для получения качественных масел выделяют четыре-пять масляных фракций с температурами выкипания 20–60 °С, при этом обеспечивается четкое разделение между концевой фракцией (500–560 °С) и гудроном;

остаточные, выделенные из деасфальтизата, полученного при деасфальтизации гудрона (о деасфальтизации см. в главе 3);

компаундированные, получаемые при смешении в определенных пропорциях дистиллятных и остаточных масел.

Следующая стадия — очистка дистиллятных и остаточных компонентов от полициклических аренов, смолисто-асфальтеновых веществ, нефтяных кислот, гетеросоединений, содержащих азот, серу, кислород и некоторые металлы.

Проводится традиционная очистка (селективная, депарафинизация) и очистка с помощью водорода (гидроочистка, гидрокрекинг).

2.3.1.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ БАЗОВЫЕ МАСЛА

Функции базовых масел выполняют также синтетические масла, получаемые органическим синтезом. Они подразделяются на углеводородные и неуглеводородные.

2.3.1.2.1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ БАЗОВЫЕ МАСЛА

Наиболее востребованы следующие синтетические углеводородные базовые масла:

поли- α -олефиновые (ПАОМ);

полиинтраолефиновые (ПИОМ);

алкилбензолные и алкилнафталиновые.

ПАОМ — это фракции α -олефинов C_8-C_{10} , C_8-C_{12} , C_8-C_{14} , получаемые каталитической олигомеризацией этилена (пропилена и их смесей) или каталитическим крекингом нефтяных парафинов и последующим гидрированием с изомеризацией продуктов реакции. ПАОМ значительно превосходят нефтяные масла по индексу вязкости, низкотемпературным и экологическим свойствам.

ПАОМ вырабатываются в Западной Европе, Северной Америке, России и Японии. В последнее время значение ПАОМ столь усилилось, что Американский институт нефти выделил ПАОМ в отдельную, четвертую, группу базовых масел (см. табл. 2.1).

ПИОМ — гидрированные олигомеры внутренних олефинов (интраолефинов), получаемые на базе продуктов дегидрирования парафинов, вырабатываемых при депарафинизации дизельных топлив. По основным свойствам ПИОМ незначительно отличаются от ПАОМ.

Алкилбензолные масла являются высококипящими продуктами процессов алкилирования бензола α -олефинами $C_{10}-C_{14}$ ($C_{10}-C_{12}$) или каталитического диспропорционирования с хлорпарафинами $C_{10}-C_{14}$

(в основном, диалкилбензолы). Они имеют низкую температуру застывания (минус 56 °С), высокую растворяющую способность, могут применяться в качестве основы компрессорных масел для холодильников, мягчителей каучуков и соразтворителей присадок к смазочным маслам.

Алкилнафталиновые масла — продукты каталитического алкилирования нафталина олефинами или алкилхлоридами. Ди- и тризамещённые алкилнафталины термически стабильны, устойчивы к радиационному облучению, превосходят нефтяные масла по вязкостно-температурным и низкотемпературным свойствам. Могут применяться в качестве редукторных масел, основ пластичных смазок, компонентов газостойких электроизоляционных масел, высокотемпературных теплоносителей.

2.3.1.2.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ БАЗОВЫЕ МАСЛА

К синтетическим неуглеводородным маслам относят полиэфирные масла — сложные эфиры дикарбоновых кислот и неопентиловых спиртов, эфиры фосфорной кислоты, полиэтиленгликоли, полиорганосилоксаны, а также и фтор-, хлор-, азот-, серо- и кислородсодержащие соединения.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот являются продуктами реакций между адипиновой, азелаиновой, себациновой или фталевой кислотами и 2-этилгексиловым, изооктиловым или изодециловым спиртами. Наиболее широко применяемыми представителями этой группы масел являются: диоктилсебацинат (ДОС), пентаэритритовый эфир (ПЭТ) и тригептаноат триметилпропана (ТГТМП). ДОС, ПЭТ и ТГТМП превосходят нефтяные масла по вязкостно-температурным, низкотемпературным свойствам и термической стабильности. Могут применяться в качестве основы моторных, авиационных масел, гидрожидкостей и дисперсионных сред пластичных смазок.

Сложные эфиры неорганических кислот в качестве базовых масел представлены только эфирами фосфорной кислоты. Это — продукты этерификации хлороксида фосфора алифатическими спиртами или фенолами: трибутилфосфат, трикрезилфосфат, дибутилфенилфосфат, триксиленилфосфат и др. Эфиры фосфорной кислоты превосходят нефтяные масла по вязкостно-температурным и низкотемпературным свойствам, термической стабильности, смазочной способности и огнестойкости. Могут применяться в качестве основы огнестойких гидравлических, промышленных и турбинных масел.

Эфиры фосфорной кислоты токсичны и их относят к 2–3 классам опасности.

Полиалкиленгликолевые масла представляют собой продукты анионной олигомеризации алкиленоксидов (оксидов этилена, пропилена или бутилена) в присутствии гидроксилсодержащих соединений (спиртов, гликолей, глицерина, пентаэритрита). Наиболее известные представители этого типа — полиоксипропиленовые и полиоксибутиленовые — отличаются высокой смазывающей способностью, но недостаточной термической стабильностью. Эти масла с присадками могут использоваться в качестве промышленных, редукторных масел, компонентов тормозных жидкостей. Полиалкиленгликолевые масла малотоксичны.

Полиорганосилоксаны — это линейные или разветвлённые полимеры алкил- и арилсилоксанового ряда. Наибольшее распространение получили олигометил-, олигоэтил- и олигометилфенилсилоксаны. Олигосилоксановые масла термически стабильны при 200–450 °С, застывают при температурах от минус 68 до минус 125 °С, имеют относительно малую вязкость при температурах до минус 60 °С, но обладают недостаточной смазывающей способностью. Они применяются в качестве основ и компонентов авиационных масел, гидрожидкостей и других продуктов для оборудования, эксплуатируемого при высоких и низких рабочих температурах.

Из фтор-, хлор-, азот-, серо- и кислородсодержащих соединений в наибольшем количестве применяются перфторуглероды и перфторполиэфиры (органические углеводороды или полиэфиры, у которых все атомы водорода замещены на атомы фтора). Эти соединения имеют индексы вязкости 120–140 и более, температуру застывания до минус 50 °С, высокую смазывающую способность и антиокислительную стабильность. Они находят применение в оборудовании, работающем в условиях космоса, под воздействием химически активных сред и радиационного облучения.

2.3.1.3. БАЗОВЫЕ МАСЛА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Основные виды растительных масел, производимых в наибольших объёмах в различных странах мира и в перспективе представляющих интерес в качестве компонентов смазочных материалов, — это рапсовое, соевое, пальмовое и подсолнечное масла.

О мировом производстве растительных масел и ценах на них на международном рынке можно судить по приведенным в табл. 2.2 данным.

Таблица. 2.2. Мировое производство и цены на растительные масла

Тип масла	Производство, млн т/год	Цена, долл./т
Соевое	28	360
Пальмовое	24	320
Рапсовое	13	500
Подсолнечное	11	800

Растительные масла обладают удовлетворительными вязкостными и низкотемпературными свойствами, превосходят нефтяные масла по противоизносным, антикоррозионным и противопенным свойствам.

Основные преимущества масел растительного происхождения по сравнению с нефтяными и синтетическими — воспроизводимость ресурсов, экологическая безопасность (практически полная биоразлагаемость).

Растительные масла — это полные сложные эфиры глицерина и высших одноосновных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот (триглицериды). Эти кислоты в растительных маслах представлены в основном следующими соединениями:

насыщенными кислотами — стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{33}COOH$;

ненасыщенными кислотами — олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ и линолевой $C_{17}H_{31}COOH$;

в меньших количествах — полиненасыщенными кислотами (с двумя—четырьмя ненасыщенными связями);

в незначительных концентрациях — фосфатидами, мылами, витаминами, красителями.

Растительные масла из-за особенностей химической структуры не обладают всем комплексом необходимых эксплуатационных свойств и пока имеют ограниченные области применения.

В современной технике продукты растительного происхождения используют в качестве добавок к базовым маслам, а также в специальных смазочных материалах — в технологических смазках и компонентах СОТС в процессах металлообработки. До недавнего времени довольно широко использовали касторовое масло в качестве моторного для гоночных автомобилей. Значительное количество растительного масла в настоящее время расходуется на производство присадок к смазочным материалам.

2.3.1.4. СМЕСЕВЫЕ КОМПАУНДИРОВАННЫЕ БАЗОВЫЕ МАСЛА

Смесевые масла представляют собой смеси нефтяных, синтетических и растительных масел. Получение смешанного масла — это возможность регулирования свойств товарного продукта в желательном направлении путём компаундирования компонентов в различном соотношении.

Наиболее часто получают базовые масла смешением синтетических и нефтяных компонентов. Весьма эффективно сочетание синтетических масел различной природы, например углеводородного и диэфирного. Оптимальное сочетание компонентов в смеси позволяет получать базовые масла, по технико-экономическим показателям качества отвечающие основным требованиям современной техники.

2.3.2. ПРИСАДКИ К БАЗОВЫМ МАСЛАМ

Получать масла, обеспечивающие надежную и долговечную работу современной техники, не представляется возможным без присадок. Напомним, что присадками называют химические соединения, способные в малых количествах существенно улучшать одно или несколько эксплуатационных свойств нефтепродуктов. Использование присадок экономически выгодно, и зачастую это единственно возможный способ улучшения эксплуатационных свойств смазочных материалов.

В России первые исследования присадок к базовым маслам были проведены в начале 30-х годов XX века под руководством академика С. С. Наметкина в Институте горючих ископаемых, Институте нефти АН СССР, а затем — в Московском нефтяном институте (РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина).

Под руководством Д. С. Великовского (1892–1959), В. И. Исагулянца (1893–1973), Н. И. Черножукова (1894–1971) и др. в РГУ нефти и газа

им. И. М. Губкина сложилась известная научная школа в области синтеза, технологии производства, применения и механизма действия присадок к базовым маслам. В 1940-е годы И. Ф. Благовидовым была разработана и начала выпускаться в СССР в промышленном масштабе первая присадка к маслам АзНИИ-4.

Важнейшим требованием к присадкам является обеспечение высокой эффективности в улучшении эксплуатационных свойств на всех этапах применения и производства смазочных материалов. Кроме того, присадки должны:

- полностью растворяться в базовом масле;
- иметь стабильную сырьевую базу, не быть дефицитными и дорогими;
- совмещаться с другими присадками, находящимися в масле, и не ухудшать при этом эксплуатационные свойства товарного продукта.

Известно также, что при длительной работе под воздействием высоких температур, при взаимодействии с металлическими поверхностями или адсорбции на фильтрующих элементах уменьшается концентрация присадок в масле и снижается эффективность их действия. Срабатываемость присадок зависит от их состава и условий применения масел. Свойства и активность многих присадок существенно изменяются и при контакте с водой (гидролиз). Поэтому через определенные промежутки времени обычно оценивают показатели эксплуатационных свойств работающих масел, предусмотренные соответствующими нормативами (ГОСТ, ТУ). По ним можно судить и о состоянии присадок.

В качестве присадок к маслам изучено и предложено несколько тысяч органических соединений, однако в промышленности применение получили немногим более 100 различных по составу продуктов и композиций. Синтез и промышленное производство присадок является важной самостоятельной отраслью нефтехимии.

Основными производителями являются такие всемирно известные межнациональные корпорации, как *Lubrizol*, *Shevron*, *Afton*, *Infinium*, поставки которых в разные страны мира составляют до 90 % мирового производства присадок. Корпорации обладают мощным научным потенциалом: их исследовательские центры размещены в регионах — потребителях присадок (в Китае, Японии, Сингапуре, Великобритании, Бельгии, Франции и др.), тесно взаимодействуют с крупнейшими производителями двигателей и оборудования в разработке новейших видов масел и присадок. Общее мировое потребление присадок к смазочным материалам составило в 2012 г. 3,6 млн т/год.

В 2012 г. российский рынок присадок составил около 50 тыс. т: 30 тыс. т собственных и 18 тыс. т — импортных. Стоимость потребляемых присадок оценивается в 160–180 млн долларов США в год. Ежегодно экспортируется 3–5 тыс. т производимых в России присадок.

Эффективность действия присадок зависит от их природы и состава, а также глубины очистки и свойств масел, в которые они вводятся. Присадки в зависимости от типа и концентрации могут улучшать один или несколько показателей эксплуатационных свойств масел, но при этом одновременно могут ухудшать другие свойства. Поэтому важна оценка

побочного действия присадок и поиск способов устранения или ослабления этого отрицательного действия. Перспективно использование в маслах композиций присадок разного назначения, эффективность которых зависит от оптимального количественного соотношения отдельных компонентов.

2.3.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК

Присадки к маслам классифицируют по нескольким признакам:
по химическому составу;
по механизму действия;
по назначению.

Классификация присадок по химическому составу предусматривает деление их на активную (полярную) и углеводородную (неполярную) части молекулы (I группа). В состав активной части могут входить: кислород, сера, фосфор, азот, хлор и бор. Применяют также органические соединения, содержащие в молекуле две-три активные группы, — сероазот, серохлор и фосфоркислород. Присадки могут быть подразделены также на содержащие металлы (зольные) и не содержащие их (беззольные) (II группа). Большая часть присадок относится к первой группе.

Важнейшими характеристиками присадок I группы, относящихся к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), являются их полярность и поляризуемость, обусловленные различными функциональными группами, определяющими дипольный момент и другие электрофизические свойства. Полярность и поляризуемость молекул (мицелл) присадок в значительной степени определяют их функциональную эффективность. Для соединений одного и того же класса полярность убывает с ростом длины углеводородного радикала (или углеводородной части молекулы) и молекулярной массы соединения.

Классификация присадок по механизму действия позволяет определить пути их направленного синтеза и обоснованно изменять их свойства в нужном направлении (растворимость в масле, поверхностную активность и др.). Определены следующие механизмы действия присадок: объемный и поверхностный.

К объемному относится загущающее действие присадок, приводящее к затруднению течения масла вследствие слабой деформируемости объема молекулы (сложной структурной единицы) присадки по сравнению с соответствующим объемом масла (вязкостные присадки).

Объемный механизм может быть представлен различными явлениями, протекающими в объеме дисперсной системы: стабилизацией, солюбилизацией, флокуляцией, пептизацией и др. Однако в объеме масла в силу наличия дисперсной фазы (кристаллы твердых углеводородов, углеродистые частицы и другие продукты) протекают также и поверхностные процессы, которые объясняются механизмом поверхностного действия.

Механизм поверхностного действия присадок основан на изменении энергетического состояния границы раздела фаз «твердое тело—жидкое масло», происходящем уже в присутствии малых количеств

добавок (детергентов, депрессоров, антифрикционных и др.). Такое изменение наблюдается при взаимодействии с поверхностями металла и твердых частиц, диспергированных в масле, — углеродистых веществ и твердых углеводородов. Присадки поверхностного действия активны на границе раздела фаз «металл—жидкое масло» или «твердая частица—жидкое масло». Они могут также влиять на поверхность самого металла, что приводит к адсорбционному понижению его прочности (пластифицированию металла). Активность действия присадок связана также и с низкой полярностью нефтяных масел, что обуславливает высокую чувствительность присадок к посторонним ПАВ и, прежде всего, к воде, как правило, присутствующей в маслах в малых количествах. Определенные представления о механизме и эффективности действия присадок основных типов по функциональному назначению можно получить из данных табл. 2.3.

Таблица 2.3. Некоторые присадки к маслам и механизм их действия

Функциональное назначение	Механизм действия	Эффективность применения
Вязкостные присадки	Объемный. Торможение течения масла за счет заполнения объема макромолекулами полимера	Повышение абсолютных величин вязкости и индекса вязкости (уменьшение зависимости от температуры)
Повышение стабильности к окислению (антиокислительные присадки)	Объемный. Торможение реакций окисления (обрыв цепных реакций)	Увеличение температурного диапазона применения, продолжительности эксплуатации и хранения
Уменьшение или предотвращение отложения осадков, образования нагаров и лаков (моюще-диспергирующие присадки)	Поверхностный. Снижение образования и прилипания углеродистых веществ к металлам, отмывание их и стабилизация взвеси нагаров в маслах	Предотвращение образования нагаров на деталях двигателей и очистка их от лаков
Повышение смазывающей способности (антифрикционные, противоизносные, противозадирные присадки)	Поверхностный (коллоидно-химический). Формирование граничных слоев и модифицированных защитных пленок, снижающих износ, адсорбционное пластифицирование	Снижение и стабилизация коэффициента трения, износа, предотвращение задира и схватывание поверхностей
Улучшение защитной способности	Поверхностный. Экранирование поверхности металла	Защита поверхности
Противокоррозионные присадки	Связывание коррозионно-агрессивных веществ	Защита от химической и атмосферной коррозии
Предотвращение образования пены (антипенные присадки)	Поверхностный. Препятствие образованию защитных пленок пузырьков пены и их разрушение	Снижение пенообразования масел в условиях внешнего динамического воздействия

Ниже приведена совместная классификация присадок к маслам по механизму действия и по назначению.



Следует иметь в виду, что обобщенная классификация присадок по назначению и механизму действия не совсем строгая. Присадки, отнесенные к одной функциональной группе и к одному механизму действия, одновременно в большей или меньшей степени могут изменять и другие свойства масел. Так, депрессоры влияют на вязкостно-температурные свойства масел при низкой температуре, ингибиторы коррозии могут тормозить окисление, противоизносные присадки — усиливать или уменьшать коррозию металлов, а действие депрессорных присадок можно объяснять обоими механизмами. Разрабатываются сбалансированные композиции присадок, улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел и состоящие из трех-семи продуктов разного состава, — многофункциональные пакеты присадок.

2.3.2.1.1. ВЯЗКОСТНЫЕ ПРИСАДКИ

Как известно, современные всесезонные масла должны обеспечивать работоспособность техники в широком интервале температур от минус 40–60 до плюс 200–250 °С. Существенное возрастание вязкости нефтяных масел с понижением температуры и ее уменьшение при повышенных температурах затрудняют стабильную работу машин и механизмов. Вязкость базовых масел в условиях производства регулируют подбором и кратностью избираемых растворителей, а также глубиной гидрирования масляного сырья. Однако, чтобы предотвратить резкое изменение вязкости с температурой (обеспечить высокий уровень индекса вязкости) и повысить прокачиваемость масел при низких температурах, в них вводят вязкостные присадки. Без их использования невозможно получение северных, арктических и всесезонных (универсальных) масел. В качестве вязкостных присадок применяют, как правило, высокомолекулярные органические полимеры — полиизобутилены с молекулярной массой 4–25 тыс. (КП-5, -10, -20, -85), полиметакрилаты — продукты полимеризации эфира метакриловой кислоты молекулярной массы 3–17 тыс. (ПМА В-1 и В-2, Дизакрил), винилы молекулярной массы 9–12 тыс. и некоторые сополимеры, например К-61 (сополимер этилена и пропилена). Зарубежные вязкостные присадки также состоят из полиизобутиленов и полиметакрилатов.

Наиболее перспективными вязкостными присадками являются сополимеры стирола и диенов, беззольные фосфорсеросодержащие присадки на основе эфиров метакриловой кислоты. При интенсивном механическом и термическом воздействии вязкостные присадки подвергаются деструкции, и загущающее действие их заметно снижается. Чем выше молекулярная масса полимера, тем больше его загущающая способность, но тем значительнее и термомеханическая деструкция. Эффективным является применение в оптимальных соотношениях смеси полимерных присадок разной природы. Подбор их зависит от состава и назначения масла.

Механизм действия вязкостных присадок предполагается объемный. Их способность предотвращать резкое изменение вязкости масла в широком температурном диапазоне связывают со способностью макромолекул полимера изменять свою конфигурацию в зависимости от температуры: сворачиваться в клубки — при низкой температуре и вытягиваться в длинные линейные образования — при высокой.

Ниже приведены характеристики российских вязкостных присадок:

Показатель	КП-5	КП-10	КП-20	ПМА «В-1»	ПМА «В-2»	Дизакрил
Внешний вид	Вязкая маслянистая липкая жидкость светло-коричневого цвета			Прозрачная вязкая жидкость		Однородный прозрачный вязкий продукт
Массовая доля, %:						
активного вещества	≥ 65	≥ 30	≥ 25	58–65	—	30–36
нерастворимых в толуоле примесей, не более	—	—	—	0,08	0,07	0,10
Молекулярная масса активного вещества	4000–6000	9000–15000	15000–25000	3000–4300	12000–17000	—
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:						
100 °С	250–1000	450–1000	—	200–320	—	—
50 °С	—	—	—	1100–1700	1100–1700	1100–1700
Температура вспышки, °С, не ниже	150	165	165	155	160	160

2.3.2.1.2. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ

Углеводороды, входящие в состав масел, под воздействием кислорода воздуха, высоких температур, нагрузок, каталитического действия металлов подвергаются окислению, деструкции, полимеризации и ряду других химических превращений. При этом вследствие образования и накопления кислородсодержащих соединений и углеродистых продуктов уплотнения изменяется состав масел и ухудшаются их эксплуатационные свойства. Продукты окисления плохо растворимы в маслах, способствуют образованию осадков и нагаров, вызывают коррозию и усиливают износ деталей. С целью предотвращения или уменьшения окисляемости масел

при хранении и эксплуатации широко применяют антиокислительные присадки. Это общее название группы присадок, среди которых выделяют ингибиторы окисления, дезактиваторы и пассиваторы металлов.

В 60-е годы XX столетия исследованиями Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна установлено, что антиокислительные присадки предохраняют углеводороды масел от окисления, взаимодействуя с образующимися свободными радикалами или переводя гидроперекиси в устойчивое состояние, обрывая и не допуская тем самым развития цепной реакции (механизм действия таких присадок объемный). Они относятся к группе ингибиторов окисления, их наиболее широко применяют в маслах. В зависимости от состава ингибиторов окисления (алкилфенолы, амины, серо- и фосфорсодержащие вещества) механизм их действия различен. Так, алкилфенолы обрывают цепную реакцию окисления, взаимодействуя с перекисными радикалами. Значительное влияние на их эффективность оказывают строение заместителей и положение их в молекуле органического соединения. Для объяснения действия ингибиторов окисления аминного типа предложен так называемый механизм «прилипания», по которому перекисный радикал образует с молекулой ингибитора радикал-комплекс, взаимодействующий, в свою очередь, с перекисными радикалами.

Механизм действия сульфидов и алкилфосфитов (продуктов, не содержащих аминных и фенольных групп) заключается в разрушении гидроперекисей с последующим образованием стабильных молекул. Более сложным представляется многостадийное действие диалкилдитиофосфатов металлов, которые на начальной стадии окисления углеводородов (как сами, так и продукты их термического превращения) тормозят процесс, дезактивируя образующиеся радикалы (в основном, ROO^{\cdot}), а в дальнейшем — разлагают гидроперекиси.

Существуют присадки, повышающие стабильность масел к окислению и действующие по другому механизму — это дезактиваторы и пассиваторы металлов. Дезактиваторы предотвращают или уменьшают каталитическое действие маслорастворимых солей металлов, переходящих в объем масла за счет образования комплексов. Пассиваторы образуют на поверхности металла хемосорбционные пленки, защищающие углеводороды масла от каталитического действия металла. Многие антиокислители одновременно выполняют и функции противокоррозионных присадок за счет предотвращения образования низкомолекулярных коррозионно-агрессивных продуктов окисления.

Наиболее часто в качестве ингибиторов окисления используют: ароматические амины — дифениламин, *n*-оксидифениламин, фенил- $\alpha(\beta)$ -нафтиламин (неозон А и Д) и др.; алкилфенолы — ионол (дибутил-*n*-крезол — ДБК, Агидол), МБ-1, НГ-2246, $\alpha(\beta)$ -нафтол и присадки на их основе; соли дитиофосфорной (ДФ-1, ДФ-11, А-22, А-23, А-24) и дитиокарбаминной кислот. В зависимости от температурного диапазона работы масел присадки делят на низко- и высокотемпературные. В моторные масла вводят *высокотемпературные антиокислители* (ДФ-11, А-23, А-24, К-51, дитиокарбаматы поливалентных металлов и др.); промышленные и трансформаторные масла чаще содержат в своем составе *низкотемпературные антиокислители* — ионол, дифениламин и др. Диалкилдитиофосфаты (ДФ-11, А-22, А-23 и др.) задерживают процесс окисления

на начальной стадии и в отличие от низкотемпературных антиокислителей значительно увеличивают индукционный период окисления.

Антиокислители подразделяются на зольные и беззольные. К *зольным* относят присадки, содержащие металл. Характеристики типичных российских и зарубежных антиокислительных зольных присадок представлены ниже:

Российские антиокислительные присадки

Показатель	Зольные присадки				Беззольные присадки	
	ДФ-11	ДФБ	А-22	ДФ-1	ВНИИ НП-715	Борин
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	5–10	5–10	≥ 8	≤ 20	≥ 27	≤ 150
Массовая доля, %:						
фосфора	4,4–4,9	4,5–5,7	4,5–5,0	—	≥ 2,1	—
серы, не менее	—	—	15	—	2,8	—
цинка (бария)	5,0–5,8	5,4–6,2	5,0–9,0	(≥ 3,8)	—	—
азота	—	—	—	—	≥ 1,9	0,4–1,5
бора	—	Присутствует	0,05	—	—	—
воды	—	Следы	—	0,06	≤ 0,1	≤ 0,15
механических примесей, не более	—	—	0,1	0,08	0,1	0,08
рН раствора присадки в спирто-толуольной смеси, не менее	5,5	6,0	6,0	—	—	—
Эксплуатационные показатели масла с массовой долей присадки, %:	1,2	1,2	0,7	2,0	2,0	5,0
коррозионность базового масла М-11 с присадкой, г/м ² , не более	5	5	5	10	5	—
показатель износа (на ЧШМТ*), мм, не более	0,5	0,5	0,45	—	—	—
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	170	165	170	—	160	145

* Осевая нагрузка 392 Н, температура начала испытания (20±5) °С в течение 1 ч.

Зарубежные антиокислительные зольные присадки

Показатель	Lubrizol (США)		Ethyl (США)		BP, Adibis (Англия)		Mihcoil (Италия)	
	LZ 1395	LZ 1095	Hitec 1655	Hitec 1656	АДХ 301	АДХ 308	МХ 3102	МХ 3103
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	14,2	11,8	15 (40 °С)	10	—	—	10,6	13,0
Массовая доля, %:								
фосфора	9,5	9,5	8,0	8,2	7,2	9,5	8,0	7,0
серы	20	20	—	—	5,2	18,1	—	—
цинка	10,6	10,6	9,0	9,2	7,8	10,5	8,8	7,7
рН в спирто-толуольной смеси	6,15	6,2	6,1	6,2	5,9	6,1	—	—
Температура вспышки в открытом тигле, °С	> 180	> 180	190	200	> 150	> 150	> 95	> 95

Наиболее известны следующие российские антиокислительные присадки:

зольные

ДФ-11 — 50%-ный раствор диалкилдитиофосфата цинка в масле. Присадка получена на основе изобутилового спирта и 2-этилгексанола. Применяют в маслах в концентрации 1,0–2,5 % (мас.).

ДФБ — раствор диалкилдитиофосфата, модифицированного бором, в масле. Технология изготовления присадки позволяет получить ее с повышенным значением рН. Применяют в составе моторных и трансмиссионных масел в концентрации 1,0–2,2 % (мас.).

А-22 — диалкилдитиофосфат цинка, модифицированный бором. Содержит 85–100 % активного вещества. Применяют в моторных маслах различных групп, а также в трансмиссионных и промышленных маслах в концентрации от 0,5 до 1,5 % (мас.).

ДФ-1 — масляный раствор диалкилдитиофосфата бария, полученный на основе высокомолекулярных спиртов. Применяют в моторных маслах.

беззольные

ВНИИ НП-715 — 50%-ный раствор продукта взаимодействия ди(алкилфенил)дितिофосфорной кислоты с диэтилентриамином в масле.

Борин — 50%-ный раствор модифицированного основания Манниха, полученного конденсацией алкилфенолов с гексаметилентетраамином или аммиаком и формальдегидом в масле.

Агидол — продукт формальдегидной конденсации *о-трет*-бутил-*п*-крезола, полученного алкилированием *п*-крезола изобутиленом или деалкилированием ионола.

2.3.2.1.3. МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ ПРИСАДКИ

При высоких температурах и других различных внешних воздействиях в объеме масла и, соответственно, на деталях двигателя накапливаются углеродистые продукты, вызывающие пригорание поршневых колец, перегрев и повышенный износ деталей. Все это приводит к уменьшению мощности и срока службы двигателя.

Присадки, обеспечивающие чистоту деталей двигателя, давно получили название моющих. Однако это не совсем точное определение комплексного эффекта действия присадок, которое состоит в уменьшении образования продуктов, формирующих осадки и нагары, предотвращении их отложений и уплотнений (лаков) на металлических поверхностях. Более правильное название — детергентно-моюще-диспергирующие присадки.

Механизм действия моющих присадок многообразен и зависит от первоначальных свойств и состояния их растворов как в объеме масла, так и на поверхности металла. Важными составляющими действия моющих присадок в объеме масла являются некоторые коллоидно-химические процессы: пептизация (диспергирование продуктов уплотнения), солюбилизация (поглощение углеродистых образований мицеллами присадок) и стабилизация твердых частиц (предотвращение

их слипания и осаждения). Эффективность присадок повышается в случае их способности тормозить процессы окисления углеводородов масел и нейтрализовать образующиеся кислоты. Существенны также концентрация присадок, состав и условия применения масел.

К поверхностному действию присадок относят понижение адгезионного взаимодействия частиц нагаров с металлическими поверхностями, некоторые электрические и другие эффекты. Так, высокая полярность алкилсалицилата кальция способствует образованию двойного электрического слоя на поверхности раздела с твердыми телами. Это приводит к высокому «собственно моющему» действию присадок, т. е. к способности удалять с поверхности металла накапливающиеся там углеродистые отложения.

Сульфонатные присадки обладают хорошими солюбилизующими и детергентно-диспергирующими свойствами, поскольку их мицеллы способны к солюбилизации и стабилизации на своих поверхностях значительного количества твердых частиц. Алкенилсукцинимиды, не обладающие собственно моющим действием, вследствие высокой поляризуемости и подвижности молекул (ассоциатов) имеют солюбилизующие, диспергирующие и стабилизирующие свойства.

По совокупности свойств моюще-диспергирующие присадки относят к присадкам поверхностного действия.

Присадки можно условно разделить на две группы: зольные и беззольные.

Зольные присадки обладают детергентным действием, содержат в своей молекуле полярные группы, которые адсорбируются на поверхностях нерастворимых в маслах частиц и препятствуют образованию лаков и отложений. Кроме того, зольные моющие присадки нейтрализуют кислые продукты, образующиеся в процессе окисления масла вследствие присутствия им повышенной щелочности.

К ним относят соли сульфо- и алкилсалициловых кислот, алкилфеноляты и фосфонаты металлов.

Сульфонатные присадки выпускают на основе нефтяного и синтетического сырья.

Нефтяные сульфонаты получают из специально подготовленных дистиллятных или (и) остаточных масляных фракций селективной очистки. При изготовлении синтетических сульфонатных присадок в качестве сырья используют алкилбензолы или алкилтолуолы, полученные из олигомеров этилена или пропилена, а также алкилнафталины и полиолефины. Сульфорирующими агентами являются серная кислота, олеум или газообразный триоксид серы.

Сульфонатные присадки представляют собой соли кальция или (и) магния, реже применяются соли натрия, бария и цинка. В зависимости от содержания металла их подразделяют на нейтральные, средне- и высокощелочные.

Некоторые характеристики сульфонатных присадок зарубежных и российских производителей представлены ниже:

Зарубежные сульфонатные присадки

Показатель	Exxon Chem (США)		Ethyl (США)		BP, Adibis (Англия)	
	Paranox 26	Paranox 24	Hitec 611	Hitec 614	ADX 3000	ADX 450
Плотность, кг/м ³	—	—	1120	940	1140	980
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	—	—	35	18	—	—
Массовая доля, %:						
серы	—	—	—	—	1,45	2,6
кальция	12	3	11,9	2,6	11,5	2,75
сульфатной золы	—	—	—	—	—	9,35
Щелочное число, мг КОН/г	300	20	310	28	300	24

Показатель	Lubrizol (США)		Chevron (США)		Mixoil (Италия)	
	LZ 72	LZ 52	OLOA-2478	OLOA-2468	MX 3250	MX 3280
Плотность, кг/м ³	—	—	1140	943	1100	952
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	—	—	88	35	236	27,4
Массовая доля, %:						
серы	—	—	2,4	3,0	—	—
кальция	11,7	2,9	11,4	2,35	9,5	2,45
сульфатной золы	—	—	38,88	8,0	31,5	—
Щелочное число, мг КОН/г	300	24	285	17	255	8,4

Некоторые российские сульфонатные присадки

Показатель	КНД	С-150	НСК
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с, не более	80	50	60
Щелочное число, мг КОН/г	120–150	120–150	30
Массовая доля, %:			
сульфоната кальция, не ниже	28	28	26
сульфатной золы	17–24	17–24	> 3
механических примесей, не более	0,08	0,08	0,1
воды, не более	0,12	0,12	0,15
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	185	180	180

КНД — коллоидная дисперсия карбоната кальция в масле М-14, стабилизированная сульфонатом кальция. Добавляется в количестве 1,5–5,0 % (мас.).

С-150 — коллоидная дисперсия карбоната кальция в масле И-20А, стабилизированная сульфонатом кальция. Применяется в концентрации 1,5–5,0 % (мас.).

НСК является нейтральным сульфонатом кальция, растворенным в масле. Содержание активного вещества — сульфоната кальция 38–45 % (мас.).

Алкилфенольные присадки являются наиболее распространенным и широко применяемым типом детергентно-диспергирующих присадок. Разнообразие эксплуатационных свойств присадок достигается введением в их состав различных функциональных групп. Помимо моющего действия алкилфенольные присадки могут обладать антиокислительным и противоизносным действием.

Российский ассортимент алкилфенольных присадок ограничивается присадками с низким щелочным числом, с пониженной влагостойкостью и низким содержанием активных элементов.

Для повышения качества моторных масел была разработана алкилфенольная присадка с повышенной щелочностью, но при этом без значительного увеличения зольности путем проведения новых технологических приемов и замены бария на кальций — присадка ВНИИНП-714.

Ниже приведен ассортимент алкилфенольных присадок, вырабатываемых зарубежными фирмами и российскими производителями:

Зарубежные алкилфенольные присадки

Показатель	<i>Lubrizol</i> (США)	<i>Chevron</i> (США)		<i>Exxon Chem</i> (США)	<i>BP, Adibia</i> (Англия)	
	LZ 6500	OLOA-218A	OLOA-219	Paranox 52	ADX 400	ADX 402
Плотность, кг/м ³	—	101	1090	—	1010	1100
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	48	33	260	—	—	—
Массовая доля, %:						
серы	2,7	3,4	3,5	2,9	3,5	3,5
кальция	7,4	5,25	9,25	9,0	5,2	9,25
сульфатной золы	—	—	—	—	—	9,35
Щелочное число, мг КОН/г	24,4	17,5	31,4	—	17,9	31,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С	170	—	150	—	150	150

Некоторые российские алкилфенольные присадки

Показатель	ЦИАТИМ-339	ВНИИНП-714
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	15–25	≤ 150
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	30	140
Массовая доля, %:		
зола	9,0–11,0	≤ 21
серы	4,0–4,5	3,0–5,0
воды, не более	0,08	0,1
механических примесей, не более	0,1	0,08
бария, не менее	5,0	—
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	—	170

ЦИАТИМ-339 — одна из старейших присадок, вырабатываемых промышленностью. Представляет собой дисульфидалкилфенолят бария. Улучшает моющие и антикоррозионные свойства моторных масел. Применяют в концентрации 3–6 % (мас.).

ВНИИНП-714 — среднещелочная алкилфенольная присадка нового поколения. Представляет собой коллоидную дисперсию карбоната кальция, стабилизированную сульфиддиалкилфенолятом кальция.

Присадка ВНИИНП-714 обладает нейтрализующим антиокислительным действием.

Алкилсалицилатные присадки вводят в состав моторных масел, чтобы обеспечить высокие моющие свойства, они обладают антиокислительным, антикоррозионным и антифрикционным действием. В качестве металла используют в основном кальций. Присадки изготавливают на основе алкилфенола, полученного алкилированием фенола α -олефинами.

Алкилсалицилатные присадки фирмы Shell

Показатель	SAP 001 (AC 60C)	SAP 002	SAP 005	SAP 007
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	23	16	20	65
Щелочное число, мг КОН/г	168	70	280	345
Массовая доля, %:				
минерального масла	40	50	45	40
кальция (магния)	6,0	2,5	10,0	7,4
Сульфатная зола, % (мас.)	20,4	7,8	34,0	37,0

Некоторые российские алкилсалицилатные присадки

Показатель	Д-50	Д-140	Д-180	Д-300	Комплек-сал-100
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	35	35	60	100	35
Щелочное число, мг КОН/г					
Массовая доля, %:	50–70	135–170	155–200	280–320	100–135
сульфатной золы, не более					
активного вещества (алкилсалицилата кальция и карбоната кальция), не менее	8,5	21,0	24,5	39	20
механических примесей, не более	30	35	45	30*	40
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	0,008	0,08	0,08	0,08	0,1
Индукционный период осадкообразования в приборе ДК-2 масла М-11 с присадкой, ч, не менее:					
6 % (мас.) присадки					
9 % (мас.) присадки	50	50	50	—	—
Моющие свойства по ПЗВ масла М-11, баллы, не более:	50	50	—	—	—
2,0 % (мас.) присадки					
2,5 % (мас.) присадки	1,0	1,0	—	—	1,0
Коксуемость на плите, баллы, не более	—	—	1,0	1,0	—
	—	1,0	1,0	1,0	1,0

* Массовая доля алкилсалицилата кальция.

Зарубежные присадки представлены только фирмой *Shell*, так как она в этой области является ведущей в мире.

Наиболее распространены российские присадки Детерсолы: Д-50, Д-140, Д-180, Д-300 и Комплексал-100.

Д-50 — концентрат алкилсалицилата кальция в минеральном масле. Присадка обеспечивает моторным маслам антиокислительные свойства при концентрации 0,5 % (мас.), а при концентрации более 2 % (мас.) придает маслам также и моющие свойства.

Д-140 и Д-180 — являются растворами карбонатированного алкилсалицилата кальция в масле.

Присадки применяются в моторных маслах различного назначения и придают им моющие, нейтрализующие и антиокислительные свойства.

Д-300 — сверхщелочная алкилсалицилатная присадка. Представляет собой стабильную дисперсию карбонатированного алкилсалицилата кальция в масле М-16.

Комплексал-100 — щелочная кальциевая присадка, полученная на основе смеси алкилсалициловых и сульфокислот. Применяют в моторных маслах групп Г, Д и Е.

К *беззольным диспергирующим присадкам* относят сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, полиэферы, алкенилированные полиамины и др. Наибольшее применение находят сукцинимиды и высокомолекулярные основания Манниха.

Некоторые зарубежные сукцинимидные присадки

Показатель	<i>Lubrizol</i> (США)		<i>Ethyl</i> (США)		<i>Chevron</i> (США)	<i>Shell</i> (Англия)
	LZ 894	LZ 890	Hitec 644	Hitec 646	OLOA-1200	SAP-220
Плотность, кг/м ³ , не менее	935	930	925	920	910	910
Температура вспышки в открытом тигле, °С	> 180	> 180	200	190	190	230
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с, не более	310	270	280	420	75	80
Массовая доля азота, %	1,8	1,06	2,0	1,8	2,1	1,35
Щелочное число, мг КОН/г	25	6	44	43	44	25

Беззольные диспергирующие присадки обладают способностью поддерживать во взвешенном состоянии твердые частицы, образующиеся в процессе окисления масла. При их применении в маслах уменьшается нагарообразование и образование низкотемпературных отложений. Указанный эффект этого типа присадок достигается особенностью их строения — наличием в их молекулах олефиновой части — длинного углеводородного радикала, обеспечивающего растворимость присадки а масле, и полярной части — остатка полиалкиленполиамина.

С-5А, ЭПОЛ — 40–50%-ные концентраты алкилсукцинимида в масле и непрореагировавшем полибутене. С-5А применяется в моторных маслах различных групп, ЭПОЛ — в гидравлических маслах.

Российские сукцинимидные беззольные диспергирующие присадки

Показатель	Сукцинимидные С-5А			СД-73	Днепрол	ЭПОЛ
	А	Б	В			
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с, не более	420	300	300	300–450	150–300	150–300
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	30	27	20	35	17	В пределах 16–20
Кислотное число, мг КОН/г, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	—	4,0
Массовая доля, %:						
азота, не менее	1,7	1,5	1,4	1,7	1,0	1,1
механических примесей, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
воды, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
активного вещества, не менее	50	42	40	45	40	40
Моющие свойства по ПЗВ* базового масла с 1,5 % (мас.) присадки и 1,2 % (мас.) присадки ДФ-11, баллы, не более	1,0	1,0	1,0	1,0	—	—
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	180	180	160	180	182	160

* ПЗВ — первые буквы фамилий трех авторов: К. К. Папок, А. Б. Зарубин, А. Б. Виппер.

Сущность метода ПЗВ заключается в испытании масла на установке ПЗВ и последующей оценке лакообразования на боковой поверхности поршня при помощи цветной эталонной шкалы.

Днепрол — высокомолекулярное основание Манниха, модифицированное борной и олеиновой кислотами. По сравнению с присадкой С-5А присадка более термостабильна, поэтому рекомендуется к применению в маслах, работающих при более жестких режимах.

СД-73 — представляет собой концентрат смеси моно- и бис-алкилсукцинимидов в масле. Применяется в моторных и других маслах.

2.3.2.1.4. ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ

При низких температурах масла теряют подвижность вследствие выпадения кристаллов твердых углеводородов и образования ими пространственной кристаллической решетки по всему объему масла, что приводит к резкому повышению вязкости. Для понижения температуры застывания масел в них вводят депрессорные присадки, которые воздействуют как на процесс кристаллизации частиц твердых углеводородов, так и на их связывание друг с другом. Эффективность присадок определяется типом, строением молекулы и концентрацией

депрессора, а также составом масла. Максимальное понижение температуры застывания базового масла, как правило, не превышает 25 °С.

В качестве депрессорных присадок используют: продукты алкилирования нафталина или фенола хлорированным парафином (Депресал), высокомолекулярные полимеры эфиров метакриловой кислоты и одноатомных спиртов от C₇ до C₁₆ — полиметакрилаты (ПМА «Д»), продукты окисления парафиновых углеводородов и их соли. Обычно применяют не технические продукты, а высококонцентрированные растворы присадок в маслах. Некоторые моющие присадки также обладают свойствами депрессорных присадок.

Характеристики некоторых российских депрессорных присадок представлены ниже:

Показатель	Депресал	ПМА «Д»
Внешний вид	Жидкость темно-коричневого цвета	Прозрачная вязкая жидкость
Кинематическая вязкость при 50 °С (100 °С), мм ² /с	(10–40)	750–1300
Массовая доля, %:		
активного компонента	—	30–40
механических примесей, не более	0,08	0,07
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	190	165

Присадки применяют в моторных, трансмиссионных и гидравлических маслах в концентрациях 0,5–1,0 % (мас.).

Механизм действия депрессоров сводится к их адсорбции на поверхности частиц твердых углеводородов, образующихся при понижении температуры масла. Это препятствует росту частиц и снижает сольватацию жидких углеводородов. Модифицирование поверхности твердых частиц увеличивает взаимодействие между ними и способствует получению более прочной и компактной их структуры в отличие от объемной и рыхлой, приводящей к потере подвижности масла.

Исследования Г. И. Фукса по изучению застывания нефтяных масел и механизма действия депрессорных присадок позволили установить, что парафины в маслах могут агрегироваться в два вида структур: компактную и пространственную. Тип образующейся структуры зависит от температуры, концентрации парафина, вязкости масла и содержания в нем смол. При формировании пространственной структуры застывание масел происходит при более низкой концентрации парафина. Депрессоры типа парафлору и сантопура (зарубежные депрессорные присадки) вызывают увеличение компактности агрегатов частиц парафина, что и приводит к понижению температуры застывания масел.

2.3.2.1.5. ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ СМАЗЫВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МАСЕЛ

Для улучшения смазывающей способности масел, проявляющейся в уменьшении трения, износа и предотвращения задира металлических поверхностей, в масла вводят антифрикционные (уменьшающие коэффициент трения), противоизносные (понижающие износ трущихся поверхностей) и противозадирные (предотвращающие задиры контактных поверхностей) присадки.

Механизм действия *антифрикционных присадок* связан с физической адсорбцией присадок на металлических поверхностях при низких температурах и хемосорбцией при высоких температурах. При этом толщина и устойчивость образующихся и сравнительно слабо закрепленных на твердой поверхности пленок зависят от состава и строения присадок и контактируемых материалов, а также от условий трения, прежде всего температуры. Для каждого сочетания металл–присадка существует определенная температура, выше которой происходит разрушение (десорбция) ориентированной структуры пленки в граничном слое трущихся поверхностей. Начало этого процесса сопровождается резким возрастанием коэффициента трения. Антифрикционные присадки, как правило, эффективно предотвращают контакт поверхностей только при умеренных режимах трения (низких температурах, нагрузках и скоростях).

Полярные группы молекул *противоизносных и противозадирных* присадок химически взаимодействуют с металлом с образованием на трущихся поверхностях прочно закрепленных граничных слоев. Наряду с этим возможно и адсорбционное понижение твердости поверхностного слоя металла, вызванное пластифицирующим действием присадки (эффект Ребиндера). При тяжелых режимах трения (высоких температурах и контактных нагрузках) молекулы присадки разлагаются с образованием новых соединений, химически активно реагирующих с металлом.

Противоизносные присадки защищают нижележащий металл от разрушения, создавая защитный слой, а противозадирные (например, дибензилдисульфид) облегчают износ поверхностных слоев, выглаживая поверхность трения и предотвращая заедание. В продуктах износа стальных поверхностей в случае применения противоизносной присадки содержание железа доходит до 60 %, а для противозадирных — только до 10–15 %. Кислородсодержащие соединения существенным образом повышают эффективность действия серосодержащих противозадирных присадок.

Специфическими противоизносными присадками являются и так называемые полимеры трения. Сложные структурные единицы (ССЕ) присадок вступают в реакцию полимеризации на вновь образуемых металлических поверхностях под воздействием локальных температур и давлений с образованием тонких полимерных пленок с высокими когезионными силами. В динамических условиях такие пленки непрерывно образуются и изнашиваются, однако поверхность металла постоянно ими экранирована и не претерпевает изменений. В отличие

от обычных ПАВ полимеры трения выступают в зоне контактных поверхностей преимущественно не как металлоорганическая, а как самостоятельная органическая фаза.

Производят зольные и беззольные противоизносные присадки на основе дитиофосфорных кислот, противозадирные присадки — это серосодержащие углеводороды различного строения, антифрикционные — это беззольные соединения, содержащие активные полярные группы, маслорастворимые молибден- и борсодержащие продукты, а также неорганические дисперсии, содержащие молибден, графит, бор и др.

Характеристики российских присадок, улучшающих смазывающие свойства масел, приведены ниже.

Показатель	ЭФО	БМА-5	АДФ	ИХП-14М	ТОС	ВИГОС
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	≤ 50	1–3	—	2,8–3,4	≥ 4,5	≤ 8
Массовая доля, %:						
фосфора, не менее	1,4	7,5	3,3	—	—	—
серы, не менее	—	—	—	27–31	21	40
азота, не менее	—	—	2,0	6,6–6,9	—	—
механических примесей, не более	0,15	0,05	0,08	0,05	0,040	0,05
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	180	140	100	125	≥ 110	≥ 100
Смазывающие свойства на ЧШМ* базового масла с присадкой:						
массовая доля присадок, %	5,0	1,1	0,25	5,5	5,0	4,5
индекс задира, не менее	—	—	—	55	52	57
показатель износа (196 Н), мм, не более	0,4	0,6	0,6	—	—	—

* ЧШМ — четырехшариковая машина трения.

ЭФО — цинкобариевая соль изобутилового эфира арилдитиофосфорной кислоты. Используют в тракторных трансмиссионных маслах. Присадка ЭФО обладает также антиокислительным действием. Применяют в маслах в концентрации 5–6 % (мас.).

БМА-5 — тиоэфир диалкилдитиофосфорной кислоты. Применяют в составе моторных масел.

АДФ — 50%-ный раствор смеси аминной соли и амида диалкилдитиофосфорной кислоты в масле. Улучшает противоизносные и антифрикционные свойства трансмиссионных и промышленных масел.

В качестве противоизносных присадок в России применяют также ДФ-11, ДФБ и А-22, которые рассмотрены в разделе, посвященном антиокислительным присадкам.

ИХП-14М представляет собой серо-, азотсодержащее соединение — производное диалкилдитиокарбамата.

ТОС — диалкилсульфид. Получают путем осернения тетрамеров пропилена элементарной серой.

ВИГОС — высокосернистый продукт, полученный взаимодействием изобутилена с сероводородом и серой при высоком давлении.

МКФ-18 — 50%-ный раствор медьсодержащего продукта в нефтяном масле.

Характеристика присадки МКФ-18 представлена ниже:

Массовая доля, %:	
механических примесей, не более	0,1
меди	3,6–4,4
Кислотное число, мг КОН/г	45–55
Температура, °С:	
вспышки в открытом тигле, не ниже	190
застывания, не выше	–9

2.3.2.1.6. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ И ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Коррозия и разрушение металлических поверхностей происходят под воздействием окружающей среды (кислорода, влаги, химически активных продуктов) в условиях хранения и эксплуатации изделий. Нефтяные масла без присадок не в состоянии обеспечить длительную и надежную защиту металла от коррозии. Чтобы улучшить защиту металлов от неё, в масла вводят ингибиторы коррозии и антикоррозионные присадки.

В качестве ингибиторов коррозии широкое применение нашли соли нефтяных и синтетических сульфокислот (БСК, КСК), продукты взаимодействия сульфокислот и мочевины (БМП), продукты окисления петролатумов и церезинов (МНИ-3, МНИ-5, МНИ-7), нитрованный окисленный петролатум (НОП), кальциевые соли нитрованного масла (АКОР-1), производные алкенилянтарной кислоты (В -15/41, СИМ, ИНГА-1) и некоторые другие соединения. Применяют также комбинированные ингибиторы коррозии на основе присадок алкилфенольного и сульфонатного типа с добавлением синтетических жирных кислот (ингибитор коррозии КП). В качестве антикоррозионных присадок в основном используют серо- и фосфорорганические соединения — сульфиды, дисульфиды, фосфаты.

Механизм действия ингибиторов коррозии обстоятельно изучен в исследованиях, выполненных под руководством Ю. Н. Шехтера. Механизм этот достаточно сложен и связан, как правило, со следующими последовательно протекающими процессами:

- вытеснением воды (электролита) с поверхности металла;
- удерживанием воды в объеме нефтепродукта;
- образованием на поверхности металла адсорбционно-хемосорбционных слоев ингибитора коррозии, гидрофобизирующих поверхность и препятствующих контакту электролита с металлом;
- торможением анодного и катодного коррозионных процессов, предотвращение разрушения металла образовавшейся защитной пленкой ингибитора коррозии.

Иначе представляется механизм действия антикоррозионных присадок. Они образуют на металлических поверхностях адсорбционные или хемосорбционные защитные пленки, препятствующие контакту присутствующих или образующихся коррозионно-агрессивных компонентов масла с металлом. Действие антикоррозионных присадок не ограничивается формированием защитных пленок и может проявляться также в торможении окисления углеводородов за счет взаимодействия и нейтрализации кислых продуктов, образующихся при окислении. Следует иметь в виду, что антикоррозионные присадки иногда вводят в масла вместе с ингибиторами коррозии. Последние могут усиливать коррозию цветных металлов (особенно меди и свинца), что и делает необходимым такое совместное использование.

2.3.2.1.7. ПРИСАДКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Среди присадок специального назначения (их более пяти наименований) следует выделить антипенные, адгезионные и антисептики.

2.3.2.1.7.1. АНТИПЕННЫЕ ПРИСАДКИ

Антипенные присадки наибольшее распространение нашли в моторных, авиационных и редукторных маслах. В авиационных маслах на больших высотах, а также в автомобильных маслах, работающих на высокоскоростных режимах, как правило, образуются стабильные масляные пены, затрудняющие нормальную работу системы смазки. Для предотвращения этого нежелательного явления в масла добавляют антипенные присадки в количестве 0,001–0,01 % (мас.) — эфиры и соли жирных кислот, фосфорсодержащие соединения, фторированные углеводороды, силоксановые полимеры.

Наиболее эффективными присадками этого типа являются полисилоксановые жидкости (например, ПМС-200А), а также некоторые органические эфиры. Снижая поверхностное натяжение масел (прочность поверхностных слоев масляных пленок), присадки способствуют удалению растворенного в масле воздуха при минимальном образовании и быстром разрушении пены.

Ниже приведена характеристика антипенной присадки — полиметилсилоксана ПМС-200А:

Внешний вид	Бесцветная маслянистая жидкость
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	40–350
Содержание, % (мас.):	
кремния	36–39
механических примесей	Отсутствие
Температура вспышки в открытом тигле, °С	290

Присадку применяют в маслах в концентрации 0,001–0,005 % (мас.).

2.3.2.1.7.2. АДГЕЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Адгезионные присадки уменьшают растекание масел по металлическим поверхностям. Физико-химическое взаимодействие компонентов смазочного материала с поверхностью металла (или другого твердого тела) играет важную роль в приборных маслах. При смазке приборов смачивание и растекание смазочных жидкостей на металлических поверхностях регулируется преимущественно с помощью адгезионных присадок. С этой целью используют вещества, образующие на поверхности твердого тела монослой с низким поверхностным натяжением. Как правило, это фторорганические соединения различных классов.

2.3.2.1.7.3. АНТИСЕПТИКИ

Антисептики — это органические вещества, предотвращающие развитие биологических процессов при попадании в масла грибков и бактерий. Такие продукты называют иногда биоцидами или ингибиторами микробиологического поражения (коррозии) нефтепродуктов. Эффективными антисептиками являются некоторые производные бора, уксуснокислые соли первичных алифатических аминов, металлорганические вещества (производные ртути, олова и др.). Бактерицидным действием обладают также некоторые антиокислительные, противокоррозионные и другие присадки.

2.3.2.1.8. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ И ПАКЕТЫ (КОМПОЗИЦИИ) ПРИСАДОК

Многофункциональные присадки предназначены для улучшения одновременно нескольких эксплуатационных свойств масел.

Среди многофункциональных присадок наиболее распространенным классом присадок являются алкилфенольные. Первыми советскими многофункциональными присадками, улучшающими моющие, противокоррозионные и противоизносные свойства масел, были АзНИИ-ЦИАТИМ-1 и ЦИАТИМ-339. Они представляли собой бариевые соли бис-(алкилфенил)-дисульфида.

Способность обеспечивать высокий уровень моющих, антиокислительных и противоизносных свойств моторных масел обладали следующие присадки: многофункциональные ВНИИ НП-370 и ВНИИ НП-371 — кальциевая (или бариевая) соль алкилзамещенного фенола формальдегидной конденсации; ВНИИ НП-360 — смесь присадок ВНИИ НП-350 (алкилфенолят бария) и ВНИИ НП-354 (цинковая соль диалкилфенилдитиофосфорной кислоты) и некоторые др. К многофункциональным относятся также присадки ДФ-11 (антиокислительная, противоизносная и противокоррозионная), МАСК (моющая и антиокислительная), МНИ ИП-22к (моющая, противоизносная и противокоррозионная) и некоторые новые присадки, вырабатываемые в ограниченных количествах.

В последнее время в моторные и другие масла вводят уже не просто многофункциональные присадки, а композиции (пакет) присадок, в значительной степени выполняющие основные рабочие функции масла.

Такой способ обеспечения высокого и стабильного уровня эксплуатационных свойств масел оказался более предпочтительным, чем применение multifunctional присадок.

Пакеты присадок для автомобильных смазочных масел представляют собой хорошо сбалансированную смесь химических соединений, т. е. присадок различного состава и действия, что обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики масел различных классов. Современные пакеты присадок содержат до 15-ти компонентов и вводятся в масла в количестве до 12 % (мас.), загущающие присадки вводятся дополнительно.

Характеристики некоторых типов российских пакетов присадок приведены ниже:

Показатель	СамОйл 7311 марки		СамОйл 7321	ВДС-941Н	К-47	К-48
	А	В				
Кинематическая вязкость, при температуре 100 °С, мм ² /с, не более	80	80	80	30	25	200
Щелочное число, мг КОН/г присадки, не менее	75	55	В пределах 130–170	70	200	108
Массовая доля активных элементов, %, не менее:						
кальция	2,5	2,0	4,30	3,1	7,2	3,2
цинка	1,0	1,1	1,05	0,6	2,5	2,6
фосфора	—	—	0,95	0,6	2,2	2,3
бора	—	—	—	—	0,012	0,012
Массовая доля, %, не более:						
механических примесей	0,08	0,08	0,1	0,1	0,1	0,1
воды	0,15	0,15	0,15	0,1	Следы	
сульфатной золы	15	12	20	11–15	35	30
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	180	180	185	165	170	150

ОАО «Лукойл» производит пакеты присадок РА-4501, РА-4502, РА-2503 для моторных масел; компания «Квалитет» — К-4711, К-472, К-483; компания «Пластнефтехим» — Каскад-814, Каскад-800; ОАО «Роснефть» — Комплексал 7311, Комплексал 7321А и др.

Эффективность пакетов присадок зависит от их состава и используемой концентрации, а также от химического состава масла. На практике применяют различные сочетания присадок: металлсодержащие моющие с ингибиторами коррозии и антиокислительными присадками; беззольные моющие типа сукцинимидов с металлсодержащими моющими и противокоррозионными присадками; иногда к такой смеси добавляют и антиокислители.

В состав большинства пакетов присадок к моторным маслам в небольших количествах входит противопенная присадка.

2.3.3. ТОВАРНЫЕ НЕФТЯНЫЕ МАСЛА

Известно, что товарные нефтяные масла получают путем смешения (компаундирования) базовых масел разной вязкости и присадок. Некоторые товарные масла, как уже указывалось, могут не содержать присадок, но это скорее исключение.

Товарные масла по области применения подразделяются на смазочные и несмазочные (см. классификацию ниже):



К товарным смазочным маслам относятся моторные, индустриальные, трансмиссионные и масла специального назначения.

К несмазочным маслам — технологические, электроизоляционные, медицинские, парфюмерные и пластификаторы.

2.3.3.1. ТОВАРНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА

Товарные смазочные масла обеспечивают снижение трения между твердыми поверхностями движущихся частей машин и механизмов, предотвращают износ материала этих частей. Существуют различные классификации товарных масел — по назначению, вязкости, эксплуатационным свойствам.

Маркировка масел, согласно стандартам РФ, производится по первой букве наименования класса:

моторные масла обозначаются буквой «М»;

индустриальные — буквой «И»;

трансмиссионные — буквой «Т» и т. д.

Рассмотрим характеристики и классификации моторных масел.

2.3.3.1.1. МОТОРНЫЕ МАСЛА

Моторные масла по объему производства и потребления занимают лидирующую позицию. Их производится более 50 % от общего объема смазочных масел. Другую большую группу составляют индустриальные масла, объем их выпуска — около 30 %. В значительно меньшем количестве производятся трансмиссионные масла — около 8 %. Доля всех остальных групп масел в общем объеме выпуска составляет — 12 %.

Моторные масла получили свое название от главной части автомобиля — двигателя (мотора) — и применяются в бензиновых и дизельных двигателях для смазывания деталей цилиндропоршневой группы, кривошипно-шатунного механизма и механизма распределения.

Моторные масла по международной классификация определяют по вязкости (SAE) и по эксплуатационным свойствам (API). Кроме того, моторные масла подразделяются на энергосберегающие (Energy Conserving) и не обладающие способностью уменьшать расход топлива в сравнении с эталонным маслом.

В основе классификации по вязкости лежит стандарт Американского общества автомобильных инженеров (Society of Automotive Engineers) — SAEJ300, в котором маслам присваивают обозначения в соответствии с их вязкостью при 100 °С и при отрицательной температуре (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Классификация моторных масел по вязкости — SAE J 300

Класс вязкости, по SAE	Низкотемпературная вязкость		Высокотемпературная вязкость		
	Проворачивание, мПа · с, максимальная вязкость при температуре, °С (CCS)	Прокачиваемость, мПа · с, максимальная вязкость при температуре, °С (MRV)	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при 100 °С		При высокой скорости сдвига, мПа · с, при 150 °С и 10 ⁶ · с ⁻¹ , мм
			min	max	
0W	3250 при -30	60000 при -40	3,8	—	—
5W	3500 при -25	60000 при -35	3,8	—	—
10W	3500 при -20	60000 при -30	4,1	—	—
15W	3500 при -15	60000 при -25	5,6	—	—
20W	4500 при -10	60000 при -20	5,6	—	—
25W	3250 при -5	60000 при -15	9,3	—	—
20	—	—	5,6	< 9,3	2,6
30	—	—	9,3	< 12,5	2,9
40	—	—	12,5	< 16,3	2,9–3,7
50	—	—	16,3	< 21,9	3,7
60	—	—	21,9	< 26,1	3,7

Класс SAE отражает диапазон температур окружающей среды, в котором масло обеспечит проворачивание двигателя стартером, прокачивание масла масляным насосом по смазочной системе двигателя под давлением при холодном пуске в режиме, не допускающем сухого трения в узлах трения, и надежное смазывание летом при длительной работе в максимальном скоростном и нагрузочном режиме.

Эта классификация подразделяет моторные масла на 11 классов вязкости: шесть зимних (0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W) и пять летних (20, 30, 40, 50, 60). Масла, имеющие класс вязкости, превышающий SAE 60, относятся к трансмиссионным.

Летнее масло имеет достаточную вязкость, чтобы обеспечить надежное смазывание при высокой температуре, но оно слишком вязкое при низкой температуре, в результате чего при низкой температуре воздуха затрудняется пуск двигателя.

Всесезонные масла обозначаются сдвоенным номером, первый из которых указывает на максимальные значения динамической вязкости масла при отрицательных температурах и гарантирует пусковые свойства (прокачиваемость масел при низких температурах), а второй — определя-

ет вязкость масла при рабочей температуре двигателя (диапазон кинематической вязкости при 100 °С и динамической вязкости при 150 °С). Индекс W (*winter* (англ.) — зима) означает «зимнее». Чем больше разница между двумя цифрами, тем равномернее будут характеристики масла при изменении температуры.

Например, SAE 10W40, где: 10W — зимняя степень вязкости, 40-летняя степень вязкости. Чем меньше число перед индексом W, тем меньше вязкость и тем легче пускается двигатель зимой (т. е. тем в большей степени масло будет сохранять свою текучесть в холодную погоду или при пуске двигателя). Чем больше число после индекса W, тем в большей степени масло будет сохранять свою вязкость при нагревании; вязкость всесезонных масел изменяется не сильно, т. е. смазывающие качества как летом, так и зимой остаются достаточно высокими.

По эксплуатационным свойствам и области применения моторные масла разделяют по американской классификации API на категории «S» (*Service*) — для бензиновых и «C» (*Commercial*) — для дизельных двигателей; универсальные масла обозначают классами обеих категорий. Классы обозначают буквами латинского алфавита, стоящими после буквы, обозначающей категорию, например SH, SJ или SH/CF, CF-4/SH для универсальных масел (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Классификация API моторных масел по эксплуатационным свойствам и областям применения

Классы масел	Рекомендуемая область применения
Категория S (масла для бензиновых двигателей)	
SA*	Двигатели, работающие в легких условиях
SB*	Двигатели, работающие при умеренных нагрузках
SC*	Двигатели, работающие с повышенными нагрузками (модели выпуска до 1964 г.)
SD*	Двигатели, работающие в тяжелых условиях (модели выпуска до 1968 г.)
SE*	Двигатели, работающие в тяжелых условиях (модели выпуска до 1972 г.)
SF*	Двигатели, работающие в тяжелых условиях на неэтилированном бензине
SG*	Двигатели выпуска с 1989 г.
SH	Двигатели выпуска с 1994 г.
SJ	Двигатели выпуска с 1997 г.
SN	Двигатели выпуска с 2011 г.
Категория C (масла для дизелей)	
CA*	Двигатели, работающие при умеренных нагрузках на малосернистом топливе
CB*	Двигатели без наддува, работающие при повышенных нагрузках на сернистом топливе
CC*	Двигатели (в том числе с умеренным наддувом), работающие в тяжелых условиях
CD*	Двигатели с высоким наддувом, работающие в тяжелых условиях на высокосернистом топливе
CD-II*	То же, с учетом специфических требований двухтактных дизелей
CE*	Двигатели с высоким наддувом (модели выпуска с 1983 г.), эксплуатируемые в тяжелых условиях (высокие нагрузки, малая частота вращения)
CF-4	Двигатели выпуска с 1990 г.
CF-2	Улучшенные характеристики CD-1 для двухтактных дизелей
CG-4	Двигатели выпуска с 1994 г. Улучшены характеристики CF-4 и ужесточены требования к токсичности отработанных газов

* Эти классы масел отменены.

При эксплуатации автомобилей и другой техники применяют масла рекомендуемых классов по SAE с эксплуатационными свойствами по API.

В странах ЕС принята классификация Ассоциации европейских производителей автомобилей (ACEA). Масла для бензиновых двигателей, обладающие энергосберегающими свойствами, классифицируются Международным комитетом по стандартизации и одобрению смазочных материалов (ILSAC). Энергосберегающими называют масла, которые дают экономию топлива 1,5–2,5 % и более за счет снижения вязкости (в допустимых пределах) и введения присадок — модификаторов трения.

Классификация ACEA распространяется на масла для бензиновых двигателей (классы A1-96, A2-96, A3-96), дизелей легковых (классы B1-96, B2-96, B3-96) и дизелей грузовых (классы E1-96, E2-96, E3-96) машин. После изменений и дополнений введены новые классы: A1-98 и A3-98 — для бензиновых двигателей; B1-98, B2-98, B3-98 и B4-98 — для дизелей легковых автомобилей и E4-98 — для дизелей грузовиков.

Наряду с разработкой новых требований к эксплуатационным свойствам моторных масел ACEA устанавливает новую систему контроля качества.

Эксплуатационные свойства, заявленные на основании новых методов испытаний ACEA, должны быть подкреплены результатами моторных испытаний Европейской системы контроля качества моторных масел (EELQMS), которая включает в себя требования регистрации испытаний, наработки данных и изменения композиций.

Наиболее известны моторные масла компаний *Mobil*, *Shell*, *Castrol* и *Fortum (Neste Oils)*.

Ниже приведены характеристики моторных масел фирмы *Mobil*:

Марки масла	Класс по SAE	Вязкость кинематическая, мм ² /с, при		Плотность, кг/м ³	Температура, °C	
		40 °C	100 °C		вспышки	застывания
Mobil 1	0W40	71	13,5	865	230	< -54
Mobil Delvac 1 SHC	5W40	87,9	14,5	860	228	< -54
Mobil Pegasus SHC	30 *	58	11,3	861	229	< -54

* По температурно-вязкостным характеристикам отвечает SAE 5W, 10W.

Mobil 1 — синтетическое масло для бензиновых двигателей и дизелей легковых автомобилей. Надежно защищает двигатель в экстремальных условиях эксплуатации, обеспечивает его легкий пуск при низких температурах и надежную работу при высокоскоростных режимах, в том числе при экстремально высоких температурах. Индекс вязкости 197 Соответствует спецификации API-SJ/CF; ACEA-98-A3, B3.

Mobil Delvac 1 SHC — синтетическое масло для дизелей с турбонаддувом грузовых автомобилей и автобусов. Существенно повышает экономию топлива. Обеспечивает легкий пуск дизеля при низких температурах и его надежную работу при высокоскоростных режимах, в том числе при экстремально высоких температурах. Зольность 1,8 %, щелочное число 15,9 мг КОН/г. Соответствует спецификации ACEA-98 — E4, B3, B4, API-CF.

Mobil Pegasus SHC — полностью синтетическое масло для средне- и высокооборотных газовых двигателей, работающих в чрезвычайно тяжелых условиях (турбонаддув, газы с высоким содержанием серы, кислые газы).

Характеризуется хорошей нейтрализующей способностью (щелочное число 6,4 мг КОН/г).

Компания *Shell* также имеет высококачественные моторные масла, которые аналогичны российским маслам.

Для примера ниже представлены масла *Shell* и российские аналоги.

Масла для бензиновых двигателей

Российские масла	Масла <i>Shell</i>	Российские масла	Масла <i>Shell</i>
М-4з/6В ₁	Rimula C 10W30	М-6з/12Г ₁	X-100 10W30
М-8В	Rimula C 20W20	М-5з/10Г ₁	X-100 10W30
М-6з/10В	Rimula C 20W40	М-4з/14Г ₁	Helix 10W40

Масла для дизелей

Российские масла	Масла <i>Shell</i>
МС-20п	Rotella X 50 / Rimula C 50
МТ-8П	Rotella X 20W20 / Rimula C 20W20
М-8В ₂	Rotella X 20W20 / Rimula C 20W20
МТЗ-10	Rotella X 10W30 / Rimula C 10W30

Компания *Castrol* выпускает моторные масла для легковых автомобилей, характеристики некоторых из них представлены ниже:

Классификация и показатели	SLX	GTX 5 Lightec	GTX 3 Protec
<i>Классификация</i>			
SAE	0W30	10W40	15W40
API	SJ/CF	SJ/CF	SJ/CF
ACEA	A3, B3	A3, B3	A2, B2
<i>Показатели</i>			
Вязкость:			
кинематическая, мм ² /с, при:			
40 °С	64,4	101,0	107,0
100 °С	11,6	14,9	14,2
динамическая, мПа с, при			
150 °С	3,5	4,0	4,0
Индекс вязкости	184	154	134
Температура, °С:			
вспышки	228	218	224
застывания	-64	-39	-27
Щелочное число, мг КОН/г	8,7	9,4	9,2
Цвет	Зеленый	Янтарный	Янтарный
Плотность при 15 °С, кг/м ³	854	875	885

SLX — синтетическое масло. Улучшенные антифрикционные свойства масла обеспечивают высокую экономию топлива.

GTX 5 LIGHTEC — полусинтетическое масло, разработанное с использованием продуктов гидрокрекинга. Характеризуется хорошей текучестью при низких температурах, низкой испаряемостью, высокими противоизносными свойствами. Благодаря очень хорошей термостойкости смазочная пленка выдерживает значительные нагрузки и остается устойчивой к давлению при высоких температурах и больших пробегах.

GTX 3 PROTEC — минеральное масло, обеспечивающее надежную защиту кулачков и толкателей клапанов от износа. Протестировано в двигателях с турбонаддувом. Гарантирует минимальное для минеральных масел шламо-, лако- и нагарообразование. Обладает низкой испаряемостью.

Компания *Fortum* выпускает моторные масла (*Neste Oils*) для легковых машин, характеристики некоторых из них представлены ниже:

Классификация и показатели	Для бензиновых и дизельных двигателей		Для дизельных двигателей		
	City Standard	Super	Turbo Super	Turbo LE	Turbo CF-4
<i>Классификация</i>					
SAE	10W40	10W40	10W40	15W40	15W40
API	SJ/CF	SJ/CF	CF	CF	CF-4
ACEA	A3, B3	—	E3	E3, B3	E2
<i>Показатели</i>					
Плотность при 15 °С, кг/м ³	855	870	867	890	880
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре:					
40 °С	94	95	90	105	106
100 °С	14,0	14,0	13,5	14,5	14,5
Индекс вязкости	155	152	153	140	140
Температура, °С:					
вспышки	230	210	208	220	228
застывания	-45	-36	-33	-33	-33
Предельная температура прокачиваемости, °С	< -32,5	—	-33	—	-28

CITY STANDARD — синтетическое масло с хорошими свойствами как при низкой, так и при высокой температуре, подходит для современных бензиновых двигателей и дизелей легковых автомобилей и пикапов.

SUPER — нефтяное масло. Обладает хорошими смазывающими свойствами и предотвращает изнашивание.

TURBO LE — масла нового класса с увеличенным сроком службы. Применяются для дизелей, работающих на топливе с низким содержанием золы и серы.

TURBO SUPER — специальное синтетическое масло с увеличенным сроком службы. Предотвращает образование нагара и лака, полировку цилиндра; защищает детали двигателя от коррозии и изнашивания.

Рекомендуется для дизелей грузовых автомобилей, работающих на топливе с содержанием серы не более 0,5 %. Можно использовать в других дизелях с турбонаддувом и без него.

TURBO CF-4 — масло для мощных дизелей с турбонаддувом.

Российские товарные моторные масла классифицируются по вязкости (ГОСТ 17479.К–85). Обозначаются буквой М с указанием класса вязкости (по значению при 100 °С и при минус 18 °С) и группы в соответствии с эксплуатационными свойствами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, обозначающим применимость их в бензиновых или дизельных двигателях. Если индекса нет, то масло — универсальное. В зависимости от жесткости (форсированности) работы ДВС масла дифференцируют на группы: А — для нефорсированных двигателей; Б — для малофорсированных; В — для среднефорсированных; Г — для высокофорсированных; Д — для высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях; Е — для малооборотных дизелей с лубрикаторной системой смазки (табл. 2.6, 2.7).

Таблица 2.6. Классы вязкости российских моторных масел (ГОСТ 17479.1–85)

Класс вязкости	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре	
	100 °С	–18 °С, не более
3з *	≥ 3,8	1250
4з	≥ 4,1	2600
5з	≥ 5,6	600
6з	≥ 5,6	10400
6	От 5,6 до 7,0 включ.	—
8	» 7,0 до 9,3 »	—
10	» 9,3 до 11,5 »	—
12	» 11,5 до 12,5 »	—
14	» 12,5 до 14,5 »	—
16	» 14,5 до 16,3 »	—
20	» 16,3 до 21,9 »	—
24	» 21,9 до 26,1 »	—
3з/8	» 7,0 до 9,3 »	1250
4з/6	» 5,6 до 7,0 »	2600
4з/8	» 7,0 до 9,3 »	2600
4з/10	» 9,3 до 11,5 »	2600
5з/10	» 9,3 до 11,5 »	6000
5з/12	» 11,5 до 12,5 »	6000
5з/14	» 12,5 до 14,5 »	6000
6з/10	» 9,3 до 11,5 »	10400
6з/14	» 12,5 до 14,5 »	10400
6з/18	» 14,5 до 16,3 »	10400

* Буква «з» означает, что масло всесезонное.

Таблица 2.7. Группы российских моторных масел по назначению и эксплуатационным свойствам (ГОСТ 17479.1–85)

Группа масла по эксплуатационным свойствам		Рекомендуемая область применения
А		Нефорсированные бензиновые двигатели и дизели
Б	Б ₁	Малофорсированные бензиновыми двигателями, работающие в условиях, которые способствуют образованию высокотемпературных отложений и коррозии подшипников
	Б ₂	Малофорсированные дизели

Группа масла по эксплуатационным свойствам		Рекомендуемая область применения
В	В ₁	Среднефорсированные бензиновые двигатели, работающие в условиях, которые способствуют окислению масла и образованию отложений всех видов
	В ₂	Среднефорсированные дизели, предъявляющие повышенные требования к антикоррозионным, противоизносным свойствам масел и способности предотвращать образование высокотемпературных отложений
Г	Г ₁	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях, способствующих окислению масла, образованию отложений всех видов и коррозии
	Г ₂	Высокофорсированные дизели без наддува или с умеренным наддувом, работающие в эксплуатационных условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений
Д	Д ₁	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в эксплуатационных условиях, более тяжелых, чем для масел группы Г ₁
	Д ₂	Высокофорсированные дизели с наддувом, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях или когда применяемое топливо требует использования масел с высокой нейтрализующей способностью, антикоррозионными и противоизносными свойствами, малой склонностью к образованию всех видов отложений
Е	Е ₁	Высокофорсированные бензиновые двигатели и дизели, работающие в эксплуатационных условиях более тяжелых, чем для масел групп Д ₁ и Д ₂
	Е ₂	Отличаются повышенной диспергирующей способностью, лучшими противоизносными свойствами

Примеры обозначения марок моторных масел: М-10-Г₂ — моторное масло для высокофорсированных дизелей класса вязкости 10; М-12В₁ — моторное масло для среднефорсированных бензиновых двигателей класса вязкости 12; М-4з/12Г — всесезонное моторное масло для высокофорсированных двигателей, универсальное; М-5з/14Д — всесезонное моторное масло для высокофорсированных дизелей с наддувом.

В табл. 2.8 приведены российские классы вязкости по ГОСТ и их перевод в SAEJ300.

Таблица 2.8. Соответствие классов вязкости и групп моторных масел по ГОСТ 17479.1–85 классификациям SAE и API

Класс вязкости		Класс вязкости		Класс вязкости	
по ГОСТ 17479.1–85	по SAE	по ГОСТ 17479.1–85	по SAE	по ГОСТ 17479.1–85	по SAE
3з	5W	12	30	4з/8	10W20
4з	10W	14	40	4з/10	10W30
5з	15W	16	40	5з/10	15W30
6з	20W	20	50	5з/12	15W30
6	20	24	60	6з/10	20W30
8	20	3з/8	5W20	6з/14	20W40
10	30	4з/6	10W20	6з/16	20W40

Группа масла		Группа масла		Группа масла	
по ГОСТ 17479.1–85	по API	по ГОСТ 17479.1–85	по API	по ГОСТ 17479.1–85	по API
А	SB	В ₂	CB	Е ₁	SG
Б	SC/CA	Г	SE/CC	Е ₂	CF-4
Б ₁	SC	Г ₁	SE		SH*
Б ₂	CA	Г ₂	CC		SJ*
В	SD/CB	Д ₁	SF		CG-4*
В ₁	SD	Д ₂	CD		

* Эти классы API не имеют аналогов в российской классификации.

Как уже было отмечено выше, российские моторные масла классифицируются на масла для бензиновых и дизельных двигателей.

2.3.3.1.1.1. МАСЛА ДЛЯ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Четырехтактные бензиновые двигатели — преобладающий тип двигателей легковых автомобилей, микроавтобусов, легких и среднетоннажных грузовиков. Условия работы моторных масел в этих транспортных средствах характеризуются очень высокими термическими нагрузками при езде вне городов и резко переменными режимами работы при езде в городах, при которых двигатель не прогревается до оптимальной температуры масла и охлаждающей жидкости. Этим обусловлены специфические требования к маслам для четырехтактных бензиновых двигателей: с одной стороны, способность предотвращать образование высокотемпературных отложений (нагары, лак на деталях цилиндропоршневой группы), особо высокая стойкость к окислению; с другой стороны, способность предотвращать образование низкотемпературных отложений (осадки, шламы в картере, на сетке маслоприемника и других деталях) и защищать детали двигателя от коррозии под действием конденсирующихся в непрогретом или остывающем двигателе продуктов сгорания топлива.

Двухтактные бензиновые двигатели, устанавливаемые на мопедах, мотороллерах, мотоциклах, снегоходах, моторных лодках, а также бензопилах, газонокосилках, часто смазывают маслами, которые предварительно растворяют в топливе и которые сгорают вместе с ним. Специфические требования к маслам для двухтактных бензиновых двигателей — смешиваемость с бензинами, полная растворимость в них, способность предотвращать закоксовывание поршневых колец, образование отложений на поршне, в выпускных окнах и глушителе, повреждение поверхностей трения поршня и цилиндра (задиры, риски), защита деталей двигателя от коррозии, малая зольность для обеспечения работы свечей зажигания и предотвращения преждевременного воспламенения рабочей смеси от зольных отложений в камере сгорания, малое влияние на токсичность отработавших газов (дымность). Масла для четырехтактных бензиновых двигателей этими свойствами не обладают.

В двухтактных бензиновых двигателях используют российское масло М-12-ТП, в четырехтактных — в основном масла групп Г₁, В и В₁ (табл. 2.9).

Таблица 2.9. Некоторые свойства российских масел для бензиновых двигателей

Показатель	М-6з/12Г ₁	М-5з/10Г ₁	М-8В	М-6з/10В
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900	900	905	890
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре:				
100 °С	≥ 12	10–11	7,5–8,5	9,5–10,5
–18 °С	≤ 10400	Не нормируется	Не нормируется	≤ 9000
Индекс вязкости, не менее	115	120	93	120
Механических примесей, % (мас.), не более	0,015	0,015	0,015	0,02
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже	210	200	207	190
застывания, не выше	–30	–38	–25	–30
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ² , не более	Отсутствие	Не нормируется	10,0	4,0
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	7,5	5,0	4,2	5,5
Содержание активных элементов, % (мас.), не менее:				
кальция	0,23	0,20	0,16	—
цинка	0,10	0,12	0,09	—
фосфора	—	—	0,09	—

Масла группы Г₁ предназначены для использования в форсированных двигателях легковых автомобилей, которые работают на бензинах с октановым числом по исследовательскому методу выше 90. Эти масла содержат высокоэффективные композиции отечественных присадок или пакеты импортных присадок. Их готовят на основе дистиллятных компонентов, загущенных макрополимерными присадками.

Масла групп В и В₁ предназначены для двигателей легковых и грузовых автомобилей, работающих на бензине с октановым числом до 80. Их применяют всесезонно. Они содержат композиции отечественных присадок или пакеты импортных присадок, добавляемых к дистиллятным или компаундированным базовым маслам.

Эти масла будут выведены из производства при переходе транспорта на бензины с более высоким октановым числом.

Масло М-5з/10Г₁ готовят на базовом масле И-20А. Используют в регионах с низкими температурами зимних месяцев как всесезонное.

Масло М-6з/12Г₁ готовят на основе смеси дистиллятных компонентов различной вязкости с добавлением присадок, обеспечивающих высокие противоизносные свойства.

Применяют всесезонно в регионах с умеренными климатическими условиями при температуре воздуха от минус 20 до плюс 45 °С.

Масло М-6з/10В получают на основе высококачественного компаундированного базового масла и эффективной композиции присадок. Применяют всесезонно в среднефорсированных бензиновых двигателях и безнаддувных дизелях.

Масло М-8В готовят из смеси дистиллятного и остаточного компонентов или дистиллятного компонента узкого фракционного состава с композицией присадок. Используют всесезонно в среднефорсированных бензиновых двигателях легковых и грузовых автомобилей.

2.3.3.1.1.2. МАСЛА ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Важнейшие критерии, определяющие выбор этого масла, — тип и назначение дизеля, уровень его форсирования, степень жесткости условий эксплуатации, вид и качество применяемого топлива. Инструкции по эксплуатации техники содержат информацию о допущенных к применению марках масел, регламентах обслуживания смазочных систем дизелей, включая сроки замены или показатели предельного состояния масел.

Все дизельные масла содержат присадки, вводимые в дистиллятные, компаундированные или остаточные базовые масла селективной очистки.

Масла групп А и Б (МС-20П, М-16ПУ и др.) предназначены для дизелей старых моделей. Спрос на масла этих групп сохраняется в большинстве случаев в силу традиции и невысокой цены. Масла групп А и Б₂ могут быть заменены более эффективными маслами группы В₂ того же класса вязкости.

Масла группы В₂ готовят на основе смесей дистиллятного и остаточного компонентов. Они содержат композиции присадок, придающие маслам эксплуатационные свойства, обеспечивающие надежное смазывание безнаддувных автотракторных дизелей старых моделей, а также судовых, тепловозных, стационарных и транспортных дизелей среднего уровня форсирования при работе на дистиллятных, дизельных топливах с содержанием серы до 0,5 % (мас. доля).

М-8В₂ (зимой) и **М-10В₂** (летом) применяют для смазывания автотракторных дизелей СМД-14, А-41, Д-50, Д-37М и др.

Масло **М-14В₂** используют для смазывания двух- и четырехтактных тепловозных и судовых дизелей, а также двигателей карьерных автосамосвалов.

Масло **М-16В₂** предназначено для смазывания главных двигателей речных судов.

Масла группы Г₂ получают смешением дистиллятного и остаточного компонентов и содержат значительно большее количество эффективных присадок, чем масла группы В₂. Высокая степень легирования масел группы Г₂ позволяет применять их в более жестких условиях, где необходима высокая термическая стабильность, лучшие антиокислительные, моюще-диспергирующие, нейтрализующие и противоизносные свойства. Характеристики некоторых масел группы Г₂ приведены в табл. 2.10.

Масла **М-8Г₂** и **М-10Г₂** используют для зимней и летней эксплуатации автотракторных дизелей без наддува или с невысоким наддувом соответственно. Масло **М-10Г₂** применяют также для смазывания высокооборотных стационарных дизелей и дизель-генераторов.

Масло **М-8Г₂к** отличается от масла **М-8Г₂** более эффективными композициями присадок, что дает возможность увеличивать сроки замены масла.

Таблица 2.10. Характеристика российских масел группы Г₂ для дизелей

Показатель	М-8Г ₂	М-10Г ₂	М-8Г ₂ к	М-10Г ₂ ЦС	М-14Г ₂ ЦС	М-14Г ₂
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	905	905	905	910	910	905
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 100 °С	8,0±0,5	11,0±0,5	8,0±0,5	10,0–11,0	13,5–15,0	13,5–14,5
Индекс вязкости, не менее	85	85	95	92	92	90
Температура, °С:						
вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	200	205	210	210	215	220
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	6,0	6,0	6,0	9,0	9,0	7,0
Содержание активных элементов, % (мас.), не менее:						
кальция	0,15	0,15	0,19	0,28	0,28	0,23
цинка	0,06	0,06	0,05	0,045	0,045	0,045
фосфора	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04
Степень чистоты, мг/100 г, не более	500	500	450	600	600	600

Масла М-10Г₂ЦС и М-14Г₂ЦС предназначены для смазывания дизелей судов морского транспортного, промыслового и речного флотов. Отличительная особенность этих масел — очень хорошая влагостойкость, малая эмульгируемость с водой и легкое отделение воды при сепарации.

Масло М-14Г₂ предназначено для смазывания тепловозных дизелей.

Масла группы Д₂ вырабатывают на основе нефтяных или синтетических базовых компонентов. В составах масел группы Д₂ эффективные присадки используют в высоких концентрациях для достижения уровня эксплуатационных свойств, обеспечивающего длительную работоспособность наиболее форсированных двигателей.

Характеристики некоторых масел группы Д₂ для дизелей приведены в табл. 2.11.

Масла М-8ДМ и М-10ДМ — это смеси дистиллятного и остаточного компонентов и композиции присадок, улучшающей антикоррозионные и противоизносные свойства масел марки ДМ. Предназначены соответственно для зимней и летней эксплуатации высокофорсированных дизелей с турбонаддувом, работающих в тяжелых условиях.

Масло М-6з/14ДМ состоит из маловязкого базового масла, загущенного вязкостной присадкой, и композиции присадок. Это всесезонное масло может применяться круглый год в дизелях с наддувом, эксплуатируемых в тяжелых условиях, вместо двух сезонных масел М-8ДМ и М-10ДМ.

Масло М-14ДР состоит из смеси дистиллятного и остаточного компонентов и композиции присадок, придающих маслу повышенную стойкость к старению. Предназначено для смазывания тепловозных дизелей.

М-10ДЦЛ20 состоит из смесей дистиллятного и остаточного компонентов и композиции присадок. Предназначено для смазывания

Таблица 2.11. Характеристики российских масел группы Д₂ для дизелей

Показатель	М-8ДМ	М-10ДМ	М-6з/14ДМ	М-10ДЦЛ20	М-14ДР
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	897	905	908	910	910
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 100 °С	8,0–8,5	≥ 11,4	14,0–15,5	10,0–11,0	13,5–14,5
Индекс вязкости, не менее	102	90	120	92	90
Содержание механических примесей, % (мас.), не более	0,02	0,025	0,02	0,03	0,02
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	195	220	210	215	215
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	8,5	8,2	9,0	18	10
Содержание активных элементов, % (мас.), не менее:					
кальция	—	0,15	0,35	0,65	0,40
цинка	—	0,14	0,09	0,045	0,09
фосфора	—	—	0,08	0,04	0,08

среднеоборотных тронковых судовых дизелей с циркуляционной или комбинированной смазочной системой.

Масла для крейцкопфных дизелей (М-16Е30, М-20Е70) получают на основе вязких базовых масел. Свойства цилиндрических масел специфичны. Ими смазывают только детали цилиндропоршневой группы. Каждая порция масла, поданная к поверхностям трения лубрикаторм, работает очень короткое время и полностью расходуется. Масла отличаются высокой нейтрализующей способностью, прочностью масляной пленки при высокой температуре, хорошей растекаемостью на горячих металлических поверхностях, высокими противоизносными свойствами.

2.3.3.1.1.3. ПЕРЕЧЕНЬ МОТОРНЫХ МАСЕЛ, ВЫРАБАТЫВАЕМЫХ ПО СТАНДАРТАМ ПРЕДПРИЯТИЙ РОССИИ

Кроме ассортимента моторных масел, вырабатываемых по государственным стандартам или общепромышленным техническим условиям, многие нефтеперерабатывающие заводы, а также сравнительно новые малые предприятия производят моторные масла по стандартам предприятий или иным нормативным документам. Обычно такие моторные масла получают путем компаундирования российских базовых масел с пакетами присадок, предлагаемых зарубежными фирмами, или совместными пакетами, в которых некоторые компоненты заменяются отечественными присадками или дополняются последними.

В табл. 2.12 приведен перечень некоторых моторных масел с указанием их торговых марок и обозначений по классификации ГОСТ 17479.1–85.

Моторные масла с импортными пакетами присадок выпускают по техническим условиям предприятий, так как они не по всем показателям отвечают требованиям ГОСТов на масла аналогичного назначения с отечественными присадками. В то же время многие новые масла

с импортными пакетами присадок не имеют российских аналогов, так как превышают уровни эксплуатационных свойств групп Г₁ и Д₂.

Таблица 2.12. Перечень некоторых моторных масел, вырабатываемых рядом предприятий-изготовителей по своим ТУ или ТУ разработчика масла

Марка изготовителя	Обозначения по ГОСТ 17479.1–85
Лукойл-Волгограднефтепереработка	
Волнез М (SAE 20W30)	М-6з/12Г
Волнез-Прима М-5з/12Г (SAE 10W30)	М-4з/12Г
Лукойл-Пермнефтеоргсинтез	
ВЕЛ С супер турбо SAE 15W40	М-6з/14-Д ₂ /Е ₁
ВЕЛС НД экстра SAE 20W40	М-6з/14Е
ВЕЛС норд SAE 10W30	М-4з/10Д
ВЕЛС-2 SAE 10W40	М-4з/14Д ₁ /Г ₂
ЛУКОЙЛ супер SAE 15W40	М-5з/14Е
ЛУКОЙЛ супер SAE 10W40	М-4з/14Е
ЛУКОЙЛ супер SAE 10W30	М-4з/10Е
ЛУКОЙЛ-Арктик SAE 5W40	М-3з/14Е ₁ /Д ₂
ЛУКОЙЛ-Арктик SAE 5W30	М-3з/10Е ₁ /Д ₂
ЛУКОЙЛ-Арктик-2 SAE 5W40	М-3з/14Е
ЛУКОЙЛ-ЛЮКС SAE 5W30	—
ЛУКОЙЛ-ЛЮКС SAE 5W40	—
ЛУКОЙЛ-Синтетическое SAE 5W40, API SN/CF	—
М-8-В(и)	М-8В (и)
ООО Ангарская нефтехимическая компания	
Ангрол SAE 10W30	М-5з/12Г
Ангрол Супер SAE 15W40	М-6з/14Е
Ангрол Супер SAE 10W40	М-5з/14Е
Ангрол Супер SAE 40	М-14В ₂
Ангрол SAE 20W	М-8В
Ангрол SAE 20W	М-8Д
Ангрол SAE 30	М-10Г ₂
ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» (НК Роснефть)	
САМОЙЛ 4124	М-8Г ₂
САМОЙЛ 4125	М-10Г ₂
САМОЙЛ 4127	М-6з/14Д
ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»	
ОМСКОЙЛ М-3	М-5з/12Г
ОМСКОЙЛ НД Экстра	М-6з/14Д
ОМСКОЙЛ Дизель	М-8Г ₂ (и)
ОМСКОЙЛ Турбо-1	М-8Д
«Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (НК Роснефть) и НК «Газпромнефть»	
«Яр-Марка» М-10В	М-10В
«Яр-Марка» М-10Г (и)	М-10Г (и)
«Яр-Марка-2», М-5з/12Г SAE 15W30	М-5з/12Г
«Яр-Марка-3», М-4з/12Г SAE 10W30	М-4з/12Г
«Яр-Марка Экстра-5», М-3з/14Г ₁ /Д SAE 5W30	М-3з/14Г ₁ /Д ₂
«Яр-Марка Супер-7», М-3з/14Г ₁ /Д SAE 5W40	М-3з/14Д
ООО «Ново-Уфимский НПЗ» (ОАО НК Башнефть)	
«Новойл-Мотор» М-5з/12Г (типа SAE 15W30)	М-5з/12Г
«Новойл-М» М-4з/12Г (типа SAE 10W30)	М-4з/12Г

2.3.3.1.2. АВИАЦИОННЫЕ МАСЛА

В зависимости от вида техники масла для авиационных двигателей условно делят по областям применения на масла для поршневых и газотурбинных двигателей самолетов и различных агрегатов вертолетов.

В авиации имеются два типа газотурбинных двигателей (ГТД) — турбореактивные и турбовинтовые.

В турбореактивных двигателях используют маловязкие масла, а в турбовинтовых — более вязкие, что обусловлено применением в этих двигателях редуктора воздушного винта, для которого требуются масла с повышенной несущей способностью.

Масла для поршневых двигателей. В поршневых двигателях масла работают в тяжелых условиях, создаваемых высокими температурами в зоне поршневых колец, внутренней части поршней, клапанов и других деталей.

Для обеспечения смазывания двигателя в условиях высоких температур, давлений и нагрузок применяют высоковязкие масла, подвергнутые специальной очистке.

В настоящее время поршневые двигатели применяются редко. Наиболее востребовано масло селективной очистки МС-20.

Масла для турбореактивных двигателей. Современные газотурбинные двигатели характеризуются жесткими условиями работы: высокие температуры — до 300 °С и выше, большие частоты вращения турбин — 1200–20000 мин⁻¹

Напряженность работы масла в таких условиях эксплуатации ГТД определяется количеством тепла, которое необходимо отвести от поверхностей трения деталей, и при прочих равных условиях характеризуется скоростью прокачивания масла через двигатель.

Температура масла на входе в ГТД колеблется от 20 до 50 °С, а на выходе зависит от теплонапряженности двигателя. В двигателях самолетов, летающих с дозвуковыми скоростями, она не превышает 125 °С, а при максимальных скоростях достигает 200 °С.

Подвод масла к узлам трения у ГТД осуществляется не только для смазывания поверхностей трения, но и для отвода тепла от этих узлов. Для исключения перегрева узлов трения масло непрерывно подводится к следующим элементам двигателя: подшипникам, зубчатым колесам, контактными уплотнителям и шлицевым соединениям.

Наиболее высокий уровень тепловыделения — в радиально-упорных шарикоподшипниках роторов ГТД, воспринимающих осевую нагрузку, поэтому к ним подводят масла больше, чем к другим элементам.

Смазочные масла для турбореактивных двигателей должны отвечать следующим требованиям:

надежное смазывание всех узлов и агрегатов двигателя с минимальным износом в пределах рабочих температур от минус 50 до плюс 200 °С;
пологая вязкостно-температурная кривая и хорошая прокачиваемость при низких температурах;

однородный и стабильный фракционный состав;

высокие антиокислительные свойства;

минимальная вспениваемость, высокая температура самовоспламенения;

неагрессивность по отношению к металлам, сплавам, резинотехническим изделиям, покрытиям, клеям и другим материалам.

В России широкое распространение получили масла для турбореактивных двигателей на минеральной основе МС-8п и МС-8рк. Это связано с их высоким качеством и относительно невысокой стоимостью.

Масло МС-8п — наиболее широко применяемое масло на нефтяной основе с комплексом высокоэффективных присадок. Предназначено для газотурбинных двигателей дозвуковых и сверхзвуковых самолетов, у которых температура масла на выходе из двигателя не более 150 °С. Применяют в корабельных газотурбинных установках и в газоперекачивающих агрегатах.

Масло МС-8рк — рабоче-консервационное масло на базе масла МС-8п с добавлением ингибитора коррозии. Равноценно маслу МС-8п по эксплуатационным показателям и значительно превосходит по консервационным характеристикам.

При консервации маслосистем авиационных двигателей срок защиты составляет: для масла МС-8п — 1 год, для масла МС-8рк — 4–8 лет.

К синтетическим маслам для турбореактивных двигателей относят такие масла, как ИПМ-10, ВНИИНП-50-1-4у, Б-3В и др.

Некоторые характеристики этих масел приведены ниже:

Показатель	ИМП-10	ВНИИНП-50-1-4у	Б-3В	ВТ-301
Внешний вид — жидкость	Прозрачная желтая	Светлая прозрачная	Прозрачная от светло-желтого до коричневого цвета	Прозрачная от темно-желтого до темно-коричневого цвета
Плотность при 20 °С, кг/м ³	≥ 820	≤ 928	990–997	1090–1110
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре:				
100 °С	3,0	3,2	5,0	8,5
–40 °С	2000	2700	12500	800
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	190	204	235	260
Кислотное число, мг КОН/г	≤ 0,05	≤ 0,25	4,5–5,5	≤ 0,20

Масло ИПМ-10 — синтетическое углеводородное с комплексом высокоэффективных присадок. Работоспособно в интервале температур от минус 50 до плюс 200 °С. Применяют в газотурбинных двигателях военной и гражданской авиации с температурой масла на выходе из двигателя до 200 °С, а также в авиационных турбохолодильниках и в других агрегатах, в частности в газоперекачивающих агрегатах с приводом от авиационного двигателя.

Масло ВНИИНП-50-1-4у — синтетическое диэфирное, содержащее эффективную композицию антиокислительных присадок, позволяющих

применять масло при температуре от минус 60 до 200 °С с перегревом до 225 °С. Допущено к применению во всех авиационных ГТД. Используют как одно из основных в военной технике (например, МиГ-29). Рекомендуются для перспективной техники.

Масло Б-3В — синтетическое на основе сложных эфиров пентаэритрита и жирных кислот с комплексом присадок. Применяют в газотурбинных двигателях, редукторах вертолетов и другой технике с температурой масла на выходе из двигателя до 200 °С. Обладает высокими смазывающими свойствами.

Масло ВТ-301 — синтетическое на основе кремнийорганической жидкости с присадкой. Характеризуется максимальной (по сравнению с другими маслами) термоокислительной стабильностью, низкой летучестью, хорошими низкотемпературными свойствами. Можно использовать в газотурбинных двигателях с температурой масла на выходе из двигателя до 250–280 °С. Массовая доля железа — 0,017–0,025 %.

Масла для турбовинтовых двигателей. Особенности конструкции турбовинтовых двигателей связаны с наличием в них многоступенчатых зубчатых передач (редукторов), которые предназначены для передачи больших усилий и работают при высоких частотах вращения. Выдержать такие нагрузки могут масла с повышенной вязкостью. Поэтому для турбовинтовых двигателей применяют масла с более высокой вязкостью, чем для турбореактивных.

Для смазывания этих двигателей применяют нефтяные и синтетические масла. Основными смазочными материалами являются маслосмеси, получаемые смешением на местах потребления авиационных масел МС-8п и МС-20, а также масло МН-7,5у.

Масло МН-7,5у — унифицированное масло на нефтяной основе с комплексом присадок. Можно применять в турбовинтовых двигателях всех типов при температуре масла на выходе из двигателя до 150 °С.

Масла для вертолетов. В вертолетах маслами смазывают двигатели, редукторы трансмиссии и шарниры втулок винтов. В двигателях вертолетов МИ-6 и МИ-10 используют масла МС-8п и МС-8рк, в вертолетах МИ-2 и МИ-8 — синтетическое масло Б-3В, в турбокомпрессорной части силовой установки вертолета МИ-26 применяют синтетическое изопарафиновое масло ИПМ-10. В двигателе и редукторе перспективных и вновь проектируемых вертолетов рекомендовано использовать синтетическое масло ПТС-225.

Масла для газоперекачивающих агрегатов. Газоперекачивающие агрегаты (ГПА), устанавливаемые на компрессорных станциях (КС) различного назначения, предназначены для компримирования природного газа с целью его транспортирования по магистральным газопроводам при температуре окружающей среды от минус 55 до плюс 45 °С.

ГПА различают по типу привода компрессоров (нагнетателей).

Масло в нагнетателе выполняет две функции:

смазывает (и охлаждает) опорные и упорные подшипники ротора;

уплотняет радиальные зазоры между ротором и статором нагнетателя для ограничения утечек газа в атмосферу.

В современных турбоагрегатах масла работают при повышенных температурах в циркуляционных системах, где к маслу имеется свободный

доступ воздуха, а кроме того, возможно попадание воды. В связи с этим качество газотурбинных масел определяют такие показатели, как стабильность против окисления, склонность к эмульгированию и вспениванию, способность защищать металлические поверхности от коррозии.

Для смазывания нагнетателей применяют взаимозаменяемые масла Тп-22с и Тп-22Б, свойства которых будут рассмотрены в разделе, посвященном турбинным маслам.

Масла для газомотокомпрессорных ГПА. Газомоторный компрессор (ГМК) представляет собой агрегат, состоящий из поршневого газового двигателя (силовой части) и поршневого компрессора, соединенных между собой общим коленчатым валом и рамой.

Смазочная система двигателей ГМК необходима для уменьшения сил трения и износа поверхностей, а также для отвода тепла, выделяющегося при трении, для охлаждения силовых поршней, удаления металлических и неметаллических частиц из зазоров, создания максимальной герметичности между поршнем и цилиндром, в сальниковых уплотнениях и других узлах агрегата (при нормальных зазорах).

Наиболее оптимальными, удовлетворяющими требованиям к смазке газомотокомпрессоров, являются масло МС-20 и масло МГД-14м, разработанное взамен масла МС-20.

Масла для ГПА с приводом от конвертированных авиационных или судовых ГТД. Все большее распространение получают ГПА, в которых в качестве приводов используются конвертированные авиационные или судовые газотурбинные двигатели, имеющие одну общую особенность: каждый такой привод состоит из двух отдельных модулей.

Первый модуль, представляющий собственно модификацию базового двигателя, называют газогенератором. Второй модуль — это свободная (или силовая) турбина (СТ), приводящая во вращение нагнетатель ГПА.

Выбор того или иного сорта масла для ГТД определяется теплонапряженностью элементов его конструкции, контактирующих с маслом.

Масла, применяемые для смазывания ГТД, должны отвечать таким же требованиям, как и масла для авиационных турбореактивных двигателей.

Среди нефтяных масел этого профиля наиболее широкое применение получили масло МС-8п, МС-8гп и масло для судовых газовых турбин.

Масло для судовых газовых турбин изготавливают на основе трансформаторного масла из сернистых или малосернистых нефтей с добавлением антиокислительной и противоизносной присадок.

Для смазывания теплонапряженных перспективных двигателей типа НК-36СТ, АЛ-31СТ предназначены высококачественное масло Петрим и углеводородное масло ИПМ-10.

Из-за наличия нескольких сортов масел для смазывания нагнетателей и приводов с авиационными и судовыми двигателями в составе ГПА появляются технические сложности при эксплуатации и, кроме того, это экономически не эффективно. Создание и применение унифицированного масла позволит улучшить обеспечение и обслуживание ГПА. Как универсальное можно рассматривать масло Эридан для смазывания ГТД и трансмиссии самолетов и вертолетов.

Масло Эридан обладает высоким уровнем термической (370 °С) и термоокислительной (180–200 °С) стабильности, хорошими трибологическими характеристиками (противоизносными, антифрикционными и противозадирными), а также антикоррозионными свойствами.

2.3.3.1.3. ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ МАСЛА

Индустриальные масла применяют для смазки машин и механизмов различного промышленного оборудования — редукторов станков, лебедок, направляющих скольжения, прокатных станов и др.

Ниже приведена классификация индустриальных масел по назначению:



Среди международных классификаций на индустриальные масла наиболее полно разработаны стандарты серии МС ИСО 6749 «Смазочные материалы, индустриальные масла и родственные продукты (Класс I). Классификации групп».

Классификация, включающая 18 групп, на которые делятся индустриальные масла в соответствии с областью применения, представлена ниже:

Группа	Применение	Группа	Применение
Л	Открытые общие системы	Н	Электроизоляция
В	Освобождение от формы	Р	Пневматические инструменты
С	Зубчатые передачи	Q	Теплопередача
D	Компрессоры (включая охлаждение)	R	Временная защита от коррозии
E	Двигатели внутреннего сгорания	T*	Турбины
F	Шпиндели, подшипники и связанные с ними сцепления		Термообработка
G	Ползуны	X	Применения, требующие смазки
H	Гидравлические системы	Y	Прочие применения
M	Металлообработка	Z	Цилиндры для паровых машин

* Этот класс охватывает газовые и паровые турбины.

Деление масел по назначению соответствует ISO 3498–79 и ISO 6743/0–81, а по вязкости — ISO 3448–75.

В соответствии с российской классификацией по назначению промышленные масла делят на четыре группы (Л, Г, Н, Т), по уровню эксплуатационных свойств — на пять подгрупп (А, В, С, D, Е), и в зависимости от значений кинематической вязкости при 40 °С — на 18 классов (от 2 до 1500 мм²/с).

Условное обозначение масла включает группу знаков, разделенных между собой дефисом. Первая буква — заглавная буква названия масла И, вторая буква определяет принадлежность к группе по назначению, третья — к подгруппе по эксплуатационным свойствам, четвертый знак (цифра) характеризует класс по кинематической вязкости.

Пример обозначения промышленного масла: И-Г-С-32 — промышленное масло (И) группы Г, подгруппы С, класса вязкости 32.

Соответствие обозначений групп промышленных масел по назначению, принятых российской документацией, и групп по назначению классификации ISO 6743/0–81 приведено ниже:

Группа по ГОСТ	Соответствие группы по ISO 6743/0–81	Область применения
Л	FA	Легконагруженные узлы (шпиндели, подшипники и сопряженные с ними соединения)
Г	H	Гидравлические системы
Н	G	Направляющие скольжения
Т	C	Тяжелонагруженные узлы (зубчатые передачи)

Среди международных производителей промышленных масел наиболее известны компании *British Petroleum (BP)*, *Shell*, *Mobil* и *Fortum (Neste Oils)*.

Ниже представлены характеристики некоторых промышленных масел компании *BP*.

Марка	Класс, по ISO	Плотность при 15 °С, кг/м ³	Температура, °С		Вязкость кинематическая, мм ² /с, при		Индекс вязкости
			вспышки	застывания	40 °С	100 °С	
Energol CS	10	886	153	–24	9,5	2,45	70
	32	874	204	–12	30	5,1	100
	68	881	222	–9	68	8,6	96
	150	887	266	–9	150	14,5	95
	320	895	271	–9	320	24,0	95
Energol	68	888	224	–24	68	8,7	100
GR-XP	150	904	238	–24	150	14,5	95
	320	912	243	–15	320	25	95
	680	926	246	–9	630	34,2	85

Energol CS — серия масел без присадок. Они обладают высокой стойкостью против окисления, хорошими дезэмульгирующими свойствами.

Имеют широкое применение в циркуляционных системах прокатных станков, каландрах (подшипники скольжения и качения), вакуумных

насосах и гидравлических системах, которые работают в различных климатических условиях.

Energol GR-XP — серия масел с противозадирными присадками, содержащими серу и фосфор. Обладают высокой термической стабильностью, отличными противокоррозионными и противопенными свойствами, деэмульгирующей способностью и стойкостью к окислению. Вязкостные характеристики обеспечивают малый начальный крутящий момент в условиях низких температур.

Применяются для циркулярного смазывания или смазывания из масляной ванны цилиндрических, геликоидальных и червячных передач.

Компания *Shell* выпускает большинство промышленных масел, многие из которых в настоящее время заменяют российские масла.

Ниже приведены названия некоторых из них и их возможные российские аналоги:

Индустриальные масла общего назначения

Российские масла	Масла <i>Shell</i>	Российские масла	Масла <i>Shell</i>
И-5А	Vitrea 9	ИГП-30	Tellus S 46
И-12А	Vitrea 22	ИГП-49	Tellus S 100
И-20А	Vitrea 32	ИГП-91	Morlina 150
И-40А	Vitrea 68	ИГП-182	Morlina 320
И-50А	Vitrea 100	ИНСп-40	Tonna TX 68
ИГНСп-20	Tonna TX 32	ИРп-40	Omala 68
ИГП-4	Morlina 5	ИСПи-40	Tonna TX 68
ИГП-8	Morlina 10	ИТП-300	Omala 680
ИГП-14	Morlina 22	ИТП-200	Omala 460

Масла для прокатных станков и цилиндры

Российские масла	Масла <i>Shell</i>	Российские масла	Масла <i>Shell</i>
Масло И-220ПВ	Vitrea M220	Масло П-40	Valvata 1000
Масло И-460ПВ	Vitrea M460	Масло цилиндрическое 11	Vitrea 100
Масло П-8п	Omala 100	Масло цилиндрическое 52	Valvata 1000

Компания *Mobil* выпускает широкий набор промышленных масел. Наиболее известное — **Mobil SHC 600**. Это синтетическое масло для смазывания подшипников и редукторов.

Характеризуется высокой стабильностью против старения. Применяется в циркуляционных системах, работающих в широком диапазоне температур от минус 50 °С.

Свойства некоторых редукторных масел приведены ниже:

Марка	Класс по ISO	Плотность кг/м ³	Температура, °С		Вязкость кинематическая, мм ² /с, при	
			вспышки	застывания	40 °С	100 °С
Mobilgear SHC 220	220	871	232	-51	213	25,7
Mobilgear SHC 460	460	870	237	-51	445	46,8
Mobil Glygoyle 22	150	1007	229	-41	161	23,1
Mobil Glygoyle HE 460	460	1050	275	-40	460	77,1

Mobilgear SHC — синтетические масла на поли- α -олефиновой основе. Применяются при высоких нагрузках в широком диапазоне температур (от минусовых до 120 °С).

Mobil Glygoyle — масла на полигликолевой основе, особенно приспособленные для смазывания червячных редукторов. Работают в различных смазочных системах при температурах до 200 °С.

Компания *Fortum (Neste Oils)* вырабатывает широкий ассортимент индустриальных масел. Некоторые характеристики этих масел представлены ниже:

Марка	Класс по ISO	Плотность при 15 °С, кг/м ³	Температура, °С		Вязкость кинематическая, мм ² /с, при			Индекс вязкости
			вспышки	застывания	40 °С	100 °С	отрицательной температуре	
BIOHYDRAULI	SE 46	920	250	-45	48	9,6	1590 (-20 °С)	190
	68	894	238	-42	68	12,7	2400 (-20 °С)	190
PAINE	32	872	225	-33	31	5,5	—	115
	68	879	235	-30	65	9,0	—	113
	150	887	250	-27	140	15,0	—	108
KIERTO	32	870	220	-12	31	5,2	—	94
	68	883	240	-12	62	7,9	—	91
	150	905	240	-12	146	13,8	—	89
	460	897	300	-9	480	30	—	90
BETA	150	890	250	-12	150	14,3	—	92
	320	900	280	-12	315	23,0	—	93
LAMDA ZF	68	845	220	-57	67	12,0	—	178
	150	849	220	-51	150	23,3	—	186
	320	852	220	-42	320	42,7	—	191

PAINE — масла с низкой температурой застывания для любых промышленных и многих транспортных гидравлических систем. Содержат противоокислительные, антикоррозионные, противоизносные и противопенные присадки. Могут применяться в передачах, воздушных компрессорах, устройствах смазывания масляным туманом и т. п.

KIERTO — чистые, обработанные растворителем парафиновые базовые масла светлого цвета с высокой естественной устойчивостью к окислению. Используются в промышленных объектах циркуляционной и разовой смазки, для смазывания которых присутствие специальных присадок не требуется.

BETA — на основе минерального базового масла с добавлением беззольных присадок. Используются в циркуляционных смазочных системах бумагоделательных машин и машин для производства картона, сушильных машин и прокатных станков.

LAMDA ZF — синтетические масла для бумагоделательных машин, содержащие эффективные антикоррозионные, противопенные, противоизносные и противоокислительные присадки. Эти масла особенно рационально применять для подшипников бумагоделательных машин высокой производительности, рабочая температура которых может превышать +95 °С, а действующие нагрузки могут быть как осевыми, так и радиальными.

2.3.3.1.3.1. РОССИЙСКИЕ ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ МАСЛА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Индустриальные масла общего назначения выпускаются без присадок и с присадками.

Такие масла служат для смазывания наиболее распространенных узлов и механизмов оборудования в различных отраслях промышленности. К маслам без присадок не предъявляют особых требований, их эксплуатационные свойства обеспечиваются естественной нефтяной природой масел. В группу легированных масел включены масла с определенным комплексом свойств, обеспечивающих универсальность их применения.

Масла, выпускаемые без присадок, представляют собой очищенные дистиллятные или смесь дистиллятных и остаточных масел. Применяют в машинах и механизмах промышленного оборудования, условия работы которых не предъявляют особых требований к антиокислительным и антикоррозионным свойствам масел, а также в качестве гидравлических жидкостей. В последнее время эти масла утрачивают свое значение и всё реже применяются в промышленности.

Некоторые характеристики индустриальных масел общего назначения без присадок приведены ниже:

Показатель	И-5А	И-8А	И-12А	И-20А	И-30А	И-40А	И-50А
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	870	880	880	890	890	900	910
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	6–8	9–11	13–17	29–35	41–51	61–75	90–110
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,02	0,02	0,03	0,05	0,05	0,05
Температура, °С:							
вспышки в открытом тигле, не ниже	140	150	170	200	210	220	225
застывания, не выше	–18	–15	–15	–15	–15	–15	–15
Цвет, ед. ЦНТ, не более	1,0	1,5	1,5	2,0	2,5	3,0	4,5
Стабильность против окисления:							
приращение кислотного числа, мг КОН/г, не более	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4
приращение смол, %, не более	1,5	1,5	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0

Примечание. Во всех маслах нормируют: содержание воды — следы; механических примесей, селективных растворителей — отсутствие; зольность — не более 0,005 %; массовую долю серы в маслах из сернистых нефтей — 1,0–1,1 %.

Масла И-5А, И-8А — дистиллятные селективной очистки. Применяют в различных отраслях промышленности для смазывания наиболее широко распространенных легконагруженных, высокоскоростных узлов и механизмов, замасливания волокон и в производстве масел, смазок и резин. Кроме того, их применяют для жирования кож, изготовления паст, мастик, оконной замазки и др.

Масла И-12А — дистиллятные селективной очистки. Служат для смазывания втулок, подшипников веретен ровничных и других машин, узлов котлонных и кетельных машин, шпинделей металлорежущих станков, для подшипников маломощных электродвигателей с кольцевой системой смазки, в качестве рабочих жидкостей в объемных гидроприводах, для поршневой группы аммиачных компрессоров и для многих других видов оборудования.

Масла И-20А, И-30А, И-40А, И-50А — дистиллятные или смесь дистиллятных с остаточными маслами селективной очистки. Их употребляют в качестве рабочих жидкостей в гидравлических системах станочного оборудования, автоматических линий, прессов, для смазывания легко- и средненагруженных зубчатых передач.

Индустриальные масла с присадками общего назначения выпускаются сериями И-Л-С, ИГС, ИГД, ИГП и др. Это дистиллятные, остаточные или смесь дистиллятных и остаточных масел глубокой селективной очистки с антиокислительной, противоизносной, антикоррозионной и антипенной присадками. Применяют их в основном для смазывания оборудования в различных отраслях народного хозяйства, для эксплуатации которого необходимы масла с улучшенными свойствами.

Масло И-Л-С-22 (табл. 2.13) применяют для смазывания легконагруженных высокоскоростных механизмов (шпиндели, подшипники и сопряженные с ними соединения).

Масла серии ИГП, ИГС, ИГД и др. используют в двигателях привода стана для прокатки алюминия, экскаваторов, в дуговых печах и т. д.

Масла ИГС — нефтяные масла глубокой селективной очистки, содержащие противоизносную, противозадирную, противоржавейную, антипенную и деэмульгирующую присадки. Предназначены для гидравлических систем станочного оборудования и для смазывания направляющих скольжения.

Таблица 2.13. Характеристики некоторых индустриальных масел общего назначения с присадками (И-Л-С и ИГП)

Показатель	И-Л-С-22	ИГП-49	ИГП-72	ИГП-152
Плотность, кг/м ³ , не более	890	895	900	905
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	19,8–24,0	76–85	110–125	265–280
Индекс вязкости, не менее	90	90	90	90
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже	170	215	220	230
застывания, не выше	–15	–15	–15	–15
Массовая доля, %:				
цинка, не менее	0,04	0,04	0,04	0,04
серы, не более	0,9	1,0	1,0	1,4
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,0	5,0	5,5	8,0

Примечание. Для всех масел марок И-Л-С и ИГП нормируют: внешний вид — однородная прозрачная жидкость; зольность — не более 0,2 %; кислотное число — не более 1,0 мг КОН/г; содержание механических примесей — отсутствие, воды — следы.

Масла ИГП и ИГД — глубокоочищенные нефтяные масла, содержащие антиокислительную, антикоррозионную, противоизносную, противозадирную, антипенную и вязкостную (полиизобутилен или полибутен различной молекулярной массы) присадки. Предназначены для применения в гидравлических системах различного промышленного оборудования, в том числе: самоходных бурильных установок с гидравлическими перфораторами, буровых станков, шахтных бурильных установок и вспомогательных машин для подземных и открытых горных работ.

Масло ИГП-49 (табл. 2.13) служит рабочей жидкостью в гидравлических системах станков, автоматических линий, прессов. Используют для смазывания высокоскоростных коробок передач, мало- и средненагруженных редукторов и червячных передач, электромагнитных и зубчатых муфт, подшипниковых узлов, направляющих скольжения и качения и в других узлах и механизмах, где требуются масла с улучшенными антиокислительными и противоизносными свойствами.

Масло ИГП-72 используют в гидравлических системах тяжелого прессового оборудования и для смазывания шестеренчатых передач, средненагруженных зубчатых и червячных редукторов, в циркуляционных системах смазки различного оборудования.

Масло ИГП-152 используют для смазывания нагруженных зубчатых и червячных передач, коробок скоростей, редукторов и других узлов.

2.3.3.1.3.2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ МАСЛА

Гидравлические масла (рабочие жидкости для гидравлических систем) разделяют на нефтяные, синтетические и водно-гликолевые.

Принятая в мире классификация гидравлических масел основана на их вязкости и наличии присадок, обеспечивающих необходимый уровень эксплуатационных свойств.

Гидравлические масла в рамках международной стандартизации классифицированы стандартами ИСО 3448 — по вязкости и ИСО 6074 — по эксплуатационным свойствам. Согласно ИСО 6074, жидкости из минерального сырья, используемые в гидравлических системах, объединены в группу Н, которая в свою очередь подразделяется на четыре категории в зависимости от состава масел и основной области их применения:

НН — масла минеральные без присадок;

НL — масла минеральные с антиокислительными и антикоррозионными присадками;

НМ — масла типа НL с противоизносными присадками;

НV — масла типа НМ с улучшенными вязкостно-температурными свойствами.

Ведущие компании выпускают широкий спектр гидравлических масел.

Компания *BP* производит серию *Batran HV* с противоизносными присадками, не содержащими цинк, а также *Energol HLP-НМ*. Характеризуются отличной фильтруемостью.

Применяются для работающих в различных климатических условиях высоконагруженных гидравлических систем подвижной и стационарной техники, включая строительные и дорожные машины (ISO 32), высокоточные станки и копировальные машины.

Компания *Fortum* выпускает серию гидравлических масел *Neste Hydrauli*, благодаря которым обеспечивается бесперебойная работа техники при низких температурах (до минус 40 °С).

Компания *Shell* производит гидравлические масла под торговыми марками *Donax*, *Morlina*, *Tellus* и другие, способные заменить все российские гидравлические масла.

Обозначение российских гидравлических масел состоит из групп знаков, первая из которых обозначается буквами «МГ» (минеральное гидравлическое), вторая — цифрами и характеризует класс кинематической вязкости, третья — буквами и указывает на принадлежность масла к группе по эксплуатационным свойствам.

По значению вязкости при 40 °С гидравлические масла делятся на десять классов:

Класс вязкости	Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	Класс вязкости	Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с
5	4,14–5,06	32	28,80–35,20
7	6,12–7,48	46	41,40–50,60
10	9,00–11,00	68	61,20–74,80
15	13,50–16,50	100	90,00–110,00
22	19,80–24,20	150	130,00–165,00

В зависимости от эксплуатационных свойств и состава (наличия соответствующих функциональных присадок) гидравлические масла делят на группы А, Б и В.

Группа А (группа НН по ISO) — нефтяные масла без присадок, применяемые в малонагруженных гидросистемах с шестеренчатыми или поршневыми насосами, работающими при давлении до 15 МПа и максимальной температуре масла в объеме до 80 °С. Применяют индустриальные масла общего назначения: И-12А, И-20А, И-30А, И-40А и т. д.

Группа Б (группа НЛ по ISO) — масла с антиокислительными и антикоррозионными присадками. Предназначены для средненапряженных гидросистем с различными насосами, работающими при давлениях до 2,5 МПа и температуре масла в объеме свыше 80 °С.

Применяют индустриальные масла общего назначения с присадками.

Группа В (группа НМ по ISO) — хорошо очищенные масла с антиокислительными, антикоррозионными и противоизносными присадками. Предназначены для гидросистем, работающих при давлении свыше 25 МПа и температуре масла в объеме свыше 90 °С.

В масла всех указанных групп могут быть введены загущающие (вязкостные) и антипенные присадки. Загущенные вязкостными полимерными присадками гидравлические масла соответствуют группе НV по ISO 6743/4.

Ниже приведены некоторые обозначения гидравлических масел товарных марок в соответствии с классификацией по ГОСТ:

Обозначение масла по ГОСТ 17479.3–85	Товарная марка
МГ-5-Б	МГЕ-4А, ЛЗ-МГ-2
МГ-7-Б	МГ-7-Б, РМ
МГ-10-Б	МГ-10-Б, РМЦ
МГ-15-Б	АМГ-10
МГ-15-В	МГЕ-10А, ВМГЗ
МГ-22-А	АУ
МГ-22-Б	АУП

По вязкостным свойствам гидравлические масла условно подразделяют на:

маловязкие — классы вязкости с 5 по 15;

средневязкие — классы вязкости 22 и 32;

вязкие — классы вязкости с 46 по 150.

К маловязким гидравлическим маслам относят АМГ-10, МГЕ-4А, РМ, РМЦ, ВМГЗ и др.

Некоторые свойства маловязких масел приведены ниже:

Показатель	МГЕ-10А	ВМГЗ	АМГ-10
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	865	850
Кинематическая вязкость при температуре 50 °С, мм ² /с, не менее	10,0	10,0	10,0
Температура, °С:			
вспышки в открытом тигле, не ниже	96	135	93
застывания, не выше	-70	-60	-70
Кислотное число, мг КОН/г	0,4–0,7	—	≤ 0,03

Масло МГЕ-4А — глубокоочищенная легкая фракция, получаемая гидрокрекингом из смеси парафинистых нефтей, загущенная вязкостной присадкой. Содержит ингибиторы окисления и коррозии.

Масло АМГ-10 — для гидросистем авиационной и наземной техники, работающей в интервале температур окружающей среды от минус 60 до плюс 55 °С. Вырабатывается на основе глубокодеароматизированной низкозастывающей фракции, получаемой из продуктов гидрокрекинга смеси парафинистых нефтей и состоящей из нафтеновых и изопарафиновых углеводородов. Содержит загущающую и антиокислительную присадки, а также специальный отличительный органический краситель.

Масло ВМГЗ — маловязкая низкозастывающая основа, вырабатываемая посредством гидрокаталитического процесса, загущенная полиметакрилатной присадкой. Содержит присадки: противоизносную, антиокислительную, антипенную. Масло предназначено для систем гидропривода

и гидроуправления строительных, дорожных, лесозаготовительных, подъемно-транспортных и других машин, работающих на открытом воздухе при температурах в рабочем объеме масла от минус 40 до плюс 50 °С в зависимости от типа гидронасоса.

К средневязким гидравлическим маслам относят масло веретенное АУ, гидравлическое АУП, ЭШ для гидросистем, ГТ-50 для гидромеханических передач и др.

Масло веретенное АУ получают из малосернистых и сернистых парафинистых нефтей с использованием селективной очистки фенолом и глубокой депарафинизации. Содержит антиокислительную присадку. Масло обеспечивает работу гидроприводов в диапазоне температур от минус (30–35) до плюс (90–100) °С.

Масло гидравлическое АУП получают добавлением в веретенное масло АУ антиокислительной и антикоррозионной присадок. Предназначено для гидрообъемных передач наземной и морской специальной техники. Работоспособно при температуре окружающей среды от минус 40 °С до плюс 80 °С.

Масло ЭШ для гидросистем высоконагруженных механизмов представляет собой средневязкий дистиллят, в который после глубокой селективной очистки и депарафинизации вводят полимерную загущающую и депрессорную присадки. Масло предназначено для гидросистем управления высоконагруженных механизмов.

Масло ГТ-50 для гидродинамических передач тепловозов — маловязкое масло селективной очистки, содержащее композицию присадок, улучшающих антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и антипенные свойства. Применяют для смазывания турборедуктора гидропередачи дизельных поездов.

К вязким гидравлическим маслам относят МГЕ-46В, МГ-8А и ГЖД-14с. Применяются для гидрообъемных передач, гидравлических систем сельхозтехники.

Среди синтетических и полусинтетических российских гидравлических масел наиболее распространены масла 132-10, 7-50С-3, НГЖ-4у и др. Применяются в гидравлических системах летательных аппаратов.

Для гидравлических систем вырабатываются также тормозные и амортизационные жидкости.

Основное назначение **тормозной жидкости** — передача энергии от главного тормозного цилиндра к колесным цилиндрам, которые прижимают тормозные накладки к тормозным дискам или барабанам.

Тормозные жидкости должны обладать хорошими вязкостно-температурными характеристиками, антикоррозионными, смазывающими свойствами, достаточной совместимостью с резиновыми уплотнениями, стабильностью при высоких и низких температурах.

Современные тормозные жидкости представляют собой смеси различных эфиров с низкомолекулярными полимерами с добавлением антикоррозионных и антиокислительных присадок.

К российским тормозным жидкостям относятся «Нева», «Томь», «Роса» и др.

Зарубежными аналогами жидкостей «Нева» и «Томь» являются жидкости, соответствующие международной классификации ДОТ-3, которые имеют температуру кипения более 205 °С, а аналогами жидкости «Роса» — жидкости ЦОТ-4 с температурой кипения более 230 °С.

Амортизационные жидкости являются рабочей средой в гидравлических амортизаторах, предназначенных для гашения колебаний кузова на упругих элементах подвески.

Основным показателем амортизационных жидкостей является кинематическая вязкость при положительных и отрицательных температурах. Так, при температуре минус 20 °С вязкость не должна превышать 800 мм²/с. При более высокой вязкости работа амортизаторов резко ухудшается и происходит блокировка подвески.

Амортизационные жидкости должны обладать хорошими смазывающими свойствами, обеспечивая достаточную износостойкость амортизаторов, не должны быть склонны к пенообразованию, так как это снижает энергоемкость амортизатора и нарушает условия смазывания пар трения.

Амортизационные жидкости представляют собой маловязкую нефтяную основу, содержащую, как правило, вязкостную, депрессорную, антиокислительную, противоизносную, диспергирующую и антипенную присадки.

Выпускают несколько марок амортизационных жидкостей: АЖ-12Т, ГРЖ-12 и МГП-12 (под торговой маркой «Славол-АЖ»).

Масла для гидромеханических передач (ГМП) выполняют четыре основные функции:

- передают к механическому редуктору мощность, развиваемую двигателем;

- смазывают узлы гидропередачи и являются смазывающей и рабочей жидкостью системы автоматического управления;

- служат рабочей средой во фрикционных муфтах и тормозах; являются охлаждающей средой в гидропередаче.

Вследствие этого к маслам для ГМП предъявляются весьма сложные и в значительной мере противоречивые требования. Прежде всего, это касается вязкостных, фрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств масла. При определении норм по вязкости исходят из необходимости обеспечения возможно меньших потерь мощности в гидропередаче и прокачивания масла через малые диаметры трубок гидравлической системы автоматического управления. В то же время масло должно быть достаточно вязким, чтобы обеспечить смазывание рабочих поверхностей зубьев колес и подшипников, а также исключить значительные потери на испаряемость и утечки через уплотнения.

Характеристики фрикционных свойств — коэффициенты статического и динамического трения, от которых зависит эффективность работы фрикционных дисков сцепления, являются наиболее важными.

Масла для ГМП вырабатывают на базе маловязких фракций сернистых парафинистых нефтей посредством их селективной очистки, глубокой депарафинизации и загущают вязкостными полимерными присадками, которые улучшают их вязкостно-температурные характеристики.

Выпускают три марки масел для ГМП — «А», «Р» и МГТ.

Масло марки «А» предназначено для всесезонной эксплуатации в автоматических коробках передач автомобилей при температуре окружающей среды до минус 30...минус 35 °С, используют также в качестве зимнего в гидростатических приводах самоходной сельскохозяйственной и другой техники.

Масло марки «Р» применяют в системах гидроусиления руля и гидрообъемных передачах.

Масло МГТ предназначено для эксплуатации в гидромеханических коробках передач и гидросистемах навесного оборудования при температуре окружающей среды от плюс 50 до минус 50 °С.

2.3.3.1.3.3. МАСЛА ДЛЯ НАПРАВЛЯЮЩИХ СКОЛЬЖЕНИЯ СТАНОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В данную группу входят дистиллятные масла, смеси дистиллятных и остаточных масел после селективной очистки и легированные с вязкостью при 50 °С от 20 до 120 мм²/с. Применяют эти масла для смазывания горизонтальных и вертикальных направляющих скольжения и качения подвижных узлов, передач ходовой винт-гайки, для легко- и средненагруженных зубчатых и червячных передач, гидродинамических направляющих станочного оборудования и для некоторых узлов текстильных машин. Наиболее применимы масла групп И-ГН-Е, ИНСп и И-Т-Д.

Масла И-ГН-Е — универсальные, представляют собой нефтяные масла глубокой селективной очистки с антиокислительной, противоскачковой, противоржавейной, противозадирной, противоизносной, депрессорной и антипенной присадками. Предназначены для использования в гидросистемах и для смазывания направляющих скольжения металло-режущих станков.

Масла ИНСп — дистиллятные, остаточные и смесь дистиллятных и остаточных нефтяных масел после селективной очистки, содержащие противоскачковую, противозадирную, адгезионную, солюбилизующую и антипенную присадки. Применяют для смазывания направляющих скольжения и качения металлорежущих станков, передач ходовой винт-гайки станков особой высокой точности и др.

Масла И-Т-Д обладают некоторыми противоскачковыми свойствами, что позволяет использовать их для направляющих скольжения ряда станков повышенной и высокой точности, за исключением станков особо высокой точности и тяжелых.

2.3.3.1.3.4. МАСЛА ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ

В эту группу входят масла, применяемые для смазывания всех видов зубчатых, червячных и винтовых передач различного промышленного оборудования: металлорежущих и деревообрабатывающих станков, молотов, прессов, литейных и формовочных машин, лебедок, прокатных станов, мостовых кранов, конвейеров, лифтов, подъемников, вращающихся цементных печей, каландров, бумагоделательных машин, угольных комбайнов, текстильных и прядильных машин и др.

В зависимости от требований к эксплуатационным свойствам применяют масла без присадок или с присадками, улучшающими противозадирные, противоизносные, антиокислительные, антикоррозионные, депрессорные и деэмульгирующие свойства.

2.3.3.1.3.5. МАСЛА ДЛЯ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

В данную группу входят масла, применяемые в современных прокатных станах, которые оборудованы циркуляционными смазочными системами с трубопроводами большой протяженности (И-46ПВ, И-220ПВ, И-460ПВ, И-460А, П-40).

2.3.3.1.3.6. МАСЛА ЦИЛИНДРОВЫЕ

Основное назначение цилиндровых масел — смазывание горячих частей паровых машин. Цилиндровое масло должно хорошо распыляться, равномерно распределяться по площадям трения и не должно образовывать нагара, что обуславливается стойкостью масла против окисления кислородом воздуха при высоких температурах. Этот показатель зависит от химического состава масла, т. е. от свойств сырья и способа получения. Масло не должно вызывать коррозии металлических поверхностей и должно сохранять текучесть при низких температурах. Основные марки 38 и 52.

2.3.3.1.3.7. ОСЕВЫЕ МАСЛА

Основная область применения — подвижной состав железнодорожного транспорта, где их используют для смазывания шеек осей колесных пар вагонов, тепловозов с подшипниками трения скольжения.

Иногда применяют для смазывания узлов трения и некоторых малонагруженных зубчатых редукторов промышленного оборудования. Осевые масла выпускают трех марок: Л — для летнего применения, З — для зимнего применения и С — для применения в особо холодных регионах (северных).

Осевые масла вырабатывают из малосернистых нефтяных и нефтенопарафиновых нефтей, причем зимнее и северное, как правило, представляют собой дистиллятные фракции, а летнее — смесь дистиллятных фракций с остатком от прямой перекачки нефти.

Основные показатели качества осевых масел — вязкость и температура застывания, что обусловлено спецификой их применения: подача к узлам трения (к шейкам осей) осуществляется по волокнам подбивочных концов или фитилей.

2.3.3.1.3.8. ПРИБОРНЫЕ МАСЛА

Масла используют для смазывания приборов и аппаратов, их условно делят на три подгруппы:

общего назначения;

масла на минеральной и синтетической основе и на их смесях;

часовые масла.

Изготавливают приборные масла на нефтяной основе и синтетические. В большинство приборных масел вводят присадки.

Масла общего назначения (МВП, МЗ-52, ПАРФ-1 и др.).

Масло МВП — нефтяное масло вырабатывают из низкозастывающих нефтяных фракций. Предназначено для смазывания контрольно-измерительных приборов, работающих при температурах минус 60...плюс 110 °С.

Масло МЗ-52 представляет собой головную фракцию при выработке основы масла АМГ-10. Используют в качестве рабочей жидкости в спиральных потенциометрах.

Масло ПАРФ-1 — нефтяное, глубокоочищенное с присадкой. Используют для контрольно-кассовых машин.

Масла на минеральной и синтетической основе и их смесях (марки МП, МС, 132-07, 132-19–21) предназначены для смазывания подшипников в различных приборах и узлах трения машин, бытовых электроприборов, работающих в интервале температур от минус 70 до +70 °С.

Часовые масла состоят из нефтяной малосернистой основы и загущающих присадок, создающих оптимальный коэффициент трения. Предназначены для смазывания механизмов часов, установленных на башнях.

2.3.3.1.3.9. МАСЛА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В группу специальных масел включены нефтяные и синтетические масла с присадками, предназначенные для использования в узких областях или специфических условиях. К ним относят вакуумные, консервационные и др.

Вакуумные масла используют в качестве рабочих жидкостей для вакуумсоздающего оборудования; в зависимости от назначения вырабатывают вакуумные масла ВМ-3, ВМ-4, ВМ-6, ВМ-11.

Консервационные масла (КМ) — это средства временной противокоррозионной защиты на основе минерального или синтетического масла со значительным содержанием маслорастворимых ингибиторов коррозии, предназначенные для наружной и внутренней консервации металлоизделий во время хранения или транспортирования в различных условиях (не применяется для их эксплуатации).

Консервационно-рабочие масла (КРМ) отличаются от консервационных тем, что их можно одноразово использовать при введении техники в эксплуатацию.

Рабоче-консервационные масла (РКМ) имеют, как правило, более низкие защитные свойства, чем консервационные и консервационно-рабочие, но более высокие, чем рабочие масла, что позволяет им защищать металлоизделие от коррозии как при хранении и транспортировании, так и при периодической и постоянной эксплуатации.

Для получения консервационно-рабочих масел ингибиторы коррозии АКОР-1, Сламин, Мифол смешивают с соответствующими маслами до образования однородной смеси. Обычно в моторные, компрессорные и трансмиссионные масла вводят 10 % присадки АКОР-1, 5–8 % присадки Сламин; 9–10 % присадки Мифол; в промышленные и некоторые гидравлические масла присадку АКОР-1 вводят в количестве 3–5 %.

К консервационным маслам относят К-17, НГ-203Р, Кормин и др. К рабоче-консервационным маслам относят КРМ, МС-8рк, НГ-213 и др.

Для смазывания форм при изготовлении стеклянных деталей цветных кинескопов (стеклоформующих машин) используют масла серии ИМСп.

Масла для текстильного оборудования (И-Л-С, И-Л-Д) представляют собой нефтяные дистиллятные масла с композицией присадок. Предназначены для смазывания: цепей подвесных напольных конвейеров, периодически проходящих через сушильные камеры, температура в которых поддерживается на уровне 180–200 °С; швейных и прядильных машин; трикотажных автоматов, ткацких станков.

Для пропитки самосмазывающихся подшипников скольжения в приборах с приводами малой мощности (звукозаписывающие, проигрывающие устройства, вентиляторы, активаторы и др.) используют *полусинтетические бытовые масла* (МБТ), представляющие собой смесь нефтяного смазочного масла и эфирного компонента с добавлением композиции присадок, улучшающих эксплуатационные свойства.

Для смазывания литейных стальных форм при производстве гипсовых изделий применяют *жидкости формовочные ТСП и СЖФ-9*.

Жидкость ТСП состоит из гомогенной смеси депарафинированного компонента дизельного топлива, ингибитора коррозии и присадки, снижающей адгезию бетона и гипса к стальной форме.

Для применения в качестве антифрикционного разделительного покрытия в литейных производствах автомобильной промышленности используют **жидкость СЖФ-9** (смесь, состоящая из основы жидкости РЖ-8, антифрикционного компонента и многофункциональной противоизносной, антиокислительной присадки).

Для защиты от коррозии металлических баков-аккумуляторов, применяемых в системах горячего водоснабжения с температурой воды до 100 °С, применяют **жидкость АГ-5И** — раствор высокомолекулярного полимера в нефтяном масле.

Масла вакцинные (МиС) — высокоочищенные масла, полученные путем глубокого гидрирования газойлевых фракций западносибирских нефтей с последующей ректификацией и доочисткой. Предназначены для применения в качестве компонентов в эмульсионных противовирусных и противобактериальных биопрепаратах.

Масло для дефектоскопии (МКД) — продукт глубокого гидрирования нефтяной фракции с последующей доочисткой. Предназначено для приготовления масляной магнитно-люминисцентной суспензии при дефектоскопии деталей.

2.3.3.1.4. ТРАНСМИССИОННЫЕ МАСЛА

Трансмиссионные масла предназначены для смазывания трансмиссий автомобильной и автотранспортной техники — коробки передач, дифференциала, а также других высоконагруженных цилиндрических, конических, спирально-конических, гипоидных и других зубчатых передач.

Пусковые свойства и работоспособность масел должны обеспечиваться в интервале температур от минус 60 до плюс 150 °С.

В основу международной классификации трансмиссионных масел, как и для моторных масел, положены две классификации: SAE по вязкости и API по эксплуатационным свойствам.

Согласно классификации SAE трансмиссионные масла подразделяются по вязкости на шесть классов.

Для классов, имеющих индекс W (зимний), установлены требования к низкотемпературным свойствам: для каждого класса принята максимальная температура, при которой динамическая вязкость, определенная на вискозиметре Брукфильда, не превышает $150 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Если в обозначении трансмиссионного масла по SAE указаны два класса вязкости через дефис, то это означает, что масло является всесезонным для определенной климатической зоны. Например, масло SAE 75W-90 имеет низкотемпературные свойства класса вязкости SAE 75W (т. е. при температуре минус 40°C динамическая вязкость масла не превышает $150 \text{ Па} \cdot \text{с}$), а при положительной температуре кинематическая вязкость соответствует вязкости класса SAE-90 (т. е. при 100°C кинематическая вязкость находится в пределах $13,5\text{--}24 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Классы вязкости по SAE представлены ниже:

Класс вязкости	Максимальная температура достижения динамической вязкости $150 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $^\circ\text{C}$	Кинематическая вязкость при 100°C , $\text{мм}^2/\text{с}$	
		минимальная	максимальная
<i>Зимние</i>			
75W	-40	4,1	—
80W	-26	7,1	—
85W	-12	22	—
<i>Летние</i>			
90	—	13,5	24
140	—	24	41
250	—	41	—

Различия в конструкциях агрегатов трансмиссий и условий их эксплуатации обуславливают и различия в требованиях по эксплуатационным свойствам.

Этот принцип был положен в основу при разработке классификации по API, в соответствии с которой, масла разделяют по типу и степени нагружаемости зубчатых передач, в которых они могут использоваться.

По эксплуатационным свойствам (API) трансмиссионные масла делятся на семь групп.

Ниже представлены эти группы по областям применения и даны характеристики масел:

Группа	Область применения	Характеристики масел
GL-1	Цилиндрические, червячные и спирально-конические зубчатые передачи, работающие при низких скоростях и нагрузках	Минеральные масла без присадок или с антиокислительными, противозносными и противопенными присадками без противозадирных компонентов

Группа	Область применения	Характеристики масел
GL-2	Червячные передачи, работающие в условиях, характерных для группы GL-1	Масла с более высокими требованиями к антифрикционным свойствам. Могут содержать антифрикционный компонент
GL-3	Обычные трансмиссии со спирально-коническими шестернями, работающие в умеренно жестких условиях по скоростям и нагрузкам	Обладают лучшими противозадирными свойствами, чем масла группы GL-2
GL-4	Автомобильные трансмиссии с гипоидными передачами, работающие в условиях больших скоростей при малых крутящих моментах и малых скоростей при высоких крутящих моментах	Обязательно наличие высокоэффективных противозадирных присадок
GL-5	Автомобильные гипоидные передачи, работающие в условиях больших и малых крутящих моментов, при действии ударных нагрузок на зубья шестерен — при высоких скоростях скольжения	Содержат большое количество серофосфоросодержащей противозадирной присадки
GL-6	Автомобильные гипоидные передачи с увеличенным вертикальным смещением осей шестерен, т. е. работающие при повышенных скоростях, ударных нагрузках и высоких крутящих моментах	Содержат большее количество серофосфоросодержащей противозадирной присадки, чем масла группы GL-5
MT-1* (PG-1)	Механические коробки передач без синхронизации тяжелых грузовиков и автобусов	Обязательное наличие активных противозадирных и противоизносных присадок, а также присадок, улучшающих термостабильность и противоизносные свойства

* Новая группа трансмиссионных масел, введенная Американским нефтяным институтом в 1995 г. взамен группы PG-1.

Классификации SAE и API дают лишь общую характеристику масел, не учитывая всех показателей качества. Полные требования к физико-химическим и эксплуатационным свойствам масел и их допустимые предельные значения указывают в спецификациях. В странах Западной Европы и США автомобильные трансмиссионные масла выпускают по спецификациям двух типов: спецификации фирм, производящих автомобили; военные спецификации, по которым производятся масла для снабжения армии США и НАТО.

Спецификации обоих типов включают требования к физико-химическим и эксплуатационным свойствам масел, определяют объем и методы их испытаний.

Однако требования некоторых изготовителей техники выше, чем гарантируемые этими спецификациями. Поэтому основные изготовители автомобилей имеют собственные спецификации на трансмиссионные масла первой заправки. К этим маслам предъявляют дополнительные требования, обеспечивающие специфические характеристики, такие как чистота деталей, работоспособность синхронизаторов, продолжительность ограничения проскальзывания и др.

Наиболее востребованы на мировом рынке трансмиссионные масла таких компаний, как *Shell*, *Fortum (Neste Oils)* и *Mobil*.

Компания *Shell* производит трансмиссионные масла, такие как *Dentax*, *Spirax*, *Donax*. Некоторые из них соответствуют российским маслам:

Российские масла	Масла компании <i>Shell</i>
Нигрол *	Dentax 90
ТС-14,5/ТМ-1-18	Dentax 90
ТСп-10(ЭФО)/ТМ-2-9	Dentax 80W
ТСп-10(ОТП)/ТМ-3-9	Spirax GX 80W
ТСП-15К/ТМ-3-18	Dentax G 80W-90
ТСз-9гип/ТМ-4-9з	Spirax GSX 75W80
ТС/ТСгип/ТМ-4-34	Spirax GX 140
ТСЗп-8	Donax TG

* Масло трансмиссионное для промышленного оборудования

Компания *Castrol* производит большое количество трансмиссионных масел, характеристики некоторых из них приведены ниже:

Показатель	Syntrans	SMX	TAF-X	SAF-X	EPX-X	EP-90
Классификации						
SAE	75W-90	75W-90	75W-90	75W-140	90	90
API	GL-4/5	GL-4	GL-4/5	GL-5/6	GL-5	GL-4
Свойства						
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре:						
40 °С	87,8	88	76	182	165	144,5
100 °С	15,2	16,3	14	25	16	15
Индекс вязкости	184	198	200	171	100	105
Температура, °С:						
вспышки	164	225	224	220	210	220
застывания	-48	-45	-51	-54	-25	-26
Плотность при 15 °С, кг/м ³	896	881	864	867	900	900

Castrol SYNTRANS — синтетическое масло для коробок передач грузовых автомобилей. Обеспечивает хорошее смазывание и легкий ход автомобиля.

Группа масел SMX — синтетические трансмиссионные масла с отличными синхронизирующими свойствами, способствующие легкому переключению передач при низкой температуре. Благодаря высокой термостойкости и слабому окислению обеспечивают чистоту деталей трансмиссии, понижение рабочей температуры (до 15 °С).

Группа масел TAF — синтетические трансмиссионные масла для ведущего моста в блоке с коробкой передач. Обеспечивают легкий пуск, прекрасное холодное переключение и отличную синхронизацию, благодаря слабому окислению поддерживается чистота деталей трансмиссии.

Группа масел SAF — синтетические масла для ведущих мостов. Характеризуются широким диапазоном вязкости и обеспечивают защиту от износа. Обладают хорошими антиокислительными свойствами, высокой смазывающей способностью и текучестью при низких температурах и отличными высокотемпературными свойствами.

Используются во всех задних мостах, а также в ручных коробках передач, для которых требуется смазочный материал, соответствующий требованиям API GL-5.

EP 90 — универсальные трансмиссионные масла, содержащие большие количества противозадирных присадок. Применяются во всех коробках передач, а также в приводах осей без гипоидного зацепления.

EPX 90 — трансмиссионные масла на нефтяной основе, предназначенные для гипоидных передач. Благодаря противозадирным присадкам, они обладают хорошими противоизносными свойствами.

Компания *Fortum* производит трансмиссионные масла Neste Oils, некоторые из которых представлены ниже:

Марка	Класс по ISO	Категория API	Плотность при 15 °С, кг/м ³	Температура, °С		Вязкость кинематическая, мм ² /с при			Индекс вязкости
				вспышки	застывания	40 °С	100 °С	динамическая при -40 °С, мПа · с	
HYPOID S	75W-90	GL-5	848	215	-54	80	14,0	30000	181
	75W-140	GL-5	850	210	< -45	160	25,0	67000	190
HYPOID MP	80W-90	GL-5	895	215	-27	130	14,0	—	105
	90	GL-5	900	200	-24	165	16,5	—	100
GEAR S	75W-90	GL-4	848	220	-54	80	14,0	30000	181
GEAR EP	80W-90	GL-4	893	185	-27	130	14,0	—	105

HYPOID 8 — всесезонные синтетические масла, сохраняющие текучесть даже при сильном морозе. Уменьшают трение и снижают расход топлива. Предназначены для трансмиссий и ведущих мостов, эксплуатируемых в особых условиях.

HYPOID MP — масло для трансмиссий и ведущих мостов, работающих в нормальных условиях.

GEAR S — синтетическое масло, содержащее противозадирные и противокоррозионные присадки.

GEAR EP — многофункциональные масла, содержащие EP-присадки. Предназначены для трансмиссий легковых автомобилей, грузовиков и автобусов.

Компания *Mobil* выпускает следующие трансмиссионные масла:

Mobilube 1 SHC — синтетическое всесезонное масло для задних мостов, механических коробок передач легковых и грузовых автомобилей, а также для гипоидных передач. Уменьшает износ зубчатых передач

при высоких нагрузках и больших скоростях. Может использоваться в трансмиссии гоночных автомобилей.

Mobil ATF SHC — синтетическое масло для механических и автоматических трансмиссий современных автомобилей. Способствует плавному переключению передач. Хорошо защищает детали трансмиссии от изнашивания при действии высоких нагрузок в широком диапазоне температур.

Характеристики этих масел представлены ниже:

Марка масла	Вязкость кинематическая, мм ² /с, при		Плотность, при 15 °С, кг/м ³	Температура, °С	
	40 °С	100 °С		вспышки	застывания
Mobilube 1 SHC	102	15,1	890	202	–51
Mobil ATF SHC	33	7,4	840	210	–45

Российская классификация трансмиссионных масел также базируется на классах по вязкости и на группах по эксплуатационным свойствам (ГОСТ 17479–85).

В зависимости от уровня кинематической вязкости при 100 °С трансмиссионные масла разделяют на четыре класса.

В соответствии с классом вязкости ограничены допустимые пределы кинематической вязкости при 100 °С и отрицательная температура, при которой динамическая вязкость не превышает 150 Па · с. Эта вязкость считается предельной, так как при ней еще обеспечивается надежная работа агрегатов трансмиссий.

В табл. 2.14 приведены классы вязкости трансмиссионных масел по российской классификации и соответствие их SAE.

Таблица 2.14. Классы вязкости трансмиссионных масел по ГОСТ 17479.2–85 и SAE J306C

Класс вязкости		Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 100 °С	Температура достижения вязкости 150 Па · с, °С, не выше
ГОСТ 17479.2–85	SAE J306C		
9	75W	6,00–10,99	–35
12	80W/85W	11,00–13,99	–26
18	90	14,00–24,99	–18
34	140	25,00–41,00	—

Трансмиссионные масла должны надежно выполнять свои функции в условиях высоких скоростей скольжения, давлений и широком температурном диапазоне (от минус 60 до плюс 150 °С). Они должны отличаться высоким уровнем противозадирных, противоизносных и противопиттинговых свойств, обладать достаточной совместимостью с резиновыми уплотнениями (не приводить к набуханию или растворению их ингредиентов), иметь хорошие противопенные свойства.

В табл. 2.15 приведена российская классификация трансмиссионных масел по эксплуатационным группам.

Таблица 2.15. Классификация трансмиссионных масел по эксплуатационным группам, согласно ГОСТ 17479.2–85

Группа	Присадка	Область применения
1	Без присадок	Цилиндрические, конические и червячные передачи с нагрузкой до 1600 МПа и температурами в объеме до 90 °С
2	Противоизносные	Те же, с нагрузками до 2100 МПа и температурами в объеме до 130 °С
3	Противозадирные	Цилиндрические, конические, спирально-конические, гипоидные передачи с нагрузками до 2500 МПа и температурами в объеме до 150 °С
4	Активные противозадирные	Те же, с нагрузками до 3000 МПа и температурами в объеме до 150 °С
5	Активные противозадирные многофункционального действия	Гипоидные передачи, работающие с ударными нагрузками выше 3000 МПа и температурами в объеме до 150 °С

Пример обозначения: ТМ-5-18 — трансмиссионное масло для гипоидных передач с ударными нагрузками (5 группа), имеющее кинематическую вязкость при 100 °С в пределах 14,00–24,99 мм²/с и до температуры минус 18 °С, не достигающее динамической вязкости 150 Па · с (класс 18). Это же масло, согласно классификации API, будет маркировано SAE 90 GL-5. Фасованные в тару масла перед маркировкой обязательно содержат фирменное наименование, например ЛУКОЙЛ ТМ-5-18 или Mobil SAE 90 API GL-5.

Трансмиссионные масла выпускают с присадками и без присадок. Трансмиссионные российские масла без присадок в последние годы производят и применяют чрезвычайно редко (для устаревших видов техники), и выработку таких масел осуществляют по специальным заказам покупателей. Продукт реализуют под старым торговым названием Нигрол.

Среди трансмиссионных масел с присадками классификация идет по классам вязкости 9, 12, 18, 34. К маслам вязкости 9 относят: ТСзп-8, ТСз-9гип, ТСп-10 и МТ-8п. Их некоторые характеристики приведены ниже:

Показатель	ТСзп-8	ТСз-9гип	ТСп-10	МТ-8п
Вязкость:				
кинематическая, мм ² /с, при 100 °С, не менее	7,5–8,5	9,0	10,0	8,0–9,0
динамическая, Па · с, при –45 °С, не более	—	150	300	—
Индекс вязкости, не менее	140	140	90	90
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже	164	160	128	180
застывания, не выше	–50	–50	–40	–30
Массовая доля, %:				
механических примесей, не более	0,025	0,05	0,02	0,015
серы (хлора), не менее	0,7	(2,8)	1,6	—
фосфора, не менее	0,08	—	—	—
Кислотное число, мг КОН/г, не более	—	1,0	—	0,01

ТСзп-8 — маловязкое низкозастывающее масло, загущенное стойкой против деструкции вязкостной присадкой, содержит также противозадирную, противоизносную, антиокислительную и антипенную присадки, предназначено для смазывания агрегатов трансмиссий и некоторых систем гидроуправления мобильных транспортных средств.

ТСз-9гип — смесь высоко- и маловязкого низкозастывающих нефтяных масел, загущенная вязкостной полимерной присадкой, стойкой против деструкции. В состав также входят противозадирная, антиокислительная, антикоррозионная, депрессорная и антипенная присадки. Масло работоспособно в широком интервале температур от минус 50 до плюс 120 °С в различных автомобильных трансмиссиях, включая гипоидные передачи.

Масло ТСп-10 — вырабатывают из малосернистых нефтей, при этом используют высоковязкий остаточный деасфальтированный компонент и маловязкий дистиллятный компонент с низкой температурой застывания. Кроме противозадирной присадки, содержит депрессорную присадку. Применяют все сезонно в северных районах и как зимнее в средних климатических зонах для смазывания прямозубых, спирально-конических и червячных передач, работающих при контактных напряжениях до 1500–2000 МПа и температурах масла в объеме до 100–110 °С.

МТ-8п — масло селективной очистки, содержит композицию противоизносных, антикоррозионных, антиокислительных и моющих присадок, депрессатор температуры застывания и антипенную добавку. Масло применяют в планетарных передачах гусеничных машин, а также в системе гидроуправления некоторых специальных машин.

К маслам класса вязкости 18 относят: ТЭп-15, ТСп-15К, ТАп-15В, ТСп-14гип и ТАД-17и.

Эти масла по объемам производства и потребления наиболее широко представлены в ассортименте трансмиссионных смазочных материалов. В основном, они представляют собой минеральные масла остаточного происхождения с композицией присадок.

Некоторые их характеристики представлены ниже:

Показатель	ТЭп-15	ТСп-15К	ТАп-15В	ТСп-14гип	ТАД-17и
Вязкость:					
кинematическая, мм ² /с, при температуре:					
50 °С	—	—	—	—	110–120
100 °С	15,0 ± 1	15,0 ± 1	15,0 ± 1	≥ 14	≥ 17,5
динамическая, Па с, при –15 (–20) °С, не более	200	75	180	(75)	—
Индекс вязкости, не менее	—	90	—	85	100
Температура, °С:					
вспышки в открытом тигле, не ниже	185	185	185	215	200
застывания, не выше	–18	–25	–20	–25	–25
Массовая доля, %:					
механических примесей, не более	0,03	0,01	0,03	0,01	Отсутствие
фосфора, не менее	0,06	—	—	—	0,1
серы	≤ 3,0	—	—	—	1,9–2,3

Область применения охватывает все грузовые и легковые автомобили, тракторы, дорожно-строительные машины и другие виды мобильной техники, а также некоторые виды тяжелых редукторов промышленного оборудования.

ТЭп-15 вырабатывают на базе ароматизированных остаточных продуктов и дистиллятных масел. Функциональные свойства масла улучшены благодаря введению противоизносной и депрессорной присадок. Применяют для тракторов и других сельскохозяйственных машин в районах с умеренным климатом.

ТСп-15К — используют для коробки передач и главной передачи (двухступенчатый редуктор с цилиндрическими и спирально-коническими зубчатыми колесами) автомобилей КАМАЗ и других грузовых автомобилей. Представляет собой остаточное масло с небольшой добавкой дистиллятного и композицией присадок, улучшающих противозадирные, противоизносные, низкотемпературные и антипенные свойства.

ТАп-15В — смесь высоковязкого ароматизированного продукта с дистиллятным маслом и композицией присадок, улучшающих противозадирные и низкотемпературные свойства. Применяют в трансмиссиях грузовых автомобилей и для смазывания прямозубых, спирально-конических и червячных передач, в которых контактные напряжения достигают 2000 МПа, а температура масла 130 °С.

Масло ТСп-14гип вырабатывают с композицией противозадирной, моющей и антипенной присадок. Предназначено для смазывания гипоидных передач грузовых автомобилей (в основном, семейства ГАЗ) и специальных машин в качестве всесезонного для умеренной климатической зоны.

Масло ТАД-17и — универсальное минеральное. Содержит многофункциональную серо- и фосфорсодержащую, депрессорную и антипенную присадки. Предназначено для смазывания всех типов передач, в том числе гипоидных, автомобилей и другой мобильной техники.

Масла классов вязкости 12 и 34 в данной книге не рассматриваются.

Многие НПЗ помимо масел, выпускаемых по ГОСТам и общепромышленным техническим условиям, вырабатывают трансмиссионные масла под своей торговой маркой по собственным техническим условиям. Однако изготовление трансмиссионного масла по ТУ возможно лишь в том случае, если на него в установленном порядке оформлен допуск к производству и применению.

Ниже приведены торговые марки некоторых нефтяных компаний и НПЗ и их обозначения по российским и международным классификациям:

Торговая марка	Обозначение		
	по ГОСТ 17479.2–85	по SAE	по API
<i>ОАО «Лукойл-Волгограднефтепереработка»</i>			
ТАп-15В	ТМ-3-18	90	GL-3
ТЭп-15	ТМ-2-18	90	GL-2
Волнез Супер Т	ТМ-5-18	85W-90	GL-5

Торговая марка	Обозначение		
	по ГОСТ 17479.2–85	по SAE	по API
<i>ОАО «Лукойл Пермнефтеоргсинтез»</i>			
ВЕЛС ТМ	ТМ-5-18	80W-90	GL-5
ВЕЛС Транс-5	ТМ-5-18	85W-90	GL-5
ВЕЛС Транс-3	ТМ-3-18	85W-90	GL-5
<i>ОАО «Лукойл-НОРСИ»</i>			
ТЭп-15	ТМ-2-18	90	GL-2
НОРСИ	ТМ-5-18	85W-90	GL-5
НОРСИ ТРАНС-80	ТМ-5-18	80W-90	GL-5
<i>ОАО «Омский НПЗ»</i>			
Омскойл К	ТМ-3-18	80W-90	GL-3
ТМ-5-9п	ТМ-5-9	75W-80	GL-5
<i>ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»</i>			
Ангрол Т	ТМ-3-18	80W-90	GL-3
Ангрол Супер Т	ТМ-5-18	85W-90	GL-5
<i>«Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез»</i>			
Яр-Марка Т	ТМ-3-18	80W-90	GL-3
Яр-Марка Супер Т	ТМ-5-18	85W-90	GL-5

2.3.3.1.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА

Энергетические смазочные масла — группа масел, включающая в себя турбинные, электроизоляционные и компрессорные масла.

Турбинные масла предназначены для смазывания и охлаждения подшипников различных турбоагрегатов: паровых и газовых турбин, гидротурбин, турбокомпрессорных машин. Эти же масла используют в качестве рабочих жидкостей в системах регулирования турбоагрегатов, а также в циркуляционных и гидравлических системах различных промышленных механизмов.

Иностранные компании выпускают широкий ассортимент турбинных масел. Компания *BP* выпускает Turbinol — серию турбинных масел, не содержащих металлоорганических присадок. Обладают высокой стойкостью к окислению, коррозии и ценообразованию. Применяют для смазывания подшипников и редукторов, паровых, газовых, гидравлических турбин и турбокомпрессоров.

Компания *Fortum* производит турбинные масла TURPINI. Рекомендуются для электромоторов, воздушных компрессоров и т. д.

Компания *Shell* выпускает турбинные масла под маркой Turbo.

Наиболее востребованы российские турбинные масла: Тп-22, Тп-30, Тп-46 и др. Масла Тп получают из парафинистых нефтей после селективной очистки с присадками. Предназначены для паровых турбин, центробежных и турбокомпрессоров.

Масла для судовых газовых турбин предназначены для смазывания редукторов и подшипников газовых турбин. Изготавливают из трансформаторного масла с добавлением присадок.

Электроизоляционные масла должны обеспечивать изоляцию токонесущих частей электрооборудования (трансформаторов, конденсаторов,

кабелей и др.), служить теплоотводящей средой, а также способствовать быстрому гашению электрической дуги в выключателях. К этой группе масел относят трансформаторные, конденсаторные, кабельные масла и масло для выключателей.

Трансформаторные масла применяют для заливки силовых и измерительных трансформаторов, реакторного оборудования, а также масляных выключателей.

Международная электротехническая комиссия (МЭК) разработала стандарт «Спецификация на свежие нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей». Стандарт предусматривает три класса трансформаторных масел: I — для южных районов (с температурой застывания не выше минус 30 °С), II — для северных районов (с температурой застывания не выше минус 45 °С) и III — для арктических районов (с температурой застывания минус 60 °С).

В России выпускают несколько сортов трансформаторных масел: ГК, ВГ, АГК, МВТ и др. Они различаются по используемому сырью и способу получения.

Масла ГК и ВГ вырабатывают из сернистых парафинистых нефтей с применением термогидрокаталитических процессов. Они обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой стабильностью против окисления и рекомендованы к применению в электрооборудовании высших классов напряжения.

Масла АГК и МВТ вырабатывают из парафинистых нефтей с применением термогидрокаталитических процессов. По низкотемпературной вязкости и температуре вспышки являются маслами класса IIIА международного стандарта. Предназначены для применения в трансформаторах арктического исполнения.

Иностранные компании производят трансформаторные масла под различными марками. Например, компания *Fortum* выпускает следующие марки:

NESTE TRAF0 10X — приготовлено из парафинового базового масла, полученного путем гидроизомеризации. Содержит антиокислительные присадки, улучшающие его качество в широком температурном диапазоне. Обладает высоким охлаждающим действием. Применяют в силовых трансформаторах, реакторах и масляных выключателях всех классов напряжений.

NESTE MUUNTAJA 10X — масло с высокой стабильностью свойств и стойкостью к окислению.

NESTE KATKAISIJA 3X — масло с хорошей диэлектрической прочностью и стойкостью к окислению.

Компания *BP* выпускает трансформаторные масла под маркой *Energol*, компания *Shell* — под маркой *Diala BX* и *DX*.

Конденсаторные масла применяют для заливки и пропитки изоляции бумажно-масляных конденсаторов, используемых в электро- и радиотехнике. Особенно важны для этих масел хорошие диэлектрические свойства, которые обеспечиваются высоким удельным электрическим сопротивлением и низким тангенсом угла диэлектрических потерь при частотах 50 и 1000 Гц.

Конденсаторные масла вырабатывают двух марок: из малосернистых беспарафинистых нефтей методом серно-кислотной очистки и из сернистых парафинистых нефтей методом фенольной очистки и низкотемпературной депарафинизации (это масло содержит антиокислительную присадку — 0,2 % ионола).

Кабельные масла (КМ-22 и МНК-4В) служат пропиточной и изолирующей средой в маслonaполненных кабелях. Они должны обладать хорошими диэлектрическими свойствами — низким тангенсом угла диэлектрических потерь, высокой устойчивостью к воздействию ионизированного электрическим полем газа (газостойкостью), стабильностью электрических свойств при длительном нагревании.

Компрессорные масла. В зависимости от областей применения и предъявляемых требований компрессорные масла подразделяют на следующие классы:

для поршневых и ротационных компрессоров;

для турбокомпрессорных машин;

для холодильных компрессоров.

Масла для поршневых и ротационных компрессоров широко применяют для смазывания компрессоров, эксплуатируемых в различных отраслях промышленности и на транспорте.

Согласно классификации, эти масла разделяют на четыре группы:

первая — для компрессоров, работающих при умеренных режимах, сжимающих воздух и другие нерастворимые в масле газы при температуре нагнетания ниже 160 °С;

вторая — то же, при температуре нагнетания ниже 180 °С;

третья — для компрессоров, работающих в тяжелых условиях при температуре нагнетания ниже 200 °С;

четвертая — для компрессоров высокого давления, работающих в особо тяжелых условиях при температуре нагнетания выше 200 °С.

В соответствии с классификацией масла маркируют следующим образом. Буква «К» означает принадлежность к компрессорным маслам. Группу масла указывают цифрой после «К» за исключением первой группы. Затем после дефиса следует цифра, соответствующая кинематической вязкости при 100 °С. Вырабатывают из малосернистых нефтей селективной очисткой. Наиболее востребованы в промышленности: К2-24, К3-20, К2-220 и др.

Масла для турбокомпрессоров. Для смазывания центробежных и турбокомпрессорных машин в основном применяют турбинные масла, среди которых наиболее распространены для этой цели масла Тп-22С и Тп-22Б. В турбокомпрессорах, спаренных с высоконагруженными редукторами, условия работы часто диктуют применение более вязкого, специально разработанного компрессорного масла Кп-8С. В тех случаях, когда от масла требуется высокая устойчивость к образованию осадка и хорошая антиокислительная стабильность, в компрессорах следует применять масла Тп-22Б и Кп-8С. Преимущества этих масел перед маслом Тп-22С особенно ярко проявляются при их работе в компрессорах, перекачивающих аммиак.

К компрессорным маслам для холодильных машин предъявляют специфические требования, обусловленные непрерывным контактом смазывающего

материала с хладагентом, а также постоянным изменением температуры и давления среды. Для компрессоров холодильных машин рекомендуется применять минеральные и синтетические масла с достаточно низкой температурой застывания и высокой химической стабильностью.

Для компрессоров холодильных машин применяют масла серий ХА и ХФ:

ХА-30 — смесь дистиллятного и остаточного нефтяных масел;

ХФ12-16 — нефтяное масло с антиокислительной присадкой;

ХФ22-24 — нефтяное загущенное масло;

ХФ22С-16 — синтетическое масло с антиокислительной присадкой.

Иностранные компании выпускают следующие компрессорные масла:

компания *Fortum: Neste Compressori* — на основе высококачественных базовых масел с добавлением беззольных присадок для стационарных компрессоров и вакуумных насосов; *Neste Kylmakone* — для холодильного оборудования на базе специальных парафиновых масел.

компания *Mobil*:

Mobil Rarus — синтетические масла, их применяют для компрессоров всех видов, но особенно поршневых, работающих в сверхтяжелых условиях. Совместимы с большинством известных уплотнений.

Mobil Rarus SHC — синтетические масла на основе поли- α -олефинов с большим периодом эксплуатации. Применяются для тяжело нагруженных винтовых компрессоров.

Gargoyle Arctic SHC 424, 426 — синтетическое масло на основе алкилбензолов. Используют для компрессоров холодильных машин, работающих с хладагентами.

Gargoyle Arctic SHC серия 220 — синтетическое масло на основе синтезированных углеводородов для компрессоров холодильных машин. Невысокая смешиваемость с хладагентами. Может применяться в винтовых компрессорах, использующих хладагент.

Gargoyle Arctic серия 226E — синтетическое масло. Предназначено для холодильных машин, работающих в особо тяжелых условиях.

Mobil EAL Arctic — синтетические масла на основе поли- α -олефинов. Имеет низкую температуру застывания. Используют в компрессорах холодильных машин со всеми хладагентами.

компания *Shell* — под марками *Tellus, Corena, Vitrea, Risella, Clavus* и др.

2.3.3.2. ТОВАРНЫЕ НЕСМАЗОЧНЫЕ МАСЛА

Несмазочные масла можно разделить на следующие группы: электроизоляционные, технологические, медицинские и парфюмерные.

Электроизоляционные (трансформаторные, конденсаторные, кабельные) *масла* обеспечивают изоляцию токонесущих частей электрооборудования, способствуют быстрому гашению электродуги в выключателях, обладают высоким удельным электрическим сопротивлением и низким значением тангенса угла диэлектрических потерь. В них ограничивается содержание механических примесей и воды, особое внимание обращается на необходимость обеспечения высоких антиокислительных свойств и подвижности при низких (ниже минус 45 °С) температурах.

Медицинские (белые) *масла*, например вазелиновое масло, используют в медицине как смягчающее и очищающее средство. На основе этих масел готовят парфюмерные масла, фармацевтические препараты, а также косметические составы.

Пластификаторы — это вещества, вводимые в полимеры для придания эластичности или пластичности при эксплуатации, и ПАВы, вводимые в бетонные и сырьевые смеси для лучшей растекаемости и снижения водосодержания.

Для полимеров выбирают пластификаторы, состоящие из парафино-нафтеновых и ароматических масел, парафинов, нефтяных битумов. 80 % всех пластификаторов для полимеров составляют сложные эфиры фталевой кислоты.

Для бетонных смесей используют в качестве ПАВ лигносульфонаты, продукты сульфометилирования нафталина и других аренов.

2.3.4. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ

Общие сведения о пластичных смазках даны в учебнике «Технология переработки нефти, часть 1», здесь рассмотрим смазки подробнее.

Смазки являются структурированными коллоидными системами и по своим свойствам отличаются от масел наличием аномального внутреннего трения. Их вязкость является функцией зависимости от температуры и скорости деформации. Вязкость смазок снижается при повышении температуры и градиента скорости деформации. Требования к пластичным смазкам разнообразны, но наибольшее значение имеют требования к эксплуатационным, определяющим надежность и долговечность машин и механизмов, и экологическим свойствам (нетоксичность).

Мировое производство пластичных смазок составляет около 1 млн т в год. Номенклатура смазок, выпускаемых только в России, приближается к 250 наименованиям. В мире — превышает 10 тыс.

Преимущества смазок по сравнению с маслами следующие:

1. Способность удерживаться в негерметизированных узлах трения.
2. Большая эффективность работы при одновременном действии высоких температур, давлений, ударных нагрузок и переменных режимов скоростей.
3. Стабильность статического и кинематического коэффициентов трения.
4. Повышенная водостойкость.
5. Способность обеспечивать лучшую герметизацию узлов трения и предохранять их от загрязнения.

К недостаткам смазок следует отнести их меньшую охлаждающую способность, склонность к окислению и сложность при использовании в циркуляционных системах подачи.

К основным показателям качества большинства смазок относят: вязкостно- и прочностно-температурные свойства, смазывающую

и герметизирующую способность, стойкость против окисления, защитные и антикоррозионные свойства.

2.3.4.1. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ И ИХ КОЛЛОИДНАЯ СТРУКТУРА

Пластичные смазки представляют собой высокоструктурированные тиксотропные дисперсии твердых загустителей в жидкой среде.

Смазки состоят из трех компонентов: дисперсионной среды (жидкой основы) — 70...90 % (мас.), дисперсной фазы (твердого загустителя) — 10...13 % (мас.) и добавок (модификаторов структуры, присадок и наполнителей) — 1...15 % (мас.).

В качестве дисперсионной среды используют преимущественно нефтяные масла, намного реже — синтетические или их смеси с нефтяными маслами (наиболее широко — индустриальные масла средней вязкости — 40...60 мм²/с при 50 °С). Синтетические масла (углеводородные, полисилоксаны, сложные эфиры, полигликоли, фтор- и хлорорганические жидкости) применяют, как правило, для приготовления смазок, используемых в высокоскоростных подшипниках, работающих в широком диапазоне температур. Из-за высокой стоимости синтетических масел, а также для улучшения их отдельных эксплуатационных свойств (например, смазочной способности и защитных свойств полисилоксанов) используют смеси синтетических и нефтяных масел.

Масло в смазке частично адсорбировано поверхностью загустителя, но большая его часть удерживается в ячейках структурного каркаса, как вода в губке. Под влиянием механического воздействия, сил тяжести или других напряжений происходит частичное выделение масла из смазки. В коллоидной химии выделение (отделение) жидкой фазы из дисперсной системы получило название «синерезис». Применительно к пластичным смазкам это понятие используется преимущественно при термическом воздействии (выдерживание смазки при стандартной температуре в течение определенного времени). Для оценки способности смазок удерживать масло в объеме используют механическое воздействие (сила тяжести или центробежная сила). Количество отделившегося масла — коллоидная стабильность смазки — не должно превышать 30 % (мас.). Величина эта колеблется в зависимости от типа и концентрации загустителя, состава и свойств (вязкости) масла, технологии приготовления смазки.

Дисперсная фаза. В качестве загустителей в смазках используют металлические мыла (соли высокомолекулярных жирных кислот), твердые нефтяные углеводороды (церезины, петролатумы) и продукты неорганического (бентонит, силикагель) и органического (пигменты, сажи, кристаллические полимеры, производные мочевины) происхождения. Наиболее распространенными загустителями являются мыла и твердые углеводороды.

Природа и концентрация загустителя в значительной степени определяют предел прочности мыльных смазок. Он, как правило, выше, чем для углеводородных. Однако для одной и той же смазки в зависимости от ряда

факторов (состава масла, присутствия добавок, технологии) эта величина может варьироваться в широких пределах. Для наиболее распространенных мыльных смазок предел прочности снижается в ряду загустителей: оксистеарат лития > стеарат лития > стеарат натрия > стеарат кальция. Прочность смазок на комплексных мылах, как правило, выше, чем для смазок на обычных мылах.

Формирование структурного каркаса мыльных и углеводородных смазок протекает в два этапа. На первом — при охлаждении расплава загустителя в дисперсионной среде — молекулы загустителя за счет ионных и ван-дер-ваальсовых сил образуют частицы (кристаллы, волокна) размером 0,1–1000 мкм различной степени анизотричности. Последние за счет тех же сил (иногда и водородных связей) группируются, образуя первичный структурный каркас — коагуляционно- и конденсационно-кристаллизационные структуры (рис. 2.4).

Формирование структурного каркаса смазок на неорганических загустителях обусловлено коагуляционным сцеплением частиц дисперсностью 0,01–0,1 мкм в основном за счет электростатических сил (см. рис 2.4, з).

Высокая степень структурирования дисперсной фазы придает смазкам твердообразное состояние и пластичность, что существенно отличает их по свойствам и применению от жидких и твердых смазочных материалов. В отсутствие нагрузок смазки ведут себя подобно твердым телам. Однако уже при весьма малых нагрузках, превышающих предел прочности смазки, структурный каркас разрушается, смазка начинает деформироваться (течь) и приобретает вязкотекучее подвижное состояние. Важной особенностью является обратимость процесса разрушения структурного каркаса. При снятии нагрузки течение смазки прекращается, и она

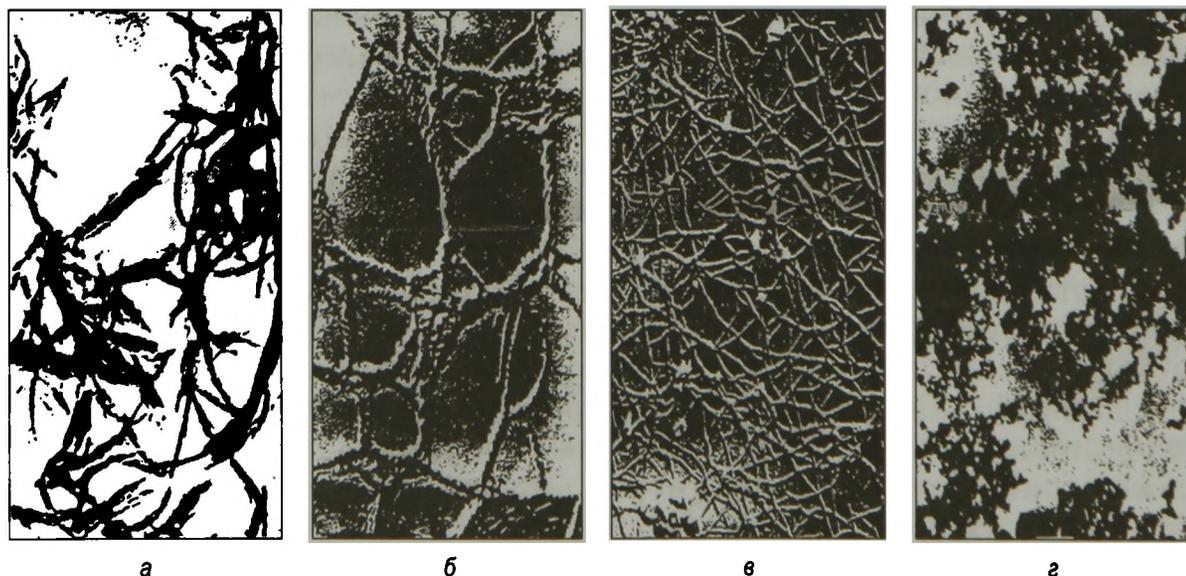


Рис. 2.4. Структура смазки (электронномикрофотографии):

а — Li-смазки (ЦИАТИМ-201); б — Ca-смазки (Солидол С); в — Ca-смазки (Униол 1); з — Si-смазки (Силикол)

вновь приобретает свойства твердого тела. Легкость переходов смазок из пластичного в вязкотекучее состояние и обратно (тиксотропные превращения) является одним из их достоинств и обеспечивает преимущества применения пластичных смазок перед жидкими и твердыми смазочными материалами.

Одним из важных условий мицелло- и структурообразования дисперсной фазы смазок является температура. Коллоидно-химические процессы в производстве смазок протекают при непрерывно изменяющейся температуре и полностью не заканчиваются даже по завершении их приготовления, т. е. при охлаждении до 30–40 °С. Поэтому необходимо осуществлять «дозревание» смазок, которое происходит в течение 1–2 дней при покое и комнатной температуре. Однако для многих смазок равновесное состояние не достигается, о чем свидетельствует изменение их свойств во времени — самопроизвольное отделение дисперсионной среды, резкое упрочнение или разжижение под воздействием температуры, механических нагрузок, атмосферной влаги и кислорода.

В определенных пределах прочность структурного каркаса регулируют, не только используя технологические приемы (изменяя состав, температурный режим расплава мыльных и углеводородных смазок, гомогенизацией и др.), но и вводя поверхностно-активные вещества (ПАВ). На прочность структурного каркаса мыльных смазок существенно влияет щелочь (NaOH). Зависимость прочности структурного каркаса смазок от содержания ПАВ и щелочи носит экстремальный характер.

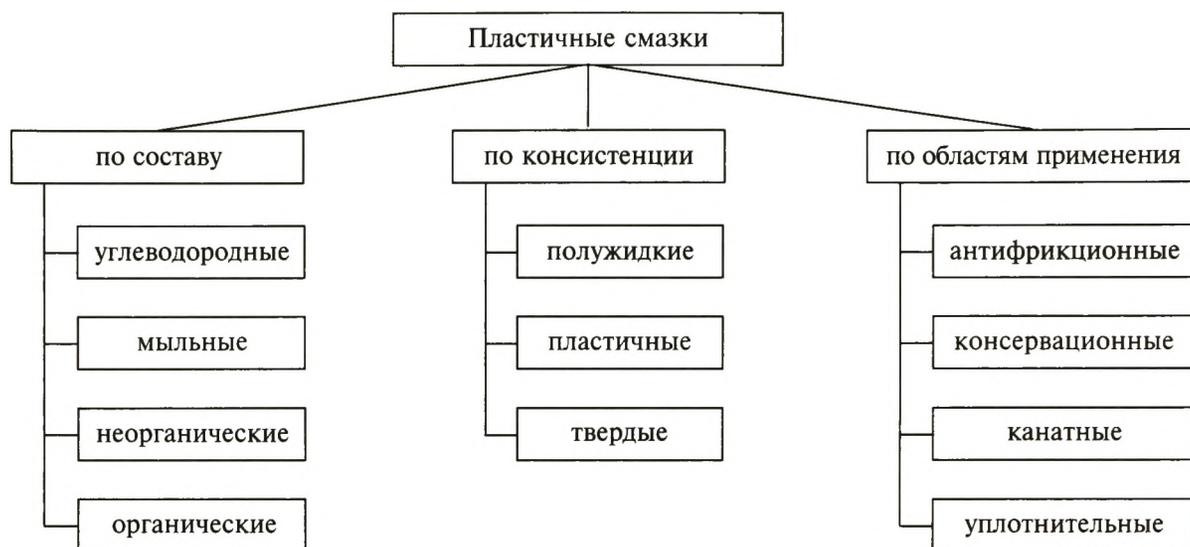
В качестве *наполнителей* [1–15, реже 20 % (мас.) и более] используют твердые высокодисперсные (размер частиц до 10 мкм) вещества — графит, технический углерод (сажа), дисульфид молибдена, бентонитовые глины, алюмосиликаты, порошки свинца, меди, цинка и других металлов. Наполнители обладают слабым загущающим действием, практически не растворимы в дисперсионной среде, образуют самостоятельную фазу в смазках.

Присадки [0,0001–5 % (мас.)] — обычно органические соединения, растворимые в дисперсионной среде. Оказывают существенное влияние на формирование структуры и реологические свойства смазок. Основные присадки: антиокислительные (амины, амиды, ароматические соединения, производные фенолов, тиокарбаматы, дитиофосфаты и др.), антикоррозионные (амины, амиды, имиды, соли нафтенных и сульфоновых кислот и др.), противоизносные (соединения серы, хлора, фосфора, кальция, свинца, сурьмы молибдена и др.), вязкостные (полиизобутилены и др.) и т. д. Эффективно также использование в смазках композиций присадок и наполнителей.

Таким образом, на формирование структурных элементов и каркаса смазки в целом значительно влияют тип и концентрация загустителя, состав и свойства дисперсионной среды, содержание ПАВ и количество присадок. Качество получаемых смазок во многом зависит от их структуры, эффективно регулировать которую можно, изменяя технологический режим.

2.3.4.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Смазки классифицируют по составу, по консистенции и по областям применения (см. схему):



За рубежом широко используют классификацию смазок по пенетрации:

Класс по NLGI	000	00	0	1	2
Пенетрация (при 25 °С) · 10 ⁻¹ , мм	445–475	400–430	355–385	310–340	265–295
Класс по NLGI	3	4	5	6	7
Пенетрация (при 25 °С) · 10 ⁻¹ , мм	220–250	175–205	130–160	85–115	< 75

По составу смазки разделяют на четыре группы:

I. *Углеводородные смазки*, для получения которых в качестве загустителей используют высокоплавкие углеводороды (петролатум, церезин, парафин, озокерит, различные природные и синтетические воски).

II. *Мыльные смазки*, для получения которых в качестве загустителя применяют соли высших карбоновых кислот (мыла). В зависимости от катиона мыла их разделяют на литиевые, натриевые, калиевые, кальциевые, бариевые, алюминиевые, цинковые и др. В зависимости от аниона мыла смазки одного и того же катиона разделяют на обычные и комплексные. Комплексные смазки работоспособны в более широком интервале температур, чем обычные. Среди комплексных смазок наиболее распространены кальциевые, литиевые, бариевые, алюминиевые и натриевые. Кальциевые смазки, в свою очередь, разделяют на безводные, гидратированные и комплексные. В отдельную группу выделяют смазки на смешанных мылах, в которых в качестве загустителя используют смесь мыл (литиево-кальциевые, натриево-кальциевые и др.; первым указан катион мыла, доля которого в загустителе большая).

Мыльные смазки в зависимости от применяемого для их получения жирового сырья называют условно синтетическими (анион мыла — радикал синтетических жирных кислот) или жировыми (анион мыла — радикал природных жирных кислот), например синтетические или жировые солидолы.

III. *Неорганические смазки*, для получения которых в качестве загустителя используют термостабильные с хорошо развитой удельной поверхностью высокодисперсные неорганические вещества. К ним относят силикагелевые, бентонитовые, графитовые, асбестовые и другие смазки.

IV. *Органические смазки*, для получения которых используют термостабильные, высокодисперсные органические вещества. К ним относят полимерные, пигментные, полимочевинные, сажевые и др.

Ниже приведены свойства некоторых смазок на различных загустителях:

Смазки	Температура каплепадения, °С	На нефтяных маслах			На полиэтилсилоксанах		
		Максимальная температура применения, °С	Гидролитическая устойчивость	Противоизносные и противозадирные свойства	Максимальная температура применения, °С	Гидролитическая устойчивость	Противоизносные и противозадирные свойства
<i>Углеводородные смазки</i>							
Высокоплавкие	50–70	50–65	Высокая	Хорошие	50–65	Высокая	Удовлетворительные
<i>Мыльные смазки</i>							
Натриевые	130–160	100–110	Плохая	Удовлетворительные	110–115	Плохая	Низкие
Комплексные литиевые	>250	150–160	—	Высокие	160–170	Хорошая	Удовлетворительные
Комплексные кальциевые	>230	140–150	Удовлетворительная*	Высокие	160–170	Удовлетворительная*	Хорошие
Комплексные алюминиевые	>250	150–160	Высокая	Высокие	160–170	Высокая	Хорошие
<i>Неорганические смазки</i>							
Силикагелевые	Отсутствие	130–170	Хорошая	Удовлетворительные	160–170	Хорошая	Плохие
Бентонитовые	Отсутствие	120–150	Хорошая	Удовлетворительные	130–150	Хорошая	Плохие
<i>Органические смазки</i>							
Сажевые	Отсутствие	160–200	Высокая	Высокие	300–350**	Высокая	Хорошие
Полимерные (фторсодержащие углеводороды)	Отсутствие	80–150	Удовлетворительная	Высокие	140–160 160–250***	Удовлетворительная	Хорошие
Пигментные	Отсутствие	160–200	Хорошая	Высокие	250–300**	Хорошая	Хорошие
Полимочевинные	Отсутствие	150–200	Хорошая	Хорошие	200–230**	Хорошая	Удовлетворительные

* Поглощают воду и уплотняются.

** На полиметилфенилсилоксанах.

*** На перфторэфирах.

По области применения смазки делят на четыре группы: *антифрикционные* — для снижения трения и износа деталей машин и механизмов; *консервационные* — для защиты металлических изделий от коррозии; *уплотнительные* — для герметизации трущихся поверхностей, зазоров и щелей; *канатные* — для предотвращения износа и коррозии стальных канатов.

Большая часть смазок относится (как по ассортименту, так и по объему производства) к первым двум группам (табл. 2.16).

Таблица 2.16. Классификация пластичных смазок по областям применения

Подгруппа	Область применения (название присадки)
<i>Антифрикционные</i>	
Общего назначения для обычных температур	Узлы трения, работающие при температуре до 70 °С (Солидол С и Ж)
Общего назначения для повышенных температур	Узлы трения, работающие при температуре до 110 °С (Литин-2, Литол-24)
Многоцелевые	Узлы трения, работающие при температуре от –30 до 130 °С в условиях повышенной влажности среды; в достаточно мощных механизмах обеспечивают работоспособность узлов при температуре –40 °С (Литол-24, Фиол-1; -2, Таврол-2 и др.)
Термостойкие	Узлы трения, работающие при температуре свыше 150 °С (Униолы, Маспол, Алюмол и др.)
Низкотемпературные	Узлы трения, работающие при температуре ниже –40 °С (ГОИ-54П, Лита и др.)
Противозадирные и противоизносные	Подшипники качения при контактных напряжениях 250 кПа, подшипники скольжения при удельных нагрузках более 15 кПа, содержат противозадирные и противоизносные присадки или твердые добавки (Криогель, ВНИИНП-283)
Химически стойкие	Узлы трения, имеющие контакт с агрессивными средствами (ВНИИНП-282; -283; -280)
Приборные	Узлы трения приборов и точных механизмов (ВНИИНП-228; -260; Протон)
Редукторные (трансмиссионные)	Зубчатые и винтовые передачи всех видов (Трансол-РОМ; -200; Редуктолы и др.)
Прирабочные пасты	Сопряжение поверхности с целью облегчения сборки, предотвращения задиров и ускорения приработки
Узкоспециализированные	Узлы трения, смазки для которых должны удовлетворять дополнительным трениям, не предусмотренным в вышеперечисленных подгруппах (прокачиваемость, эмульгируемость, искрогашение и т. д.) (ЛДС-1; -3; СВЭМ и др.)
Автомобильные	Игольчатые подшипники карданных шарниров и других узлов автомобилей (Литин-2, Фиол-2У, АМ-карданная и др.)
Железнодорожные	Подшипники железнодорожных вагонов (ЖД, ЖРО, ЖР и др.)
Морские	Подшипники, работающие в контакте с морской водой (МС-70, МЗ и др.)
Авиационные	Подшипники систем управления самолетов (Эра, Атланта, НК-50 и др.)
Индустриальные	Узлы трения и подшипники металлургического оборудования (Униол-2М/2, Прессол-М, Термолита и др.)
Брикетные	Узлы и поверхности скольжения с устройством для использования смазок в виде брикетов
<i>Консервационные</i>	
	Металлические изделия и механизмы всех видов, за исключением стальных канатов и изделий, требующих использования консервационных масел для твердых покрытий (АК, ПВК и др.)

Подгруппа	Область применения (название присадки)
	<i>Канатные</i>
	Стальные канаты и тросы, органические сердечники стальных канатов (Ваерол, Канатол и др.)
	<i>Уплотнительные</i>
Арматурные	Запорная арматура и сальниковые устройства (для газовых кранов, Кранол и др.)
Резьбовые	Резьбовые соединения (Р-113;-402; Плитол и др.)
Вакуумные	Подвижные и разъемные соединения и уплотнения вакуумных систем (Вакуумная, замазка вакуумная и др.)

Антифрикционные смазки. В основном используют мыльные загустители. В России до сих пор в наибольших количествах выпускаются гидратированные кальциевые смазки — *солидолы*. Модификатором их структуры является вода [2–3 % (мас.)]. Солидолы применяют для смазки узлов трения автомобилей, тракторов и многих других машин и механизмов. Они нерастворимы в воде, обладают высокой коллоидной стабильностью, однако надежно могут быть использованы в интервале не выше 70 °С и не ниже минус 30 °С. Помимо солидолов выпускают несколько других гидратированных кальциевых смазок — графитную, ЦИАТИМ-208 и др.

Резко отличаются по эксплуатационным свойствам от солидолов комплексные *кальциевые смазки*, загустителями которых являются комплексные мыла высоко- и низкомолекулярных жирных кислот. Основным преимуществом комплексных кальциевых смазок перед обычными мыльными является высокая термостойкость (температура каплепадения выше 200 °С в отличие от 70–80 °С для солидолов), позволяющая их использовать при температурах до 150 °С. Хорошие противоизносные и противозадирные характеристики смазок позволяют применять их в тяжелонагруженных узлах трения: зубчатых передачах, различных подшипниках и т. п. Комплексные кальциевые смазки имеют хорошие противокоррозионные и защитные свойства. Их недостаток — склонность к упрочнению при хранении и эксплуатации. К кальциевым смазкам относят различные униолы, например Униол 2М/1.

Второе место по объему производства после гидратированных кальциевых занимают *натриевые и натриево-кальциевые смазки*. Распространенными натриевыми смазками являются консталины, которые в отличие от солидолов работоспособны при температурах до 110–115 °С, однако они растворимы в воде и легко смываются с металлических поверхностей. Консталины в основном готовят на природных жирах — жировые консталины УТ-1, УТ-2 (УТ — универсальные тугоплавкие). В натриевых смазках, как правило, велико содержание загустителя, и при низких температурах они обладают посредственной работоспособностью (ниже минус 20 °С их применять не рекомендуется). Натриево-кальциевые смазки относятся к группе смазок на смешанных мылах. Среди смазок этого типа наиболее широко применяется смазка 1-13, изготавливаемая загущением смеси нефтяных масел натриево-кальциевым мылом

касторового масла (модификатор структуры — вода). Смазку 1-13 и ее вариант 1-ЛЗ, содержащую 0,5 % (мас.) дифениламина, применяют для смазывания роликовых и шариковых подшипников различных машин и механизмов. Поскольку основная часть смешанного загустителя в этих смазках — натриевые мыла, то по свойствам они весьма похожи на констатины.

Литиевые смазки (Li-смазки) начали готовить значительно позже, чем кальциевые и натриевые, однако уже сейчас во многих случаях они заменяют смазки других типов. Расширение применения этих смазок объясняется высокой работоспособностью смазок в широком интервале температур, нагрузок и скоростей, а также стабильностью свойств во времени. Отличительной особенностью Li-смазок является сравнительно небольшое содержание загустителя (8–11 % мас.), что при использовании низкозастывающих масел позволяет обеспечивать работоспособность смазок до минус 50–минус 60 °С. К недостаткам литиевых смазок (на стеарате лития) следует отнести низкую механическую стабильность и ограниченный верхний температурный предел применения (не выше 120 °С). За рубежом объем производства смазок этого типа превышает 60 %.

К литиевым смазкам относят Литол-24 и ее производные, смазки серии Фиол-1; -2, БНЗ-3 и др. Они работоспособны в узлах трения при высоких нагрузках, в широком интервале температур и скоростей.

Алюминиевые смазки выпускают в малых количествах, их ассортимент невелик. Алюминиевую смазку Алюмол используют в механизмах, работающих в морской воде или соприкасающихся с ней. В качестве загустителя используют алюминиевые мыла олеиновой и стеариновой кислот и vapor. Алюминиевую ротационную смазку применяют для смазывания подшипников ротационных машин. Ее готовят загущением авиационных масел стеаратом алюминия (14 %).

К смазкам *на смешанных мыльно-углеводородных загустителях* относится МС-70 (алюминиево-бариевое мыло и церезин), используемая в качестве защитно-антифрикционного материала в условиях постоянного контакта с морской и речной водой. Имеются также смазки на бариевых обычных (уплотнительная МГС) и комплексных мылах (ШРБ-4), на цинковых — бензиноупорная БУ. В состав ряда смазок входят свинцовые мыла и др.

Смазки на неорганических загустителях — это силикагелевые и бентонитовые смазки. Они обладают хорошими высокотемпературными свойствами и химической стабильностью. Их недостаток — низкая защитная способность. По внешнему виду, механическим и физико-химическим свойствам смазки на неорганических загустителях близки к мыльным. На осажденном гидрофобизированном силикагеле готовят смазки БНЗ-4, -5 и др. Они предназначены в основном для высокоскоростных подшипников качения, работающих при жестких режимах трения. Эти смазки дорогие и выпускаются в ограниченных количествах. На гидрофобизированном пирогеином силикагеле (аэросиле) производят смазки сиол, графитол, силикол, аэрол, лимол и др. Смазки, в которых в качестве загустителей использованы бентонитовые глины, — это некоторые смазки серии ВНИИ НП (ВНИИ НП-290 и др.).

Применяют также немывльные смазки *на органических загустителях* — пигментах (фталоцианин меди, индантрен, изовиолантрон). Эти смазки работают при температурах выше 200 °С. Они отличаются высокой химической, механической и термической стабильностью, водостойкостью. На пигментных загустителях приготовлены смазки ВНИИ НП-235, ВНИИ НП-246 и др. За рубежом применяют уреатные смазки, получаемые при загущении масел алкил-, ацил- и арилпроизводными мочевины.

Консервационные смазки по ассортименту значительно уступают антифрикционным смазкам (производится 10–15 % от общего объема выпускаемых смазок).

Наиболее распространены углеводородные смазки, объем производства которых самый значительный (технический вазелин и др.).

Смазка ПВК представляет собой сплав петролатума ПК (60–70 %), церезина марки 75 (4 %) и присадки МНИ-7 (1 %). Ее применяют для консервации наружных и внутренних поверхностей деталей и узлов при длительном хранении. Высокие эксплуатационные характеристики позволяют применять смазку ПВК для защиты металлических изделий от коррозии в течение 10 лет.

Смазку ГОИ-54п готовят загущением масла МВП (23 %) церезином марки 75 или 80 с добавкой 1 % присадки МНИ-7. Используют ее для защиты металлических изделий от коррозии, а также в машинах и приборах, работающих на открытом воздухе. При низких температурах смазка работоспособна до минус 50 °С. К углеводородным консервационным смазкам относятся также вазелин технический волокнистый ВТВ-1, смазки (Зимол, Лита и др.). Промежуточное положение между консервационными и антифрикционными смазочными материалами занимают **канатные смазки** (39у, торсиол-35 и 55, НМЗ-3 и др.). Они предназначены для защиты стальных канатов и тросов от коррозии во время эксплуатации и хранения, а также для уменьшения трения между отдельными прядями канатов, снижения их износа, состоят из смеси остаточных нефтяных масел, церезина, воска и петролатума.

Уплотнительные смазки предназначены для обеспечения надежной герметизации, уплотнения зазоров, щелей в различном оборудовании. По областям применения их можно разделить на три группы: для запорной арматуры (арматурные смазки), для резьбовых соединений (резьбовые смазки) и вакуумные. По составу и свойствам уплотнительные смазки весьма специфичны, что не позволяет, как правило, заменять их смазками других типов. Наряду с герметизацией уплотнительные смазки существенно уменьшают трение и износ сопряженных деталей, снижают усилия сдвига и крутящий момент, защищают контактные поверхности от коррозии, и в результате значительно повышаются надежность и долговечность оборудования.

В качестве уплотнительных смазок используют преимущественно смазки на мыльных и неорганических загустителях. В большинстве из них содержатся наполнители (графит, дисульфид молибдена, порошки мягких металлов), которые значительно увеличивают герметизирующую способность смазки, препятствуют ее выдавливанию из рабочих узлов, повышают термостойкость и снижают коэффициент трения.

Кроме того, выпускаются железнодорожные, приборные, промышленные, технологические и другие смазки. Они входят в рассмотренные группы смазок по типу загустителя, хотя и существенно отличаются от них по назначению и по условиям применения.

В целом в России выпускается около 200 наименований смазок, из которых наиболее распространены антифрикционные — солидолы С и Ж, констаин, литолы; консервационные — ПВК, АК; уплотнительные — Р-113, 402, Кранол, лиол, резол, резьболы и др.

Иностранные компании выпускают широкий ассортимент пластичных смазок.

Компания *BP* производит пластичные смазки *Energrease*. В качестве загустителя используют в основном литиевое мыло. Смазки работают в диапазоне минус 30–140 °С. Основа смазки — высокоочищенное минеральное или синтетическое масло. Эта серия смазок применяется во многих областях в зависимости от требований: *L2* — в автомобильной технике, *LS-ER* — для подшипников скольжения и качения, *ZS* — для грузовых автомобилей, автобусов и т. д.

Большое количество различных пластичных смазок производит компания *Shell*. Это смазки серии *Alvania*, *AeroShell Grease*, *Retinax* и др., которые превосходят российские смазки и выпускаются как их аналоги.

Компания *Mobil* производит комплексные литиевые смазки серии *Mobilith* для подшипников качения.

Компания *Fortum* продает пластичные литиевые смазки под своей маркой *Neste Grease*.

2.3.4.3. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

2.3.4.3.1. ОБЪЕМНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ (РЕОЛОГИЧЕСКИЕ) СВОЙСТВА

Объемно-механические свойства смазок описываются несколькими способами, в том числе реологической кривой зависимости скорости (точнее, градиента скорости) деформации от напряжения сдвига τ (рис. 2.5).

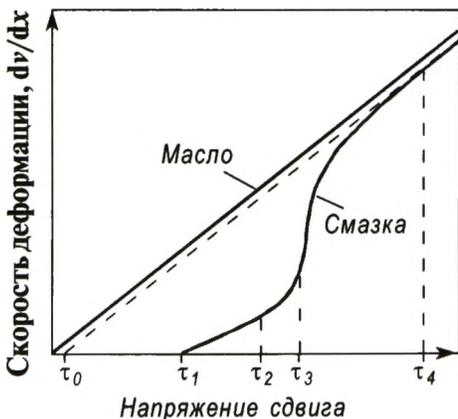


Рис. 2.5. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для масел и пластичных смазок

При напряжениях сдвига выше предела упругости структурного каркаса смазки испытывают очень медленно протекающие необратимые деформации течения (ползучесть). Однако поскольку деформации происходят в самом каркасе, то смазка сохраняет целостность. Поскольку на участке кривой τ_1 – τ_2 все разрушенные связи практически мгновенно восстанавливаются, то скорость деформации смазок пропорциональна напряжению сдвига.

При напряжении сдвига τ_2 достигается предел прочности структурного каркаса и начинается его хрупкая деформация. При этом смазка должна бы перестать существовать как единое тело, но благодаря

тиксотропным свойствам разрушенные связи восстанавливаются. В точке кривой, соответствующей напряжению сдвига τ_3 , восстанавливаются не все разрушенные связи и наступает резкое возрастание скорости деформации. При напряжениях сдвига $> \tau_4$ скорость деформации возрастает настолько, что практически восстанавливается структура, отдельные дисперсные частицы загустителя полностью ориентируются в направлении движения потока. Таким образом, в процессе течения смазки происходит непрерывное разрушение и восстановление структурного каркаса.

Полное изучение объемно-механических свойств включает в себя оценку упругих свойств, ползучести и течения смазок. Однако поскольку в условиях эксплуатации смазки подвергаются действию нагрузок, значительно превышающих их предел упругости, в качестве основных реологических характеристик смазок приняты: предел прочности при сдвиге или предельное напряжение сдвига τ и эффективная вязкость η .

Прочностные свойства смазок определяются пределом прочности смазок при сдвиге, то есть минимальной нагрузкой (напряжение), при приложении которой происходит необратимая деформация (сдвиг) смазки. Абсолютная величина и температурная зависимость предела прочности во многом определяют стартовые характеристики узлов трения, способность смазки поступать к рабочим узлам и удерживаться на трущихся поверхностях. Благодаря пределу прочности смазки не стекают с наклонных и вертикальных поверхностей, не вытекают из открытых негерметизированных узлов трения.

Повышение температуры в большинстве случаев вызывает уменьшение предела прочности смазок. Температура, при которой предел прочности приближается к нулю, свидетельствует о переходе смазки из пластичного состояния в жидкое и характеризует верхний температурный предел работоспособности смазок. Все факторы, от которых зависят формирование структуры смазок (тип и концентрация загустителя, химический состав и свойства дисперсионной среды, состав и концентрация поверхностно-активных веществ и, наконец, технологические особенности приготовления смазок), влияют на их прочность.

Для определения предела прочности смазок предложены методы, основанные на осевом сдвиге коаксиальных цилиндров, вырывании из смазки шурупа или пластины, сдвиге смазки в ребристом капилляре и т. п. Для большинства смазок предел прочности при температуре 20 °С составляет 100–1000 Па.

Вязкостные свойства смазок. Большое значение при применении смазок имеют вязкостные свойства, определяющие возможность заправки и прокачиваемость смазок, стартовые характеристики и сопротивление вращению при установившихся режимах работы узлов трения.

Вязкость смазок в отличие от масел зависит не только от температуры, но и от градиента скорости сдвига (или деформации), с увеличением которого она уменьшается. Изменения вязкости смазок со скоростью деформации выражаются вязкостно-скоростной характеристикой (ВСХ) и определяются отношением вязкостей смазки при постоянной температуре и двух различных градиентах скорости деформации (10 и 100 с⁻¹).

С повышением температуры вязкость смазок уменьшается. При минимальных температурах вязкость смазок не должна превышать 2000 Па·с (при 10 с⁻¹). О влиянии температуры на вязкость смазок судят по вязкостно-температурной характеристике (ВТХ), т. е. по зависимости вязкости смазки от температуры при постоянном градиенте скорости. Для смазок кривая, характеризующая их вязкостно-температурные свойства, более полого, чем для масел.

На вязкость смазок наряду с вязкостью дисперсионной среды влияют: природа и концентрация загустителя (с увеличением концентрации и степени дисперсности загустителя вязкость смазки повышается), технология приготовления смазок и другие факторы, определяющие размер и форму частиц загустителя. Для определения вязкости смазок используют капиллярные (АКВ-2, АКВ-4) и ротационные (ПВР-1) вискозиметры.

2.3.4.3.2. СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Важной характеристикой смазок как коллоидных гетерогенных систем является стабильность их структуры и свойств во времени. Различают химическую и физическую стабильность. Химическая стабильность определяется устойчивостью смазок к воздействию химических реагентов, окисляемостью под воздействием кислорода воздуха и длительностью термообработки. Под физической стабильностью понимают устойчивость смазок к действию нагрузок, невысоких и кратковременных температур и других физических факторов. К физической стабильности относят механическую, коллоидную, термическую стабильность и испаряемость.

Механическая стабильность. Тиксотропные превращения. Особенностью пластичных смазок является изменение их реологических характеристик при механическом разрушении и в процессе последующего «отдыха». При работе смазок в узлах трения предел прочности и вязкость их уменьшаются, при прекращении механического воздействия, как правило, эти показатели возрастают. Под тиксотропными свойствами смазок понимают их способность изменять объемно-механические свойства под воздействием нагрузки и после ее снятия. Этими свойствами обладают смазки, способные после разрушения восстанавливать реологические свойства.

Показано, что в смазках может наблюдаться прочностная и вязкостная тиксотропия.* Различия между ними заключаются в разрушении и восстановлении или структурного каркаса (прочностная), или агрегатов частиц (вязкостная — медленное изменение вязкости при деформировании системы). Сильно разупрочняющиеся при механическом воздействии смазки не удерживаются в узлах трения и вытекают из них при сравнительно небольших нагрузках. Нежелательно и чрезмерное уплотнение смазки при отдыхе, затрудняющее поступление смазочного материала к трущимся поверхностям и нормальную работу механизма.

* Под тиксотропией понимают способность некоторых дисперсных систем разжижаться при интенсивных механических воздействиях (перемешивание, встряхивание) и отвердевать (терять текучесть) при пребывании в покое.

При механическом воздействии прочность смазок вначале резко понижается, далее устанавливается равновесие между разрушенными и восстановленными связями. Конечная прочность разрушенной структуры зависит от интенсивности механического воздействия и состава смазки. Увеличение концентрации и уменьшение размеров частиц (до определенных пределов) способствуют улучшению механической стабильности смазок.

Оценка механической стабильности основана на разрушении смазок в стандартных условиях и определении изменения их объемно-механических свойств в процессе разрушения и непосредственно после его окончания.

Коллоидная стабильность смазок характеризует их способность в минимальной степени выделять масло при хранении и эксплуатации. Выделение масла может происходить самопроизвольно (под действием собственного веса смазки), а также ускоряться или замедляться под влиянием температуры и давления. Коллоидная стабильность смазок зависит от совершенства структурного каркаса, определяемого размерами, формой и прочностью связей составляющих его частиц. Значительное влияние на коллоидную стабильность оказывают вязкость дисперсионной среды (чем выше вязкость масла, тем труднее оно вытекает из объема смазки), свободные щелочи или кислоты, способ приготовления и режим охлаждения смазок. Выделение масла из смазки не должно превышать 30 % (мас.).

Многие промышленные смазки, получаемые на основе маловязких масел или с небольшим количеством загустителя, недостаточно коллоидно-стабильны. Чтобы выделение масла из таких смазок было минимальным, их расфасовывают в сравнительно небольшую тару, что исключает или уменьшает отпрессовываемость масла под действием собственного веса. Для ускорения отделения масла при оценке коллоидной стабильности смазок используют воздействие нагрузок (давления), центробежных сил, нагревания и другие факторы.

Термическая стабильность определяется способностью смазок сохранить свои свойства и прежде всего не упрочняться (или не разупрочняться) при кратковременном нагреве. Смазки, приготовленные на мылах синтетических жирных кислот, а также некоторые комплексные смазки подвержены при повышенных температурах термоупрочнению вплоть до потери пластичности. Низкой термической стабильностью обладают натриевые, натриево-кальциевые и в меньшей степени — кальциевые смазки. Термоупрочнение затрудняет поступление смазок к узлу трения, ухудшает их адгезионные свойства. Для оценки термоупрочнения определяют пределы прочности смазок до и после выдерживания их при повышенных температурах.

Испаряемость пластичных смазок характеризует стабильность состава смазок при хранении и эксплуатации. Поскольку некоторые смазки работают при высоких температурах, в условиях глубокого вакуума и заменяют их редко (или вообще не заменяют), то при испарении дисперсионной среды они высыхают, на их поверхности образуются корки и трещины, что нарушает цельность смазочной пленки и снижает защитную способность смазок. Потеря масла в результате испарения приводит

к повышению концентрации загустителя, предела прочности смазок, ухудшению их низкотемпературных свойств. Скорость испарения масла зависит от состава смазок, условий их хранения и эксплуатации. Чем тоньше слой смазки и больше его поверхность, тем больше испарение масла. Оно зависит прежде всего от фракционного состава масла и в меньшей степени — от типа и концентрации загустителя.

Для количественной оценки испаряемости смазок используют методы, основанные на определении потери массы образца смазки, выдерживаемой в стандартных условиях в течение определенного времени при постоянной температуре.

Химическая стабильность. В большинстве случаев под химической стабильностью понимают устойчивость смазок к окислению кислородом воздуха, хотя в широком смысле — это отсутствие изменения свойств смазок при воздействии на них химических реагентов (кислот, щелочей, кислорода и т. п.).

Окисление смазок приводит, как правило, к разупрочнению, ухудшению коллоидной стабильности, смазочной, защитной способности и других свойств (рис. 2.6). Стабильность к окислению важна для смазок, заправляемых в узлы трения с периодичностью 1–2 раза в течение 10–15 лет, работающих при высоких температурах, в тонких слоях и в контакте с цветными металлами. Медь, бронза, олово, свинец и некоторые другие металлы и сплавы ускоряют окисление смазок.



Рис. 2.6. Изменение свойств смазки при окислении:

1 — предел прочности и температура каплепадения; 2 — кислотное число

Оценка химической стабильности основана на ускоренном окислении смазок под действием повышенных температур и давлений (кислорода), а также в присутствии катализаторов. Показателями окисления являются изменение кислотного числа, количество, скорость и индукционный период поглощения кислорода, изменения структуры и свойств смазок. Существует несколько способов повышения устойчивости смазок к окислению: тщательный подбор масляной основы, выбор типа и концентрации загустителя, варьирование технологии производства. Наиболее перспективный способ — введение в смазки антиокислительных присадок (амино- и фенолсодержащих соединений, дитиокарбаматов, фосфор- и сераорганических продуктов).

Воздействие на смазочные материалы излучений высоких энергий (γ -лучей, α - и β -частиц, свободных электронов) также приводит к глубоким химическим изменениям их состава и свойств. Эти изменения зависят от исходного состава смазочного материала и дозы облучения. Суммарная доза от $5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^8$ рад вызывает существенные изменения свойств смазок. Большие дозы излучения ($> 7 \cdot 10^8$ рад) разрушают волокна загустителя и разжижают смазки.

2.3.4.3.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМАЗОК

Пенетрация — это эмпирический широко применяемый показатель при нормировании качества смазок. Под пенетрацией понимают глубину погружения конуса (стандартного веса, в течение 5 с) в смазку при 25 °С. Например, если смазка имеет пенетрацию 260, то, значит, конус погрузился в нее на 26 мм. Чем мягче смазка, тем глубже в нее погружается конус и тем выше пенетрация. Смазки с различными реологическими свойствами могут иметь одинаковую пенетрацию, что приводит к неверным представлениям об эксплуатационных свойствах смазок. Пенетрация как быстро определяемый показатель в производственных условиях позволяет судить лишь об идентичности рецептуры и соблюдении технологии изготовления смазки.

Температура каплепадения — это минимальная температура, при которой падает первая капля смазки, нагреваемой в определенных условиях. Температура каплепадения является эмпирическим показателем, зависящим от условий определения. Она условно характеризует температуру плавления загустителя смазки, однако не позволяет правильно судить о ее высокотемпературных свойствах. Так, температура каплепадения литиевых смазок обычно 180–200 °С, а верхний температурный предел их работоспособности не превышает 120–130 °С.

В табл. 2.17 приведены реологические и физико-химические свойства некоторых пластичных смазок.

Таблица 2.17. Реологические и физико-химические свойства некоторых пластичных смазок

Товарное наименование	Температура каплепадения, °С	Пенетрация при 25 °С, × 10 ⁻¹	Предел прочности при 20 °С, Па	Вязкость при 0 °С и 10 с ⁻¹ , Па · с, не более	Коллоидная стабильность, %, не более
<i>Антифрикционные смазки</i>					
Солидол С	85–105	260–310	300–700	200	5
Солидол Ж	75–87	230–290	300–600	250	13
Литол-24	≥ 185	220–250	500–1000	280	12
Фиол-2М	≥ 180	265–295	≥ 300	250	15
Алюмол	≥ 230	220–250	500–1000	280	12
Таврол-2	≥ 170	230–280	≥ 450	280	15
Униол 2М/1	≥ 200	280–320	200–500	160	10
Маспол	≥ 220	240–280	300–800	400	10
БНЗ-5	≥ 230	400–430	—	100	—
Лита	≥ 170	240–265	550–750	1000 (–30 °С)	20
Зимол	≥ 190	240–290	300–1000	2000 (–50 °С)	20
Криогель	—	320–355	260–350	120	9
№ 8	≥ 140	220–250	500–750	250	14
АМ карданная	≥ 115	220–270	500–700	300	15
Литол-459/5	≥ 195	180–190	≥ 1900	580	6
Фиол-2У	≥ 180	255–295	≥ 300	170	12
Литин-2	≥ 190	265–295	—	—	10
ЖР	≥ 95	270–350	≥ 620	270	3
ЖД	≥ 100	35–70	—	—	—
МС-70	≥ 80	220–260	400–800	120	10
Эра	≥ 180	310–370	200–400	115	35

Товарное наименование	Температура каплепадения, °С	Пенетрация при 25 °С, × 10 ⁻¹	Предел прочности при 20 °С, Па	Вязкость при 0 °С и 10 с ⁻¹ , Па · с, не более	Коллоидная стабильность, %, не более
Униол-2М/2	≥ 205	330–380	≥ 410	110	12
Термолита	Не плавится	290–350	—	—	15
Прессол	≥ 180	300–340	≥ 100	100	25
ЛДС-3М	≥ 185	240–290	≥ 180 (80 °С)	—	18
<i>Консервационные (защитные) смазки</i>					
Пушечная (ПВК)	≥ 60	—	1000–2500	1500	4
АК	≥ 60	—	≥ 470	525	3
ПН	≥ 60	25–55	—	—	1,7
<i>Канатные смазки и пропиточные составы</i>					
Канатная 39у	65–75	—	—	2000	—
Торсиол-35Б	65–80	350–360	—	800	3
Торсиол-55	60–80	350	—	200	—
Канатол	60–75	—	—	—	—
<i>Уплотнительно-резьбовые составы</i>					
Р-113	≥ 125	270–330	≥ 450	230	8
Р-402	≥ 130	270–330	≥ 60	75	8
Вакуумная	≥ 50	220–250	≥ 1000	1000	—
Для газовых кранов	≥ 60	35–70	≥ 1000	—	3
Арматол-238	≥ 160	300–360	≥ 150	150	15
Кранол	≥ 60	35–70	—	—	—
Резьбол ОМ-2	—	330–390	≥ 50 (80 °С)	—	8

2.3.4.4. ПРИСАДКИ К СМАЗКАМ

Присадки в смазках промышленного производства стали использовать в 60-е годы XX столетия. Добавки вводят в смазки, как правило, на завершающей стадии приготовления, что обеспечивает минимальное воздействие на структурообразование смазки на начальном уровне. Ограниченный характер применения добавок в смазках до середины 60-х годов XX века связан, по-видимому, с невысоким уровнем требований к качеству смазок, отсутствием научных основ производства смазок с присадками. Известно, что многие функциональные присадки, являясь сильными ПАВ, могут приводить к значительному разупрочняющему действию и ряду других нежелательных явлений в смазках.

В качестве присадок к смазкам используются, как правило, те же продукты, что и в маслах. Это поверхностно-активные вещества различной природы и строения, всегда растворимые в дисперсионной среде (в отличие от наполнителей). Для большинства присадок характерна экстремальная зависимость реологических свойств смазок от вводимой концентрации. Для высокополярных присадок (диэлектрическая проницаемость свыше 5,0) с увеличением концентрации [более 1,5–2,0 % (мас.)] происходит почти полное разупрочнение смазок. Химический состав дисперсионной среды в значительной степени влияет на действие присадок. Присадки в зависимости от строения их молекул могут воздействовать на все уровни структурообразования смазок. Вхождение молекул

присадок (или их ассоциатов) в структуру волокон смазок нежелательно из-за влияния на реологические свойства и ослабления функционального действия. Для высокополярных присадок характерно участие их и на более ранних уровнях структурообразования, что отражается на более сильном воздействии на структуру и свойства смазок.

Для каждого вида присадок существует оптимальный интервал концентраций, в котором наблюдается максимальное проявление их функционального действия. К присадкам для смазок в отличие от масел предъявляются более жесткие концентрационные ограничения из-за усиления разупрочняющего действия первых с ростом концентрации. В зависимости от типа смазки и состава дисперсионной среды меняется их «присадкостойкость» и простым увеличением концентрации присадки добиться необходимого улучшения качества смазок в большинстве случаев не представляется возможным. Действие присадок на формирование структуры смазки определяется их составом. Присадки влияют на все уровни структурообразования, и при минимальной концентрации [0,01–0,2 % (мас.)] они сильно воздействуют на мицеллы и волокна, их размеры и форму. Менее значительно влияние присадок на энергию связи мыльных частиц. Важно и то, что при постоянстве концентрации загустителя введением некоторых присадок (прежде всего, ПАВ с линейным строением молекул) можно в 2–3 раза повысить прочность структуры смазки. Это имеет большое практическое значение.

Присадки не только улучшают отдельные свойства смазок, но нередко придают им совершенно новые, которые не могут быть обеспечены другими путями. Однако присадки могут как улучшать, так и ухудшать отдельные свойства смазок. Это обусловило необходимость поиска путей, устраняющих или ослабляющих такой нежелательный побочный эффект применения присадок.

Наиболее эффективным оказалось совместное применение присадок с наполнителями. При этом обеспечивается большая гибкость в регулировании мицеллярно-дисперсной структуры смазок, значительно улучшаются многие эксплуатационные свойства и расширяется диапазон применения смазок, содержащих композицию добавок. Совместное применение присадок и наполнителей позволяет использовать более активные присадки, поскольку наполнители за счет высокоразвитой поверхности ослабляют, а иногда полностью предотвращают отрицательное действие присадок на структуру и реологические свойства. Это важная и своеобразная регулирующая функция наполнителей.

Использование присадок как таковых и в композиции с наполнителями (определяется составом смазок и присадок) выдвигает ряд новых технологических задач, к которым относятся:

на какой стадии приготовления смазки, в каком виде и в какой последовательности целесообразно вводить добавки;

допустимая максимальная температура нагрева и продолжительность выдержки системы с добавками;

установление оптимального режима охлаждения и гомогенизации смазок.

Таким образом, использование присадок и наполнителей в смазках (маслах) является перспективным направлением улучшения их эксплуатационных свойств. Эффективность их действия зависит от рецептурно-технологических факторов приготовления и условий применения смазок. Очевидно, что при эмпирическом подборе присадок не могут быть полностью исчерпаны возможности улучшения свойств смазок при помощи введения добавок.

2.3.5. СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА (СОТС)

Основное назначение СОТС — уменьшить температуру, силовые параметры обработки металлов и износ режущего инструмента, штампов и валков, обеспечить качество обработанной поверхности. Объемы потребления СОТС в мире составляют около 2,5 млн т/год.

Основными функциями СОТС являются: смазывание поверхностей трения и отвод от них теплоты, облегчение процессов резания или пластической деформации металла, удаление с поверхностей стружки, металлических опилок и других механических примесей.

Применение СОТС позволяет снизить силы, прикладываемые инструментом для металлообработки, или усилия деформации металла, а также потребляемую мощность, повысить режимы обработки, увеличить срок службы дорогостоящего инструмента, сократить время на его замену и переналадку станков, улучшить качество изделий, временно защитить изделия от коррозии и, наконец, улучшить условия труда.

СОТС применяют в следующих процессах металлообработки: механическая и электроэрозионная обработка металла, твердая формовка металла, волочение, холодная и горячая прокатка металла.

Применение СОТС в процессах металлообработки зависит от вида процесса, режима обработки, материала заготовки и инструмента и других факторов.

Режимы обработки обычно включают способ подачи СОТС, скорость и глубину резания, материал и конструкцию инструмента, температуру и давление на поверхность обрабатываемого материала. Важное значение имеет вид обрабатываемого материала (например, для алюминия, сталей и титановых сплавов используют СОТС с совершенно разными свойствами) и форма готового изделия.

В зависимости от условий применения к СОТС предъявляются следующие общие требования:

- обеспечение высоких показателей стойкости режущих инструментов, производительности и качества обработки деталей;

- обладание высокими антикоррозионными, антипенными, моющими, биоцидными свойствами, стабильностью при хранении и применении, инертностью по отношению к неметаллическим материалам (лакам, краскам, пластмассам, резинам и др.);

- обеспечение низкой токсичности, хорошей пожаробезопасности и испаряемости, возможности регенерации и утилизации отработанных СОТС.

Большой вклад в разработку теории и механизма действия СОТС внесли П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Ф. П. Боуден, Д. А. Тейбор, М. И. Клушин, В. Н. Латышев и др.

Особый интерес представляет непосредственное воздействие СОТС на поверхность металлов, облегчающее в той или иной степени их обработку.

Так, в процессах механической обработки с изменением формы и массы СОТС облегчают разрыв химических связей в обрабатываемом металле либо диспергируют его поверхность. Обычно эти явления связывают с эффектом адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации любых твердых материалов в присутствии ПАВ по сравнению с их прочностью на воздухе, открытым П. А. Ребиндером в 1928 г. и названным «эффектом Ребиндера». Механизм этого явления объясняют уменьшением энергии частиц поверхностного слоя вследствие адсорбции, хемосорбции или химических реакций ПАВ на поверхности и последующим уменьшением энергии их взаимосвязи с частицами нижележащих слоев. Следует отметить расклинивающее действие ПАВ, приводящее к «охрупчиванию» металла и его разрушению при меньших затратах энергии и способствующее зарождению и расширению микротрещин в металле. Предполагается, что большую роль в разупрочнении и диспергировании поверхностного слоя металла играют химические и электрохимические процессы, протекающие на поверхности между ионами СОТС и оксидной пленкой.

В процессах металлообработки, в которых металл изменяет форму без изменения массы, особое значение приобретает способность СОТС облегчать и локализовать пластическую деформацию металла. Адсорбция и хемосорбция ПАВ на поверхности металла способствует не только образованию дефектов кристаллической решетки, обычно называемых дислокациями, но и передвижению дислокаций на поверхность металла. Считается, что именно в результате передвижения дислокаций снижаются прочность и пластичность металла и облегчается его деформация. Непрочный и пластифицированный металлический слой при определенных условиях может проявлять свойства смазочного материала и тем самым повышать качество обрабатываемой поверхности, снижать усилия резания, а также налипание и образование наростов на инструменте. В качестве пластифицирующих ПАВ используются как органические (кислоты, эфиры, спирты, амины), так и неорганические (сульфиды, хлориды, расплавы металлов) вещества.

2.3.5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СОТС

Ниже дана физико-химическая классификация смазочно-охлаждающих технологических средств для обработки металлов и соответствующие основные классификационные обозначения:

Газообразные СОТС	Г
Инертные (азот, аргон, гелий)	Г1
Активные (воздух, O ₂ , CO ₂)	Г2

Жидкие СОТС

Водосмешиваемые	В
образующие в воде эмульсии	Э
грубые дисперсии	Э1
микроэмульсии	Э2
Дающие прозрачные растворы	Р
на основе органических веществ	Р1
неорганических веществ	Р2
смеси органических и неорганических веществ	Р3
Масляные	М
I группы вязкости: $v_{50} = 1-9 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($v_{40} = 2-12 \text{ мм}^2/\text{с}$), группы вязкости по ISO — 2, 3, 5, 7, 10	М1
II группы вязкости: $v_{50} = 10-20 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($v_{40} = 13-20 \text{ мм}^2/\text{с}$), группы вязкости по ISO — 15, 22	М2
III группы вязкости: $v_{50} > 20 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($v_{40} > 30 \text{ мм}^2/\text{с}$) группы вязкости по ISO — 32, 46, 68, 100	М3
Быстроиспаряющиеся	И
Расплавы	Рс
металлов	Рс1
солей	Рс2
других веществ	Рс3
Твердые СОТС	
Неорганические (неметаллы)	Т1
Мягкие металлы	Т2
Органические	Т3
Смешанные	Т4
Другие	Т5
Пластичные СОТС на загустителях	П
углеводородных	П1
мыльных	П2
смешанных	П3
других	П4

Основные классификационные обозначения дополняют индексами, которые указывают отсутствие или присутствие присадок, усиливающих смазочные свойства СОТС, уровень легирования присадками, растворимость присадок в маслах или воде, класс по химической природе и активность по отношению к меди:

О	Отсутствие присадки
П	Присутствие присадки
ПМ	Маслорастворимые присадки
ПМА «Д»	Маслорастворимые присадки, активные по отношению к меди
ПВ	Водорастворимые присадки
ПМВ	Масловодорастворимые присадки
ПН	Масловодонерастворимые присадки (добавки, наполнители)

Степень легирования присадками, усиливающими смазочные свойства СОТС (содержание присадок):

1 — до 5 % (мас.)	невысокая;
2 — 5–10 % (мас.)	умеренная;
3 — 5–10 % (мас.)	высокая;
4 — более 30 % (мас.)	очень высокая.

Класс присадок по химической природе:

- а — животные жиры, растительные масла, синтетические сложные эфиры, органические кислоты;
- б — галогеносодержащие;
- в — серосодержащие;
- г — фосфорсодержащие;
- д — азотсодержащие;
- е — содержащие другие активные элементы;
- ж — комплексные металлоорганические соединения;
- з — растворимые в маслах или воде полимеры;
- и — органические наполнители;
- к — неорганические наполнители;
- л — другие химические соединения.

Примеры классификационного обозначения СОТС:

Э1. ПМ2абв — концентрат водосмешиваемого СОТС, образующий в воде грубые дисперсии, активного по отношению к меди, с 5–10 % (мас.), маслорастворимых, жировых добавок и галогено- и серосодержащих присадок.

Данная классификация универсальна и применима для всех видов СОТС независимо от их назначения и агрегатного состояния. Ее можно использовать как для характеристики существующих товарных СОТС, так и при создании новых смазочных материалов для обработки металлов (резание, прокатка, штамповка, волочение).

Существует также международный стандарт ISO 6743/7, в котором пластинчатые смазки помещены в класс L и группу M (металлообработка).

Классификация ISO 6743/7 предполагает существование 78 видов промышленных СОТС только для обработки металлов. Однако ни один товарный ассортимент какой-либо фирмы или страны не содержит все возможные виды СОТС.

Система классификационной индексации обеспечивает информационную совместимость разрабатываемых смазочно-охлаждающих технологических средств, применима при решении вопросов снабжения, создания новых СОТС и их стандартизации.

2.3.5.2. СОСТАВ И СВОЙСТВА СОТС

Обычно СОТС характеризуются смазывающим, охлаждающим, моющим, и диспергирующим и некоторыми другими действиями.

Считается, что благодаря своему *смазывающему действию* СОТС снижают силы трения задира, изнашивания, схватывания, заедания, сваривания, нагревания и повреждения поверхностей инструмента и заготовки. Между контактирующими металлическими поверхностями образуется граничная смазка.

В то же время большая часть мощности, затрачиваемой на металлообработку, превращается в теплоту, при этом поверхность металла и стружка разогреваются до 350–800 °С. Именно поэтому долгое время существовала точка зрения, что износ инструмента снижается в основном за счет охлаждения при высоких скоростях резания. Однако в настоящее время установлено, что и трибологические характеристики оказывают большое

влияние на металлообработку, причем не только при малых, но в некоторых случаях — и при очень высоких скоростях (например, в процессе высокоскоростного шлифования).

Смазывающие свойства масел и масляных СОТС, как правило, существенно выше, чем водоэмульсионных, в то время как наиболее высокое охлаждающее действие оказывает вода, которая ранее применялась при механической обработке металлов в чистом виде, а в настоящее время используется в составе водоэмульсионных СОТС. Применение таких СОТС позволяет эффективно снижать температуру металлической заготовки, инструмента и стружки.

Охлаждающее действие СОТС основано на законах теплообмена: часть теплоты передается от нагретых до высоких температур обрабатываемой поверхности, инструмента и стружки СОТС вследствие конвективного обмена (в основном) и, в меньшей мере, излучения, испарения или протекания химических реакций.

На теплообмен наиболее сильно влияют вязкость, теплопроводность, теплоемкость, плотность и смачиваемость СОТС, разность температур охлаждаемой поверхности и потока жидкости, а также применение таких технологических приемов подачи жидкости, как ее распыление, подача под давлением или через внутренние каналы в инструменте.

Высокие требования предъявляются к *моющему действию СОТС*, так как оно позволяет очищать поверхности, удалять стружку и шлам, предотвращать лако- и нагарообразование, наличие шлама и наростов на инструменте. В то же время диспергирующее действие СОТС облегчает разрыв связей при внедрении инструмента, снижает энергию разрушения поверхности и способствует размягчению обрабатываемого материала.

Механизм моющего действия включает несколько стадий:

вначале происходит смачивание загрязненных поверхностей, стружки, металлических опилок и грязи;

одновременно молекулы СОТС взаимодействуют с этими же поверхностями с образованием на них двойного электрического слоя или сольватной оболочки;

твердые частицы шлама, окруженные оболочками, удерживаются в объеме СОТС, не слипаются между собой, не налипают на механические поверхности и уносятся потоком жидкости;

далее образуются устойчивые суспензии шлама.

СОТС не должны вызывать коррозии станков, инструмента и обрабатываемых деталей в процессе обработки. Желательно, чтобы СОТС характеризовались высоким *защитным действием* в тонкой пленке, то есть позволяли сохранять на некоторое время обработанную поверхность без дополнительной консервации.

Устойчивость СОТС к воздействию микроорганизмов (сульфатовосстанавливающих бактерий, грибов, плесени и др.) является обязательным условием их применения без частого добавления бактерицидных добавок на всех стадиях жизненного цикла СОТС — при их хранении, транспортировании.

Весьма важно, чтобы СОТС не оказывали вредного влияния на окружающую среду (например, чтобы отработанные СОТС были

биоразлагаемыми). В связи с этим желательно ограничивать применение ряда экологически опасных веществ с плохой биоразлагаемостью: синтетических СОТС, хлор- или серохлорсодержащих присадок, нитрита натрия. Отработанные СОТС должны легко утилизироваться и регенерироваться.

СОТС не должны оказывать вредного воздействия на резинотехнические детали станка, лаки и краски, совмещаться с используемыми в оборудовании маслами и пластичными смазками.

СОТС не должны образовывать большого количества устойчивой пены. Особенно сложно соблюдать это требование при применении водоэмульсионных СОТС с использованием эмульгаторов, которые представляют собой ПАВ, поэтому для этих видов СОТС применяют специальные антипенные присадки.

Наконец, применение СОТС должно быть технологически несложным, легко контролироваться, не требовать существенных дополнительных затрат.

Наибольшее распространение получили масляные и водосмешиваемые СОТС.

Масляные СОТС изготавливают на основе нефтяных, синтетических, растительных масел, а также их смесей. Растительные масла обычно применяют не в чистом виде, а в виде продуктов их переработки, например продуктов реакции этерификации с получением сложных эфиров или реакции окисления и гидрирования с получением жирных кислот. В последнее время расширяется и применение сложных эфиров, полученных из нефтяных и синтетических масел. Сложные эфиры характеризуются высоким индексом вязкости и термоокислительной стабильностью, хорошими экологическими свойствами, в частности биоразлагаемостью.

Простейшие масляные СОТС — это индустриальные масла без присадок, которые в настоящее время применяются в меньших объемах, чем в прежние годы. При производстве СОТС, к которым предъявляются повышенные требования, применяют противоизносные, противозадирные, антифрикционные, противопенные, антикоррозионные, противотуманные, антиокислительные, моющие и другие присадки. Ранее в составе СОТС широко применяли хлорсодержащие присадки, однако в связи с их агрессивностью в отношении коррозии и экологической опасностью они запрещены в ряде стран, а их применение в мире значительно снижается.

Одним из важных требований к химическому составу базовых масел для производства СОТС является низкое содержание ароматических углеводородов. Они способствуют образованию лаков и нагаров, характеризуются пониженной величиной термоокислительной стабильности и индекса вязкости, плохо совмещаются с материалами, из которых изготовлены станки и инструменты, токсичны, образуют канцерогенные продукты при высоких температурах металлообработки. Наиболее желательными считаются базовые масла, полученные селективной очисткой из парафинистых нефтей или продукты гидрокаталитических процессов. Некоторые авторы подразделяют масляные СОТС на сероактивные и сероинертные.

Вязкость большинства жидких СОТС при 50 °С составляет от 2 до 50 мм²/с.

В высокотемпературных процессах металлообработки обычно применяют масляные СОТС на основе маловязких высокоочищенных масел и узких нефтяных фракций с высокой температурой вспышки. Основной функцией этих СОТС являются охлаждение и теплосъем с поверхности обрабатываемой поверхности и инструмента.

Масла с самой низкой вязкостью применяются при электроискровой обработке и при хонинговании. Более вязкие масла применяются в основном в трудных процессах при низких скоростях резания, например при развертке и фрезеровании, где требуются хорошие смазывающие, демпфирующие и адгезионные свойства. В то же время СОТС с высокой вязкостью характеризуются малой испаряемостью.

Масляные СОТС имеют ряд преимуществ по сравнению с водосмешиваемыми:

а) обеспечивают больший срок службы дорогостоящего инструмента и более качественную обработку поверхности;

б) упрощают техническое обслуживание масла.

Основные недостатки масляных СОТС по сравнению с водосмешиваемыми — это их пониженные охлаждающие свойства, пожаро- и взрывоопасность в случаях образования масляного тумана и паров, замазывание деталей, большие потери за счет уноса со стружкой вследствие более высокой вязкости.

В последнее время в мире складывается тенденция к применению маловязких масел, которые не вызывают слипания и замазывания заготовок, обладают лучшим охлаждающим, моющим, диспергирующим действием, а их применение позволяет снижать затраты за счет простоты подачи масла в зону обработки. В табл. 2.18 и 2.19 приведены некоторые марки масляных СОТС, области их применения и физико-химические свойства.

Таблица 2.18. Некоторые масляные СОТС и области их применения

Марка СОТС	Область применения
В-3, марка 25	Нарезание резьбы, сверление, развертывание, неглубокая вытяжка углеродистых и легированных сталей, цветных металлов и сплавов
ЛЗ-СОЖ-15	Нарезание резьбы, сверление, развертывание, зенкерование легированных сталей и алюминиевых сплавов
Лубрисол М-92	Лезвийная обработка сталей и чугунов
МР-3В	Сверление, растачивание, резьбо- и зубошлифование углеродистых, легированных, конструкционных, коррозионно-стойких, жаропрочных сталей и сплавов
МР-10М	Высокоскоростное шлифование профилей режущих инструментов (сверл, метчиков, разверток, фрез) из быстрорежущих сталей, профильное шлифование легированных конструкционных сталей
Ольвит МОР-У	Точение, сверление, резьбо- и зубообработка, развертывание чугунов, сталей, алюминия, металлокерамики
Росойл-167	Чистовая вырубка стальных изделий из листа толщиной более 4 мм
РС-1	Лезвийная обработка, в том числе на станках-автоматах, углеродистых и легированных сталей
СТАЛ-3	Высокоскоростная холодная прокатка лент из алюминиевых сплавов

Марка СОТС	Область применения
СТП-13В	Вырубка заготовок из стального листа толщиной до 14 мм, холодная высадка сталей; фрезерование, нарезание резьбы
ТС-Лемна	Чистовая вырубка, глубокая вытяжка, калибровка, прошивка, а также резбонарезание сталей
Укринол-205	Прокатка тонких лент из алюминия и его сплавов
Эмбол-4у	Холодная объемная штамповка и глубокая вытяжка легированных сталей

Таблица 2.19. Физико-химические характеристики некоторых масляных СОТС

Марка СОТС	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	Температура вспышки в открытом тигле, °С	Корродирующее действие по отношению к металлам		Содержание, % (мас.)		Число омыления, мг КОН/г
				серый чугун	сталь 40 или 45	серы	хлора	
В-3, марка 25	960	20–30	≥ 180	+	+	—	9	—
ЛЗ-СОЖ-15	≤ 950	17–25	≥ 160	—	—	1,5–2,5	1,5–2,5	15–30
Лубрисол М-92	≤ 940	20–30	—	+	+	—	—	—
МР-3В	800–915	10–15	≥ 150	+	+	≥ 1,5	—	≥ 30
МР-10М	850–910	12–22	≥ 190	+	+	—	—	≥ 28
Ольвит МОР-У	920–950	20–38	≥ 160	+	+	0,3–1,5	—	—
Росойл-167	800–1100	≤ 50	20–40	—	—	—	8–10	—
РС-1	830–930	17–28	≥ 175	+	+	0,7–1,7	1,0–2,9	—
СПТ-13В	1070–1120	110–120	—	+	+	—	36	—
СТАЛ-3	≤ 809	≤ 3 (20 °С)	≥ 80	—	+	—	—	—
ТС-Лемна	850–990	90–120	≥ 200	+	+	≥ 2,8	—	60
Укринол-205	800–850	≤ 5,5 (20 °С)	≥ 90	+	+	—	—	4–7
Эмбол-4у	≤ 930	250–281	—	+	+	—	—	30–50

Водосмешиваемые СОТС поставляют потребителю в виде концентратов и затем разбавляют водой до заданной концентрации [обычно от 1 до 15 % (мас.)] и применяют в виде растворов, эмульсий и микроэмульсий. Основу их составляют минеральные, синтетические (ПАОМ, алкилбензолы, сложные эфиры) и растительные масла с минимальным содержанием ароматических углеводов.

Как правило, в состав водосмешиваемых СОТС входят эмульгаторы (детергенты) — активные ПАВ, которые являются очищающими, смачивающими, диспергирующими и разделяющими агентами. Снижая поверхностное натяжение, ПАВы стабилизируют поверхность и, как следствие, размер капелек масла. Механизм действия эмульгатора сводится к ориентированию гидрофильной части его молекул на поверхности капельки масла в сторону водной фазы и образованию гидратного слоя. Образующийся заряд одинаковой полярности приводит к взаимному отталкиванию пары капелек. В результате образуется стабильная эмульсия типа «масло в воде». С целью увеличения растворимости масла в воде иногда применяют спирты и гликоли.

Водосмешиваемые СОТС имеют несомненные преимущества при их применении в высокотемпературных процессах, так как характеризуются

высокой охлаждающей способностью и пожаробезопасностью, кроме того, их применение весьма экономично. К недостаткам водосмешиваемых СОТС относится пониженная смазывающая способность, что делает невозможным их применение в особо трудных процессах металлообработки. Следует также отметить плохую устойчивость к действию микроорганизмов и трудности утилизации отработанных растворов.

По составу водосмешиваемые СОТС делятся на эмульсионные, синтетические и полусинтетические.

Эмульсионные СОТС часто называют эмульсолами, они выпускаются в виде масляных концентратов. В их состав входят базовые средневязкие минеральные масла (до 85 %), эмульгаторы (соли карбоновых или сульфокислот), стабилизаторы (вода, спирт), ингибиторы коррозии, различные присадки (противоизносные, противозадирные, антикоррозионные, антипенные, бактерицидные). Водосмешиваемые продукты этих концентратов — типичные эмульсии минерального масла молочно-белого, бежевого, иногда голубого или опалового цвета. В основном используются для грубых механических операций.

Синтетические СОТС — продукты на основе полигликолей или других полимеров, содержащие ПАВ, ингибиторы коррозии, различные присадки, электролиты, воду. Они не содержат минеральных масел, однако, как правило, обладают более высокими смазывающими свойствами. Содержание ПАВ в них несколько ниже, чем у водосмешиваемых СОТС, поэтому их моющие свойства хуже. Полиалкиленгликоли — это линейные полимеры окиси этилена и окиси пропилена со спиртами, гликолями, аминами, кислотами. Они обладают высокой смазывающей способностью, химической и физической стабильностью, устойчивостью в воде повышенной жесткости. Для усиления антикоррозионных свойств в них вводят водорастворимые ингибиторы коррозии: алканоламины, бораты, нитриты и др.

Применение этих продуктов ограничено вследствие их способности к образованию липких остатков в результате старения и взаимодействия с солями жесткой воды, красителями и абразивами. При попадании индустриальных масел эмульсия быстро расслаивается. Содержание воды в концентратах синтетических СОТС может достигать 50 % (мас.) и выше. Для производства концентрата СОТС применяется питьевая или деминерализованная вода. При растворении в воде они дают прозрачные или полупрозрачные растворы.

Применяются главным образом для шлифования.

Полусинтетические СОТС — продукты на основе смеси синтетического и минерального масла (до 40 % мас.), содержащие ПАВ, ингибиторы коррозии, функциональные присадки, различные добавки. Содержание воды может составлять от незначительных количеств до 50 % (мас.). При растворении в воде дают прозрачные или полупрозрачные микроэмульсии (размер капель 0,05 мкм). Механизм действия полусинтетических СОТС основан на явлении солюбилизации.

В табл. 2.20 и 2.21 приведены некоторые водосмешиваемые СОТС, области их применения и физико-химические свойства.

Таблица 2.20. Некоторые водосмешиваемые СОТС и области их применения

Марка СОТС	Область применения	Состав
Авитол-2	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей, сплавов меди и алюминия	Эмульсионное; 3–5%-ные водные эмульсии
Автокат	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей и алюминиевых сплавов	Полусинтетическое; 3–7%-ные водные эмульсии
Аквахон	Хонингование, шлифование чугунов и сталей, заточка режущего инструмента	Синтетическое; 1–3%-ные водные растворы
Барвинол-1	Волочение стальной латунированной проволоки	Эмульсионное; 2–10%-ные водные эмульсии
Велс-1	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей, сплавов алюминия	Полусинтетическое; 2–10%-ные водные эмульсии
Иванкол-1с	Лезвийная и абразивная обработка чугунов, сталей	Синтетическое; 3–5%-ные водные растворы
Камикс	Хонингование, шлифование чугунов и сталей	Синтетическое, 3–3%-ные водные растворы
Купрол	Абразивная обработка чугунов, сталей	Синтетическое; 1–2%-ные водные эмульсии
Лубрисол Э-96	Обработка металлов резанием на индивидуальных станках	Эмульсионное; 3–5%-ные водные эмульсии
Пермол-6	Лезвийная и абразивная обработка труднообрабатываемых высоколегированных сталей, жаропрочных сплавов	Эмульсионное; 2–7%-ные водные эмульсии
Универсал-ТС	Холодная листовая прокатка сталей	Эмульсионное; 3–5%-ные водные растворы
ЭКС-А	Смазывание металлических форм в производстве железобетонных изделий	Эмульсионное; 10%-ная водная эмульсия
ЭМКО	Точение, сверление, резбонарезание, полирование (притирка) сталей	Полусинтетическое; 2–5%-ные водные эмульсии
Эра	Лезвийная и абразивная обработка черных и цветных металлов	Эмульсионное; 2–3%-ные водные эмульсии

Таблица 2.21. Физико-химические характеристики некоторых водосмешиваемых СОТС

Марка СОТС	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Содержание воды, % (мас.)	Значение рН	Корродирующее действие по отношению к металлам	
							черным	цветным
Авитол-2	1000–1100	≤ 50	≤ 20	≤ 28	—	9–10	+	+
Автокат	900–1100	40–75	—	—	≤ 25	9,2–9,7	+	—
Аквахон	1050–1150	≤ 25	≤ 34	—	—	8,5–10	+	—
Барвинол-1	—	40–130	≤ 20	≤ 70	≤ 15	7,5–9,5	+	+
Велс-1	1020	85	—	—	—	8,5–10	+	+
Иванкол-1с	1000–1100	≤ 300	—	—	—	≤ 10	+	—
Камикс	1000–1100	≤ 85	≤ 25	—	—	≤ 10	+	—
Купрол	1000–1100	≤ 50	—	—	—	8–10	+	+
Лубрисол Э-96	940	20–30	3	—	—	9–10	+	—
Пермол-6	800–1100	45	≤ 20	—	—	8–9,5	+	+
Универсал-ТС	850–950	≤ 65	—	—	—	8,0–9,5	+	—
ЭКС-А	850–900	—	8–10	—	≤ 2	—	+	—
Эра	1000	≤ 50	—	—	—	8–10	+	+

Быстроиспаряющиеся СОТС изготавливают на основе быстроиспаряющихся галогенпроизводных углеводородов. Охлаждение обрабатываемой поверхности и инструмента происходит вследствие испарения, при этом на поверхностях трения остаются тонкие смазывающие слои присадок.

2.3.6. ТВЕРДЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

В процессе производства смазочных материалов получают твердые нефтепродукты, которые находят широкое применение в промышленности. Это нефтяные парафины, резины и восковые композиции.

Парафины представляют собой продукты белого или желтого цвета, состоящие преимущественно из алканов нормального строения. По температуре плавления различают парафины жидкие ($< 27\text{ }^{\circ}\text{C}$) и твердые ($28\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$); твердые парафины делятся на мягкие ($28\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$), среднеплавкие ($45\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$) и твердые ($50\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$). Цепи жидких парафинов содержат от 9 до 24 атомов углерода, они на 90–99 % состоят из *n*-алканов и выкипают в пределах $180\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$. Твердые парафины — кристаллические продукты, содержащие от 20 до 40 атомов углерода в цепи. Помимо *n*-алканов (75–98 %) в твердых парафинах содержатся изоалканы, значительно меньше циклоалканов и еще меньше аренов с длинными боковыми цепями при средней молекулярной массе 350–420.

С повышением температуры плавления парафинов вязкость их увеличивается и при числе атомов углерода в молекуле 40 составляет около $8\text{ мм}^2/\text{с}$ при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плотность индивидуальных парафиновых углеводородов при температуре их плавления одинакова и колеблется от 777 до $782\text{ кг}/\text{м}^3$.

При переходе парафина из твердого состояния в жидкое и наоборот его объем изменяется — увеличивается или уменьшается на 11–15 % соответственно. Степень изменения объема зависит от плотности и молекулярной массы. Теплопроводность парафина ($t_{\text{пл}} = 50,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) в твердом состоянии равна $0,198\text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot ^{\circ}\text{C})$. В зависимости от области применения вырабатывают парафины с содержанием масла от 0,5 до 2,3 %. Содержание масла влияет на температуру плавления парафина. С его увеличением температура плавления снижается.

Очищенные парафины могут быть матовыми или прозрачными. Матовость обусловлена оптической анизотропностью кристаллов, а также трещинами между ними. Прозрачны обычно парафины узкого фракционного состава. При длительном хранении парафин становится более прозрачным, что объясняется происходящей в нем рекристаллизацией, сопровождающейся укрупнением кристаллов, в результате чего светорассеивание уменьшается. К эксплуатационным свойствам относятся твердость, механическая прочность, эластичность и др. Все они зависят от химического состава, вида связей между молекулами, их строения и плотности упаковки. Парафины при испытании в статических условиях имеют высокую механическую прочность, в то время как в динамических условиях они хрупки.

Промышленностью вырабатывается широкий ассортимент твердых нефтяных парафинов различного назначения: высокоплавкие парафины

с интервалом температуры плавления в 2 °С (от 50 до 58 °С) при содержании масла не более 0,8 % (мас.); неочищенные парафины с температурой плавления 45–52 °С и содержанием масла не более 2,2 % (мас.), отличающиеся высоким содержанием *n*-алканов; пищевые парафины, получаемые путем глубокого обезмасливания и гидроочистки, относятся к парафинам высокой степени очистки. В них не допускается содержание канцерогенных веществ, в частности 3,4-бензпирена. Парафины для пищевой промышленности имеют температуру плавления (50–54 °С) при содержании масла не более 0,5 % (мас.).

По степени очистки парафины по ГОСТ 23683 подразделяют на высокоочищенные (марки П и В) и очищенные (марки Т и С).

Парафин П-1 (пищевой) применяют при изготовлении тары и упаковочных материалов жесткой конструкции, клеев и расплавов в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

Парафин П-2 (пищевой) применяют для пропитки и покрытия гибкой упаковки пищевых продуктов, сохраняющей эластичность при пониженных температурах.

В₂–В₅ — высокоочищенные глубокообезмасленные парафины, применяемые в тех отраслях промышленности, где предъявляются особые требования к чистоте продукта.

Парафин Т-1 (технический) применяют для изготовления товаров бытовой химии, в том числе для изготовления осветительных свечей.

Парафин Т-2 применяют в химической и нефтехимической промышленности.

Парафин Т-3 применяют для пропитки технических сортов бумаги, картона и текстиля, покрытия деревянных и металлических изделий.

Парафин марки С — сырье для производства синтетических жирных кислот.

Требования к физико-химическим свойствам парафинов приведены в табл. 2.22.

Таблица 2.22. Физико-химические свойства твердых нефтяных парафинов

Показатель	П-1	П-2	В2	В3	В4	В5	Т-1	Т-2	Т-3	С
Внешний вид	Кристаллическая масса белого цвета									
Температура плавления, °С	> 54	> 52	52–54	54–56	56–58	56–62	52–58	52–56	50–56	45–52
Массовая доля масла, %, не более	0,45	0,80	0,45	0,45	0,45	0,45	1,80	2,30	3,00	2,20
Цвет, условные марки, не более	3	4	3	3	3	3	11	12	12	12
Пенетрация иглой при 25 °С, единицы, не более	—	—	16	14	13	12	—	—	—	—
Массовая доля воды, %, не более	О т с у т с т в и е								0,2	0,2
Массовая доля серы, %, не более	Отс.	Отс.	—	—	—	—	—	—	—	0,05

На некоторых заводах для розлива и упаковки парафинов используют автоматические линии непрерывного действия. Основными аппаратами ее являются: дозатор для розлива парафина; холодильная камера, температура в которой от 0 до 6 °С; ленточный транспортер и автомат для штабелирования плит парафина в картонные коробки.

Церезины представляют собой кристаллические продукты от желтого до коричневого цвета, в состав которых входят циклоалканы и арены с длинными алкильными цепями преимущественно изостроения, а также высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального и изостроения. Молекулярная масса церезинов составляет от 500 до 750. В отличие от парафинов церезины при равной молекулярной массе имеют более высокие температуру плавления, вязкость и плотность; они менее тверды и более пластичны, чем парафины. Температура каплепадения их колеблется от 57 до 85 °С.

Промышленностью вырабатывается широкий ассортимент нефтяных церезинов различного назначения. Характеристика церезинов некоторых марок приведена ниже:

Марка церезина	80	75	70	65
Температура каплепадения, °С, не ниже	80	75	70	65
Содержание механических примесей, % (мас.)	0,02	0,05	0,05	0,05
Глубина проникновения иглы (при 25 °С и 1Н), 0,1 мм, не более	16	18	25	30

Часто парафины и церезины в чистом виде не удовлетворяют требованиям потребителей по тем или иным свойствам. Необходимые качества обеспечиваются путем их смешения, при этом получают композиции для кондитерской и сыродельной промышленности.

Восковые композиции. Особое место среди продуктов, получаемых на базе твердых углеводородов, занимают микрокристаллические нефтяные воски, представляющие собой твердые кристаллические продукты, содержащие от 40 до 70 % (мас.) изо- и циклоалкановых углеводородов. Плотность нефтяных восков колеблется от 800 до 860 кг/м³, молекулярная масса их 420–680, температура плавления 50–67 °С. В отличие от церезинов содержание масла в восках значительно выше и достигает 1,8 % (мас.).

Восковые композиции получают: на базе отходов обезмасливания высокоплавкого парафина (воск ЗВ-1); при депарафинизации остаточных рафинатов (петролатумные воски Омск-1 и Омск-7); при карбамидной обработке петролатума (воск ЗВ-2); при обезмасливании петролатума (воски ЗВ-3 и ЗВФ).

Продукты, получаемые на базе твердых углеводородов нефти, все шире используют в различных отраслях народного хозяйства. Так, твердые парафины являются сырьем для производства жирных кислот и спиртов, α-олефинов, они применяются для парафинирования бумаги и картона, покрытия сыров и фруктов, в спичечном и свечном производстве, в парфюмерной промышленности и медицине.

Р а з д е л II

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как отмечалось в первом разделе настоящей книги, в состав смазочных материалов входят смазочные масла, пластичные смазки и смазочно-охлаждающие технические средства (СОТС). Рассмотрим технологии производства смазочных материалов.

Г л а в а 3

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ТОВАРНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Нефтяные товарные смазочные масла получают из остатков атмосферной перегонки нефти. Процесс производства любых нефтяных товарных смазочных масел состоит из четырех этапов:

- 1) получение масляных фракций и гудрона вакуумной перегонкой мазута;
- 2) очистка масляных фракций и гудрона — получение базовых масел;
- 3) приготовление присадок к маслам;
- 4) смешение (компаундирование) компонентов базовых масел и добавление присадок для получения товарных масел.

3.1. Получение масляных фракций и гудрона вакуумной перегонкой мазута

Процесс получения масляных фракций и гудрона вакуумной перегонкой мазута является головным процессом масляного производства и должен обеспечивать четкое фракционирование масляных фракций. Этот процесс подробно описан в части 1 учебного пособия «Технология переработки нефти. В 4-х частях».

Одним из основных требований, предъявляемых к исходным дистиллятам, является их узкий фракционный состав, а к гудрону — отсутствие фракций, выкипающих ниже 500 °С.

Технологической схемой заводов, перерабатывающих нефти, предусмотрено получение на вакуумной колонне установки АВТ трех дистиллятных и одной остаточной фракции:

маловязкий дистиллят с температурой кипения 300–400 °С, из которого получают трансформаторное, промышленное и другие маловязкие масла;

дистиллят средней вязкости с температурой кипения 350–420 °С, из которого получают масла промышленные, основной компонент турбинного масла и компонент зимних моторных масел;

вязкий дистиллят с температурой кипения 420–500 °С, из которого получают масла промышленные, турбинные, а также вязкий масляный компонент автомобильных и дизельных масел;

остаточный продукт (гудрон) с температурой кипения выше 500 °С, из которого получают авиационное масло и остаточный компонент для автомобильных и дизельных масел.

На практике не удается получить абсолютно четкого разделения фракций, то есть наблюдается наложение фракций: первая — 350–420 °С, вторая — 380–470 °С, третья — 430–520 °С, остаток — от 480 °С. Это ведет к ухудшению таких качеств масел, как испаряемость и температура вспышки.

На некоторых заводах ограничиваются получением двух дистиллятных фракций: 350–420 °С и 420–500 °С и одной остаточной. В последнее время интерес стал представлять IV вакуумный погон, из которого получают промышленное масло И-50А и экспортные базовые масла SN-500 и SN-650.

На российских заводах перегонка сернистого сырья в вакуумных колоннах проводится при остаточном давлении примерно 100 мм рт. ст. и температуре 405–410 °С на выходе из печи.

Перегонку высококипящих фракций сернистых нефтей для получения из них масел рекомендуется проводить при остаточном давлении не выше 70–80 мм рт. ст., что позволяет снизить температуру на входе в вакуумную колонну до 380 °С и исключает термическую деструкцию масляных фракций. Такой мягкий температурный режим перегонки обеспечивает получение масляных фракций лучшего качества и уменьшает возможность разложения сернистых соединений, что, в свою очередь, предотвращает коррозию перегонной аппаратуры.

При жестком температурном режиме перегонки сернистой нефти наблюдается превращение нейтральных сернистых соединений в агрессивные, вызывающие коррозию аппаратуры.

Важной задачей является совершенствование насадочных устройств вакуумных колонн. Современные насадки позволяют резко уменьшить перепады давления в колонне и повысить четкость фракционирования. Четкое фракционирование, в свою очередь, позволяет значительно повысить интенсивность процессов деасфальтизации и селективной очистки.

Наличие в гудроне низкокипящих фракций отрицательно сказывается на четкости процесса деасфальтизации пропаном (см. раздел, посвященный деасфальтизации).

Увеличение в гудроне фракций до 500 °С приводит к повышению коксуемости деасфальтизата, так как низкокипящие фракции лучше

растворяют смолы и способствуют их переходу в пропановый раствор деасфальтизата.

Повышения глубины деасфальтизации сырья, содержащего значительное количество фракций, выкипающих до 500 °С, без увеличения коксуемости, можно достигнуть увеличением кратности пропана, но последнее вызывает перегрузку регенерационной секции установки и увеличивает энергозатраты на регенерацию пропана. Поэтому гудрон, направляемый на деасфальтизацию, должен содержать не более 10 % фракций, выкипающих ниже 500 °С и иметь условную вязкость не менее 85–90 с при 80 °С (в вискозиметре с отверстием диаметром 5 мм).

В маловязком дистилляте (300–400 °С), поступающем на очистку фенолом, *N*-метилпирролидоном или фурфуролом, не должно содержаться большого количества фракций ниже 300 °С, так как при регенерации растворителя головные фракции этого дистиллята отгоняются с парами последнего. Наличие углеводов (масел) в циркулирующем растворителе понижает его избирательную способность и тем самым вызывает ухудшение процесса очистки. Освобождение циркулирующего растворителя от углеводов масла создает большие технологические затруднения.

Для достижения нужной глубины очистки и сохранения потенциального содержания в рафинате ценных компонентов необходимо правильно подобрать температурные условия экстракции и соотношение растворителя и сырья. Из-за широкого фракционного состава обрабатываемого продукта затрудняется подбор правильных условий очистки и понижается ее эффективность.

Еще более жесткие требования предъявляются к фракционному составу сырья, поступающего на депарафинизацию. На заводах, перерабатывающих сернистые нефти, процесс депарафинизации производится смесью селективных растворителей — метилэтилкетона (МЭК) и толуола. В зависимости от температуры кипения сырья и природы твердых углеводов условия депарафинизации изменяются. Чем ниже температура кипения сырья и меньше молекулярная масса его твердых компонентов, тем ниже должна быть температура конечного охлаждения депарафинируемого продукта и выше концентрация кетона в растворителе. Наоборот, при депарафинизации более высококипящих фракций нельзя применять растворитель, богатый кетонами, так как вследствие плохой растворимости в них вязких масел ухудшаются показатели процесса.

При депарафинизации сырья широкого фракционного состава выход депарафинированного масла с заданной температурой застывания уменьшается, содержание масла в гаче и продолжительность фильтрования повышаются. В результате снижаются производительность фильтровального отделения и мощность установки по сырью, увеличиваются эксплуатационные затраты на 1 т депарафинированного масла.

Широкий фракционный состав сырья отрицательно сказывается и на эксплуатационных свойствах товарных масел: при наличии тяжелых фракций резко ухудшаются их вязкостные свойства в области низких температур, в присутствии же большого количества низкокипящих погонцов понижается их температура вспышки и увеличивается испаряемость

в рабочих условиях. Последнее способствует изменению физических свойств масла в условиях эксплуатации: повышается вязкость, ухудшаются вязкостно-температурные свойства, а также увеличивается склонность масла к нагарообразованию. Все это вызывает необходимость частой смены масла в двигателе.

Присутствие в масляных фракциях нефти смолистых веществ приводит к понижению эффекта селективной очистки вследствие плохой растворимости продуктов осмоления в селективных растворителях. Этим объясняется ухудшение свойств рафината, полученного в результате очистки дистиллята, хранившегося некоторое время в обогреваемом резервуаре.

Смоли и асфальтены, находящиеся в исходной сырой нефти, под воздействием высокой температуры частично уплотняются в карбены, образуя кокс, а частично разлагаются с образованием непредельных углеводородов, низкомолекулярных смол и пр. Эти продукты перегоняются с дистиллятами и ухудшают их качество как сырья для масляного производства. Заводская практика показала, что гудроны сернистых нефтей, полученные в жестких температурных условиях, хуже поддаются деасфальтизации пропаном.

Таким образом, эффективность отдельных звеньев технологического процесса производства масел из сернистого сырья и возникающая коррозия аппаратуры во многом зависят от температурного режима перегонки.

Качество масел зависит от природы нефти. В России квалифицированным сырьем масляного производства являются нефти Урало-Поволжья, Западной и Восточной Сибири. Наиболее сернистые, смолистые и ароматизированные из них — туймазинская, ромашкинская и бавлинская нефти. Масляные фракции нефтей из месторождений Пермской, Куйбышевской, Саратовской, Волгоградской областей, Западной и Восточной Сибири преимущественно малосернисты и менее ароматизированы.

Потенциальное содержание масел в нефтях Волго-Уральского района невелико и колеблется в пределах 14–23 % на нефть. Большим потенциальным содержанием масел отличаются Усть-Балыкская (Западная Сибирь) и Марковская (Восточная Сибирь) нефти. Выход масел с ИВ = 85 из этих нефтей составляет 27–29 % на нефть, т. е. находится на уровне богатой маслами нефти. Но даже при относительно небольшом выходе масел нефти восточных районов характеризуются высоким качеством этих масел, что обусловлено строением входящих в их состав компонентов.

Масляные дистилляты и гудрон содержат в своем составе группы соединений и различных углеводородов, которые ухудшают смазочные свойства масляных фракций. К этим соединениям следует отнести: сернистые и азотистые соединения, смолы, асфальтены, порфирины, а также такие группы углеводородов, как твердые парафины и полициклические ароматические углеводороды. Поэтому после вакуумной перегонки приступают к очистке масляных дистиллятов и гудрона от вредных веществ. Рассмотрим второй этап производства товарных смазочных масел — очистку масляных фракций и гудрона.

3.2. Очистка масляных фракций — получение компонентов базовых масел

Очисткой масляных дистиллятов и гудрона от вредных примесей получают базовые масла. Существуют физические и физико-химические способы очистки.

На рис. 3.1 представлена классификация способов очистки масляных дистиллятов и гудрона от вредных примесей.

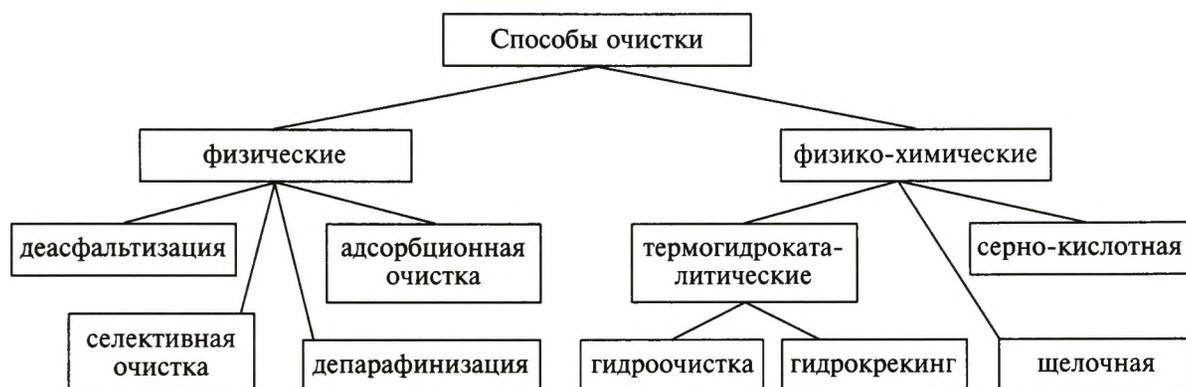


Рис. 3.1. Способы очистки масляных дистиллятов и гудрона от вредных примесей

В настоящее время термогидрокаталитические процессы (гидроочистка и гидрокрекинг) являются основными способами очистки масляных дистиллятов и гудрона от нежелательных соединений и способствуют получению базовых масел с высокими вязкостно-температурными свойствами.

В состав гидроочистки входит гидрирование, а в состав гидрокрекинга — легкий и глубокий гидрокрекинг, гидродепарафинизация и гидроизомеризация (см. «Технология переработки нефти», часть II).

Эти процессы в настоящее время могут заменить все существующие способы очистки.

В то же время еще не утратили своего значения деасфальтизация, селективная очистка и депарафинизация, на некоторых НПЗ еще применяют адсорбционную, кислотную и щелочную очистки.

3.2.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ГУДРОНА

В настоящее время в России большинство базовых масел получают путем очистки масляных дистиллятов и гудрона избирательными растворителями. Эти процессы (деасфальтизация, депарафинизация и селективная очистка) базируются на ряде физических процессов, основанных на различной растворимости компонентов сырья в применяемых растворителях. Для адсорбционной очистки масляных дистиллятов и гудрона используют твердые адсорбенты.

Для очистки и разделения нефтяного сырья широко используют процессы, основанные на растворимости компонентов сырья в различных

растворителях. Растворение вещества А в веществе В возможно лишь в том случае, когда межмолекулярные силы притяжения F_{AA} и F_{BB} , осуществляющие связь между частицами чистых веществ А и В, преодолеваются силами F_{AB} , которые появляются при растворении этих веществ. Если F_{AA} и F_{BB} значительно больше F_{AB} , то молекулярного распределения не происходит, т. е. данные вещества не растворимы друг в друге. Таким образом, для растворения одного вещества в другом необходимо достаточно сильное притяжение между молекулами растворяемого вещества и растворителя.

Межмолекулярное взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Различают две группы межмолекулярных сил. К первой группе относят неспецифические и ненасыщаемые силы, т. е. ориентационные, индукционные и дисперсионные; ко второй группе — направленные, специфические и насыщенные силы, т. е. силы, вызывающие образование водородных связей и перенос заряда. Это подробно описано в курсе коллоидной химии.

При растворении компонентов нефтяного сырья в растворителях могут в той или иной степени проявляться все составляющие сил межмолекулярного взаимодействия. С повышением температуры роль ориентационного взаимодействия и водородных связей снижается, роль дисперсионных сил возрастает.

По способности растворять углеводороды органические и некоторые неорганические растворители можно разделить на две группы. К первой группе относятся растворители, при обычной температуре смешивающиеся с жидкими компонентами сырья практически во всех отношениях; растворимость твердых компонентов в них подчиняется общей теории растворимости твердых веществ в жидких. Такими растворителями являются, например, неполярные соединения — низкомолекулярные жидкие и сжиженные углеводороды парафинового ряда, а также соединения с очень небольшим дипольным моментом — тетрахлоруглерод, этиловый эфир, хлороформ и т. д.

Растворители *второй группы* являются полярными органическими соединениями с высоким дипольным моментом: фенол, фурфурол, N-метилпирролидон, крезолы, алифатические кетоны, диэтиленгликоль и др. Растворимость компонентов нефтяного сырья в этих растворителях зависит от их соотношения и температуры, т. е. подчиняется закономерностям, проявляющимся при растворении веществ с ограниченной взаимной смешиваемостью. Растворители, проявляющие разную растворяющую способность по отношению к различным компонентам нефтяного сырья, называют *селективными (избирательными)* растворителями.

При смешении нефтяного сырья с растворителями второй группы и при обычной температуре в сырье растворяется небольшое количество растворителя. С увеличением кратности растворителя (увеличением объема растворителя по отношению к объему сырья) образуется двухфазная система: в одной фазе — нефтепродукт с небольшим количеством растворителя, в другой — растворитель с частью растворенных компонентов сырья. При дальнейшем увеличении кратности растворителя растворимость в нем компонентов сырья повышается, и при значительной кратности растворителя происходит полное смешение его с сырьем.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов исходного сырья, и, наконец, при достижении определенной температуры, называемой *критической температурой растворения* (КТР), и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, т. е. система становится однофазной. Кривая растворимости нефтяного сырья в полярных растворителях может быть различной в зависимости от характера сырья и растворителя. Типичная кривая растворимости для системы «нефтяное сырье—фурфурол» представлена на рис. 3.2; внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее — область полной взаимной растворимости.

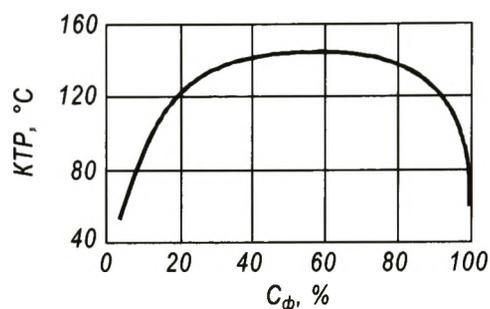


Рис. 3.2. Зависимость КТР для системы «нефтяное сырье—фурфурол» от содержания в ней фурфузола $C_{\text{ф}}$

При изменении температуры смеси в условиях постоянного соотношения между растворителем и нефтяным сырьем получается кривая общего типа, т. е. относящаяся к растворителям обеих групп. На рис. 3.3 такая кривая построена для пропана. Левая часть кривой характеризует выделение компонентов сырья из раствора вследствие насыщенности его при понижении температуры. Точка КТР₁ соответствует критической температуре растворения нефтяного сырья в данном растворителе при данном соотношении сырья и растворителя. Вслед за этой точкой имеется область температур, при которых сохраняется полная растворимость сырья в растворителе. Правая часть кривой характеризует выделение компонентов нефтяного сырья при температурах, лежащих выше точки КТР₂ и близких к области критического состояния растворителя. При критической температуре растворения и давлении, соответствующем давлению его насыщенных паров, происходит полное выделение компонентов сырья из раствора.

Растворимость компонентов сырья в растворителях второй группы зависит от их химического состава и природы растворителя. При неизменных условиях лучше всего в них растворяются полярные компоненты сырья, т. е. смолы и другие неуглеводородные компоненты; в этом случае наряду с ориентационными проявляются и дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия. Углеводородные компоненты сырья — неполярные соединения, они растворяются в полярных растворителях в результате взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями молекул углеводородов.

Индуцированный диполь в нейтральных молекулах углеводородов возрастает

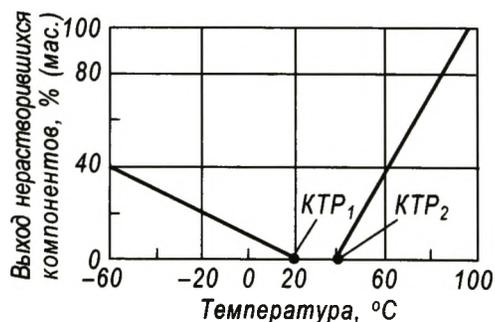


Рис. 3.3. Кривые растворимости для системы «нефтяное сырье—пропан»:

КТР₁ — температура растворения нефтяной фракции в растворителе при данном их соотношении; КТР₂ — температура начала выделения компонентов нефтяной фракции

с увеличением силы поля молекул растворителя (его дипольного момента) и поляризуемости молекул углеводородов, т. е. их способности деформироваться под действием внешнего силового поля. Наибольшим значением поляризуемости обладают арены, вследствие чего они имеют самые низкие КТР. За ними следуют циклоалканоареновые и циклоалкановые углеводороды. В соответствии с этой последовательностью повышается критическая температура их растворения в полярных растворителях при условии одинакового или похожего строения молекул. Наиболее высокую КТР имеют алкановые углеводороды нормального строения, что обусловлено самым низким значением их средней молекулярной поляризации.

Помимо химической природы на величину КТР влияет и строение молекул углеводородов. Так, с увеличением числа колец в углеводородах их КТР резко снижается, с увеличением длины алкильных цепей — повышается. Зависимость снижения КТР от числа колец в молекулах аренов и циклоалканов прямолинейна. С увеличением числа колец в молекуле КТР пятичленных циклоалканов снижается более интенсивно, чем шестичленных. Следовательно, в полярном растворителе в первую очередь растворяются полициклические арены, слабо экранированные боковыми алкильными цепями и циклоалкановыми кольцами, так как именно в этих углеводородах прежде всего возникает наведенный дипольный момент. Для алканов и циклоалканов этот показатель невелик вследствие малой поляризуемости таких соединений. Поэтому при определенной температуре эти углеводороды растворяются в полярных растворителях преимущественно под влиянием дисперсионных сил.

Растворимость компонентов нефтяного сырья в растворителях второй группы зависит и от природы растворителя. При оценке влияния этого фактора на растворимость компонентов сырья следует учитывать два свойства растворителей, связанных с их природой: *растворяющую способность* и *избирательность*. Под растворяющей способностью растворителя понимают его способность наиболее полно растворять компоненты сырья, подлежащие извлечению. Избирательность растворителя характеризует его способность четко отделять одни компоненты сырья от других. Между растворяющей способностью растворителей и их дипольным моментом обнаружена связь: чем выше дипольный момент, обусловленный характером функциональной группы в молекуле, тем выше его растворяющая способность. Однако это не всегда так.

Например, дипольные моменты таких распространенных в промышленной практике растворителей, как фурфурол и фенол, составляют соответственно 3,57 и 1,70 Д*, в то время как по растворяющей способности фурфурол значительно уступает фенолу. Это объясняется тем, что растворяющая способность растворителей зависит также от структуры углеводородного радикала их молекул, которым определяются дисперсионные силы растворителя. Так, с увеличением длины углеводородного радикала в молекулах кетонов растворяющая способность возрастает, хотя дипольный момент даже снижается. Растворители, в молекулах которых при одной и той же функциональной группе содержатся углеводородные

* 1 Д (дебай) $\approx 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м — единица измерения дипольного момента молекулы.

радикалы различной химической природы, отличаются друг от друга по растворяющей способности. Углеводородные радикалы по способности повышать растворяющую способность таких растворителей можно расположить в следующий ряд: алифатический радикал > бензольное кольцо > тиофеновое кольцо > фурановое кольцо. Растворяющая способность растворителей второй группы снижается с увеличением числа функциональных групп в их молекуле, особенно если эта функциональная группа способна к образованию водородной связи.

При постоянном углеводородном радикале избирательность увеличивается с ростом дипольного момента растворителя. Функциональные группы по влиянию на избирательность растворителей располагаются в следующий ряд: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COOH} > \text{OH} > \text{NH}_2$. Влияние функциональной группы может сглаживаться влиянием различных радикалов. Очевидно, растворитель обладает хорошей избирательностью лишь при определенном сочетании величины углеводородного радикала и вида полярной группы.

При практическом использовании растворителей для очистки нефтепродуктов часто оказывается, что растворяющая способность или избирательность не обеспечивают требуемых результатов очистки. Например, выбранный растворитель имеет большую растворяющую способность при невысокой избирательности или наоборот. В этом случае используют смешанные растворители или к основному растворителю добавляют небольшое количество другого растворителя, улучшающего одно из свойств основного. Для снижения растворяющей способности в качестве антирастворителя на практике чаще всего используют воду. Но при этом ухудшается и избирательность полярного растворителя. Например, при очистке вязкого масляного дистиллята туймазинской нефти с увеличением содержания воды в феноле количество нерастворимых в нем компонентов возрастает, но качество получаемого рафината ухудшается (табл. 3.1); это свидетельствует об одновременном снижении и растворяющей способности фенола, и его избирательности.

Таблица 3.1. Влияние воды на растворяющую способность и избирательность фенола (кратность фенола 2 : 1, температура экстракции 50–65 °С)

Содержание воды в феноле, % (мас.)	Содержание нерастворенных компонентов, % (мас.)	Характеристика нерастворенных компонентов (рафината)		
		ИВ	n_D^{20}	Содержание силикагелевых смол, % (мас.)
0	62	78	1,4870	1,5
5	68	72	1,4900	3,0
8	72	66	1,5000	4,0
10	77	60	1,5020	5,0

При добавлении воды к фурфуролу также резко снижается его растворяющая способность, что сказывается на извлечении из сырья растворимых в нем углеводов:

Содержание, % (мас.):				
воды в фурфуроле	0	1	3	6
углеводородов, растворенных в 100 % (об.) фурфурола	20	20	16	12

Вода оказывает значительное влияние и на растворяющую способность кетонов. Так, при добавлении 1 % (мас.) воды КТР масла повышается на 17 °С. При некотором содержании воды в кетоне КТР достигает максимального значения, и дальнейшее увеличение содержания воды приводит к выделению ее из раствора. В качестве антирастворителей могут быть использованы и некоторые органические соединения. Например, для снижения растворяющей способности фенола к нему можно добавить этиловый спирт, этиленгликоль и др. Хорошие результаты получаются со смешанными антирастворителями, например со смесью этанола с водой. При выборе антирастворителя следует учитывать и его избирательность: она должна быть равна или больше избирательности основного растворителя.

Из всех углеводородов масляных фракций наименьшей растворимостью в избирательных растворителях обладают твердые углеводороды парафинового, а также нафтенового, ароматического и нафтеноароматического рядов с длинными алкильными цепями нормального строения. Если к избирательному растворителю добавлять бензол или толуол (или тот и другой), то можно подобрать такую смесь, в которой при определенных температурах не растворяются твердые углеводороды масла и растворяются все остальные углеводороды. Например, при добавлении к жидкому сернистому ангидриду бензола (15–20 % SO_2 и 75–80 % бензола) растворяющая способность смеси настолько повышается, что при минус 30 °С в ней растворяются все углеводороды, содержащиеся в дистилляте средней вязкости, за исключением твердых углеводородов. С увеличением длины углеводородного радикала в молекулах растворителей, например в кетонах, увеличивается растворимость всех компонентов масла. Но при этом растворимость жидких компонентов возрастает намного быстрее, чем твердых, что позволяет достичь полной растворимости жидких компонентов в условиях низких температур при незначительной растворимости твердых компонентов. Такими растворителями являются высшие кетоны (метил-*n*-пропилкетон, метилбутилкетоны и др.). С удлинением углеводородного радикала кетона возрастают дисперсионные силы растворителя, поэтому добавлять бензол или толуол к высокомолекулярным кетонам не нужно.

Таким образом, использование смешанных растворителей для очистки и разделения нефтяного сырья позволяет регулировать их растворяющую способность и избирательность.

Рассмотрим первый процесс очистки растворителями — процесс деасфальтизации нефтяных остатков.

3.2.1.1. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Назначение процесса деасфальтизации — удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических аренов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости путем использования растворителей первой группы. Целевым продуктом процесса является деасфальтизат, используемый для производства остаточных базовых масел, а также в качестве сырья процессов гидро- и каталитического крекинга. Побочный продукт — асфальт (иногда его называют

битум деасфальтизации) — служит сырьем для приготовления товарных битумов различных марок и является компонентом котельных топлив.

В данной книге деасфальтизация рассматривается как процесс получения сырья для остаточных базовых масел. (Деасфальтизация с целью получения сырья для каталитического и гидрокрекинга рассмотрена в книге «Технология переработки нефти», часть II).

3.2.1.1. ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

В остатках от перегонки нефти (гудронах, концентратах, полугудронах) наряду с высокомолекулярными углеводородами содержится большое количество смолисто-асфальтовых веществ. Многие из упомянутых углеводородов ценны как компоненты масел, и отделение их от смолисто-асфальтовых веществ — задача технологии очистки нефтяных фракций.

В качестве растворителя, в основном, в промышленности используют сжиженный пропан или пропан-бутановую смесь.

Деасфальтизация нефтяных остатков сжиженным пропаном является совмещенным процессом, который основывается на двух различных явлениях: осаждении коллоидных частиц асфальтенов («теория коагуляции») и различной растворимости других компонентов сырья в пропане («теория растворимости»). В зависимости от температуры процесса проявляется преобладающее действие либо одного, либо другого процесса. Рост требований к качеству остаточных базовых масел обусловил необходимость повышения температуры процесса деасфальтизации с 50 до 85 °С (верх колонны). Это обусловило резкое понижение плотности пропана и переход процесса из области коагуляции в экстракционную область. Важным при этом является поддержание постоянства заданной температуры верха колонны в пределах 1–2 °С. При приближении к критической температуре (96,8 °С) плотность пропана резко снижается, увеличивается его мольный объем и значительно уменьшается растворимость компонентов масляного сырья. Соответственно, как это видно из данных рис. 3.4, снижается выход деасфальтизата. При создании в колонне давлений, превышающих давление насыщенных паров пропана, увеличивается его плотность и растворяющая способность.

Существенным технологическим фактором, влияющим на качество получаемого продукта, является кратность пропана по отношению к сырью. Как правило, увеличение кратности растворителя (от 3 до 10 : 1 по объему) приводит к повышению выхода деасфальтизата, но одновременно ухудшается и его качество: повышаются коксуемость и вязкость. Важным фактором при этом является температура процесса.

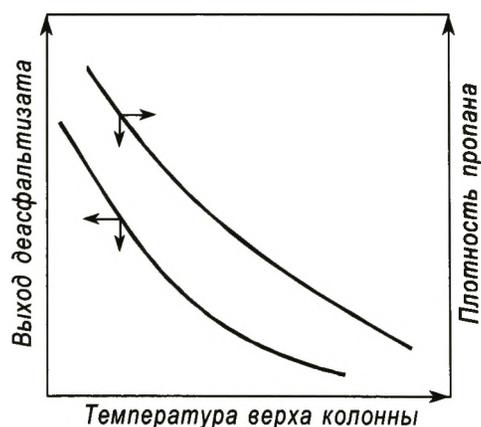


Рис. 3.4. Влияние температуры процесса деасфальтизации (верха колонны) на плотность пропана и выход деасфальтизата

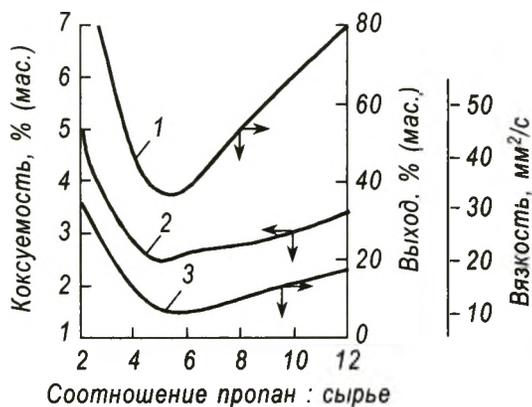


Рис. 3.5. Зависимость выхода (1), коксуемости (2) и вязкости (3) деасфальтизата от объемного соотношения пропана и сырья

Как видно из данных рис. 3.5, сначала при увеличении кратности пропана (при температуре верха колонны 70–75 °С) уменьшается выход деасфальтизата при улучшении его качества (вязкость снижается). Дальнейшее разбавление сырья сжиженным пропаном приводит к повышению выхода деасфальтизата за счет растворения определенного количества низкомолекулярных смолистых веществ, в результате чего ухудшается его качество. При температурах, приближающихся к критической температуре пропана, оптимальной кратности пропана к сырью не наблюдается. В этих условиях растворяющая

способность пропана по отношению к желательным компонентам резко уменьшается, и вместе со смолами из раствора выпадают и все желательные углеводороды. Выбор кратности пропана для наиболее полного осаждения смолисто-асфальтеновых веществ зависит от состава сырья, содержания в нем желательных «масляных» углеводородов. Более высокая кратность пропана требуется для малосмолистого сырья с высоким содержанием алканоциклоалкановых углеводородов. Она может составлять (6–8) : 1, а для гудрона из смолистых нефтей — (3–4) : 1 (по объему). Существенно повышает четкость разделения компонентов, улучшает экстракционный процесс в целом и увеличивает производительность установки порционная подача пропана.

Для более полного извлечения из остаточного сырья желательных углеводородов кратность пропана обычно составляет (2,5–3,5) : 1 по объему. Близкого результата можно достигнуть и за счет уменьшения температуры экстракции (до определенного предела). Одним из определяющих факторов интенсификации процесса является качество сырья. Более концентрированное тяжелое сырье (гудрон, лишенный легких масляных фракций) благоприятнее для проведения процесса деасфальтизации, чем сырье широкого фракционного состава (начиная от 450 °С). Деасфальтизаты, полученные из концентрированного сырья (температура кипения от 500 °С и выше), отличаются меньшей коксуемостью и более светлым цветом. По-видимому, менее четкое разделение происходит под воздействием влияния дисперсионных сил низкомолекулярной части сырья, которые как своеобразный растворитель повышают растворимость в пропане смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов.

Выход деасфальтизата — важнейший показатель эффективности работы установки — зависит не только от качества сырья и от режимов проведения процесса, но и от требований к качеству базового остаточного масла. В промышленных условиях выход деасфальтизата, как правило, изменяется в зависимости от указанных выше факторов в диапазоне от 25 до 60 % (мас.), и с увеличением коксуемости сырья всегда уменьшается. Увеличить выход

деасфальтизата [на 5–8 % (мас.)] можно разными путями:

добавкой смолистых соединений к сырью;

добавкой к пропану некоторых полярных продуктов (в частности, ацетона), имеющих сходство по этому показателю со смолами.

Добавка смолистых соединений к сырью способствует лучшему уплотнению внешних оболочек мицелл асфальтового раствора, и при этом освобожденные из мицеллярного состояния желательные углеводороды переходят в раствор деасфальтизата. В случае добавления к пропану ряда полярных соединений создаются благоприятные условия для лучшего фракционирования в верхней части экстракционной колонны, а в нижней части (зона пептизации асфальтенов) из мицеллярных оболочек дополнительно вытесняются ценные компоненты масел. Это и увеличивает выход деасфальтизата. Конечно, при увеличении выхода необходимо учитывать и характер изменения качества получаемого деасфальтизата.

Растворимость углеводородов масляного сырья в пропане в области повышенных температур (75–90 °С) уменьшается с увеличением их плотности и молекулярной массы. Смолы и, особенно, асфальтены — наименее растворимые в жидком пропане компоненты сырья; на этом основано использование пропана как деасфальтирующего растворителя. При дальнейшем повышении температуры выделяются высокомолекулярные углеводороды полициклического строения, в растворе остаются малоциклические углеводороды с длинными алкильными цепями. Растворимость полициклических углеводородов и смол при приближении к критической температуре пропана стремится к нулю, а растворимость циклоалканов и легких аренов продолжает снижаться. Такая зависимость растворяющей способности пропана от температуры (в области, близкой к критической температуре пропана) наблюдается при давлениях, соответствующих давлению насыщенных паров пропана при данных температурах. Создание давлений, превышающих давление насыщенных паров пропана, приводит к увеличению его плотности и растворяющей способности.

Обычно процесс деасфальтизации ведут под давлением, несколько превышающим (иногда на 0,4 МПа) давление насыщенных паров сжиженного технического пропана. При смешении остаточного сырья с пропаном (или бутанами) первые порции его полностью растворяются в концентрате. Количество растворителя, требуемого для насыщения разделяемого сырья, зависит от состава последнего и температуры. Чем больше в нем содержится смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных углеводородов, тем меньше растворителя требуется для насыщения. Чем ниже температура, тем больше растворителя расходуется для получения насыщенной смеси.

При дальнейшем добавлении пропана (температура смеси постоянная) образуется вторая фаза, состоящая из пропана и растворенных в нем углеводородов. Как указывалось выше, при температурах, близких к критической, пропан растворяет ограниченное количество углеводородов. Образуется, таким образом, насыщенный раствор углеводородов в пропане (верхний слой), который находится в равновесии с насыщенным битумным раствором (нижний слой). Для четкого разделения сырья на две фазы (масляную и битумную) кратность пропана к сырью должна быть

сравнительно высокой — не менее 3 : 1 (по объему). Вследствие ограниченной растворимости высокомолекулярных углеводов в жидком пропане для извлечения из сырья желательных компонентов масла необходим большой избыток растворителя. Он нужен еще и потому, что для четкости выделения из сырья ценных углеводов процесс необходимо вести при повышенных температурах, когда растворимость углеводов в пропане понижается. Это характерная особенность пропана по сравнению со многими другими растворителями (фенолом, фурфуролом и др.).

При умеренных температурах деасфальтизации (40–70 °С) с увеличением кратности пропана качество деасфальтизата улучшается, но выход его уменьшается. После достижения некоторого оптимума разбавления выход деасфальтизата увеличивается, но снижается его качество. При температурах, очень близких к критической температуре пропана, оптимальной кратности пропана к сырью не наблюдается; с увеличением расхода пропана возрастает концентрация в нем углеводов с более высокими плотностью, вязкостью и цикличностью.

Необходимая кратность пропана при осаждении смолисто-асфальтеновых веществ зависит от концентрации желательных углеводов в сырье. Для малосмолистого сырья с высоким содержанием масляных компонентов требуется более высокая кратность пропана, чем для сырья, богатого смолисто-асфальтеновыми веществами. Например, при деасфальтизации концентрата малосмолистой нефти оптимальное отношение пропана к сырью составляет около 8 : 1 (по объему), а при деасфальтизации гудрона смолистой нефти — 4 : 1. Не менее важным условием является температура процесса деасфальтизации. Его целесообразно вести в сравнительно узком интервале температур — примерно 50–85 °С, так как при 40–50 °С нейтральные смолы, хотя и плохо, но растворяются в пропане.

Главными факторами, влияющими на процесс деасфальтизации, являются не только температура, давление и кратность растворителя к сырью, но и тип растворителя, а также его чистота. Бутан менее селективен, чем пропан и этан. Метан и этан затрудняют конденсацию паров пропана в конденсаторе-холодильнике. При значительной концентрации этана в растворителе процесс деасфальтизации пришлось бы осуществлять при чрезмерном давлении, поэтому в техническом пропане должно быть не более 7 % (мас.) других углеводов того же ряда, в том числе не более 3 % этана. Присутствие пропилена и бутиленов также нежелательно, так как они повышают растворимость смол и полициклических аренов. В техническом пропане не должно быть серосодержащих соединений, так как они вызывают коррозию аппаратов и трубопроводов.

Если в качестве растворителя используют пропан-бутановую смесь, то с увеличением содержания бутана в растворителе растет выход деасфальтизата, соответственно растут его плотность, коксуемость, вязкость, повышается содержание смол, серы, металлов. Качество деасфальтизата также изменяется в сторону его утяжеления.

С утяжелением гудрона при неизменном составе растворителя выход деасфальтизата падает.

3.2.1.1.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ПРОПАНОМ

Промышленные установки деасфальтизации остаточного сырья пропаном для производства масел могут быть одно- и двухступенчатыми. При переработке гудронов по двухступенчатой схеме получают два деасфальтизата разной вязкости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата, вырабатываемого из того же сырья на одноступенчатой установке. Эксплуатируются установки мощностью по сырью от нескольких сотен до нескольких тысяч тонн в сутки. На высокомошных установках деасфальтизацию ведут в двух и более параллельно действующих колоннах.

Так как в промышленности более эффективными считаются установки двухступенчатой деасфальтизации, которая отличается от одноступенчатой наличием еще одной последовательно работающей колонны, то рассмотрим технологическую схему только двухступенчатой деасфальтизации.

Двухступенчатая деасфальтизация гудрона пропаном. Схема установки двухступенчатой деасфальтизации гудрона приведена на рис. 3.6. В качестве растворителя применяется пропан.

Сырье насосом 1 подают через паровой подогреватель 2 в середину колонны 3. Сжиженный пропан, забираемый из емкости 9, насосом 10 подают в нижнюю часть колонны 3. На некоторых установках в сырье перед входом в подогреватель 2 вводят некоторое количество пропана; во избежание гидравлического удара используют смеситель. Применяют также колонны с двумя и тремя вводами сырья и пропана. В средней ее части пропан в восходящем потоке контактирует с опускающимся более нагретым сырьем и внутренним рециркулятом.

Раствор деасфальтизата I (первой степени) с основным количеством пропана перемешивается внутри колонны, отстаивается и выводится с верха колонны 3, а раствор асфальта I с низа колонны 3 подают в середину экстракционной колонны 4. В нижнюю часть колонны 4 также поступает жидкий пропан. Раствор деасфальтизата II (второй степени) в пропане уходит с верха колонны 4, а смесь асфальта и растворителя — из нижней части.

Растворитель из деасфальтизатов первой и второй степени регенерируется раздельно, так как деасфальтизат II содержит значительное количество аренов. Раствор деасфальтизата первой степени последовательно проходит испаритель 5, теплообменник 19, колонну 20 (где пропан удаляется за счет снижения давления) и колонну 21 (где пропан отпаривается водяным паром). С низа колонны 21 деасфальтизат I забирают насосом 22 и через холодильник 26 выводят с установки. Регенерацию пропана из деасфальтизата второй степени проводят в испарителях 6 и 7 и колонне 23. Для удаления пропана из асфальта раствор асфальта выводят с низа колонны 4, подогревают в печи 16 и направляют в колонну 15, где пропан удаляется за счет снижения давления, и в колонну 14, где пропан отпаривается водяным паром.

Пары пропана под давлением 2,7 МПа из испарителей 5 и 6 и колонны 15 конденсируются в холодильнике 8 и собираются в емкости 9.

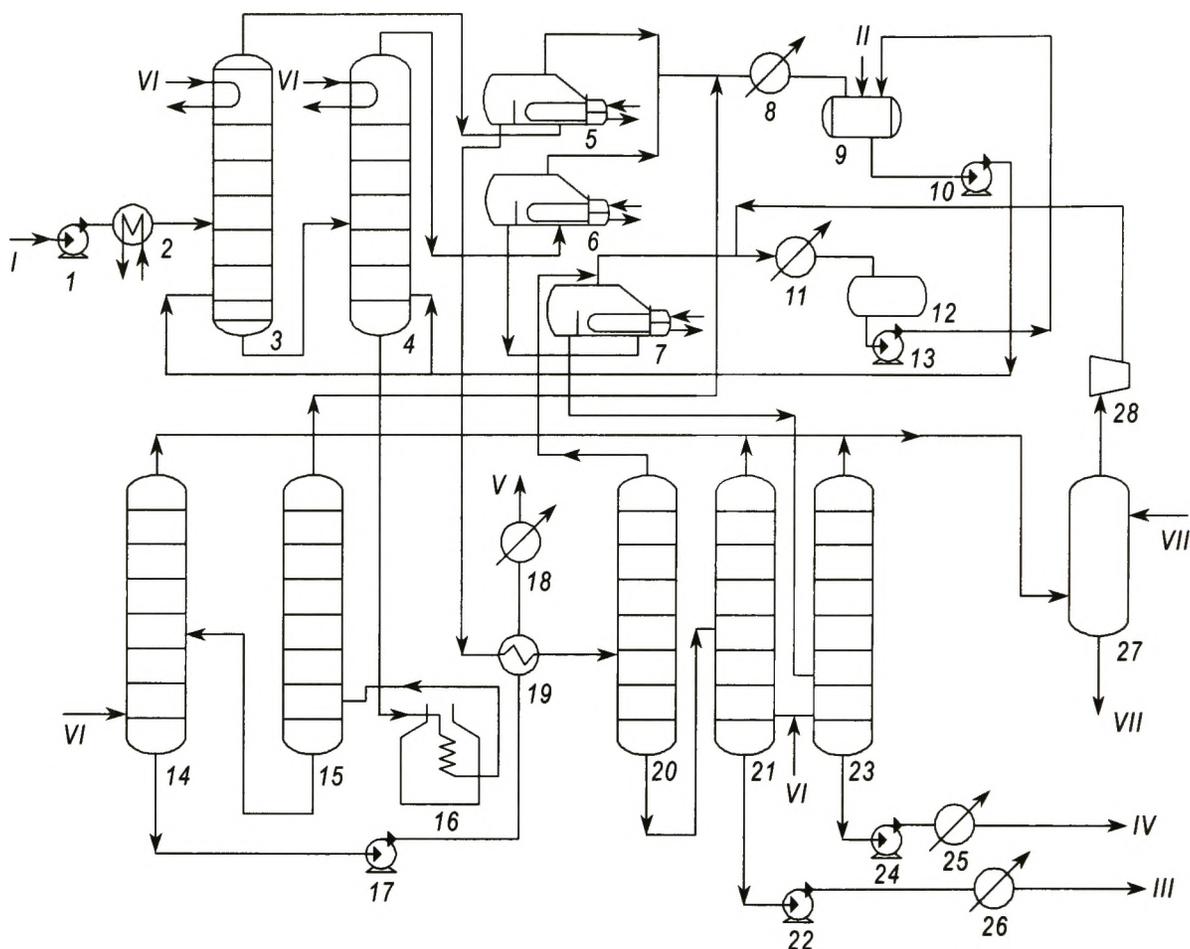


Рис. 3.6. Технологическая схема двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном:

1, 10, 13, 17, 22, 24 — насосы; 2 — паровой подогреватель; 3, 4 — экстракционные колонны; 5, 6, 7 — испарители; 8, 11, 18, 25, 26 — холодильники; 9, 12 — емкости; 15, 20 — колонны; 16 — печь; 19 — теплообменник; 14, 21, 23 — отпарные колонны; 27 — конденсатор смешения; 28 — компрессор;
 I — сырье; II — пропан; III — деасфальтизат первой ступени; IV — деасфальтизат второй ступени;
 V — асфальт; VI — водяной пар; VII — вода

Пары пропана из испарителя 7 и колонны 20 имеют давление 1,9 МПа, они конденсируются в холодильнике 11 и собираются в емкости 12, откуда жидкий пропан перекачивается в емкость 9. Газообразный пропан и водяные пары из колонн 14, 21 и 23 подвергаются охлаждению в конденсаторе смешения 27, из которого пары забирают компрессором 28, сжимают до 1,9 МПа, затем конденсируются в холодильнике 11 и через емкость 12 возвращаются в систему жидкого пропана.

На многих установках имеется колонна щелочной очистки пропана (на рис. 3.6 не показана). Удаляя щелочным раствором сероводород из циркулирующего на установке пропана, уменьшают коррозионный износ аппаратов и трубопроводов. Нередко на линии отвода асфальтового раствора из колонны 4 располагают регулятор расхода (РР). Во избежание прогара труб змеевиков печи очень важно обеспечить непрерывное поступление в них достаточного количества щелочного раствора. Трубчатая печь ограждена противопожарной стеной (брандмауэром).

Технологический режим основных деасфальтизационных колонн 3 и 4 (см. рис. 3.6) приводится ниже:

	I ступень Колонна 3	II ступень Колонна 4
Объемное отношение пропан : сырье	7 : 1	6 : 1
Давление, МПа	4,3	3,6
Температура экстракции в колонне, °С:		
верх	87	82
низ	63	60

Материальный баланс при работе с волго-уральской нефтью (в %)

<i>Поступило</i>	<i>Получено</i>
Гудрон	100,0
	Деасфальтизат I
	Деасфальтизат II
	Асфальт
	Итого

Располагая двумя деасфальтизатами разной вязкости (при 100 °С): на I ступени — от 18 до 23 мм²/с, на II ступени — более 40 мм²/с, можно расширить ассортимент товарных остаточных масел. В колонне деасфальтизации II ступени поддерживают меньшие температуру и давление, чем в колонне I ступени; кратность же пропана к сырью для I ступени значительно больше.

Потери технического пропана на промышленных установках деасфальтизации составляют 2–4 кг/т перерабатываемого гудрона. Расход топлива, сжигаемого в топке печи, достигает (в зависимости от качества сырья, глубины его деасфальтизации, содержания пропана в битумном растворе, вида топлива и т. д.) 15–30 кг/т гудрона. Для установок деасфальтизации характерен большой расход водяного пара, доля затрат на пар достигает нередко 50 % от общей суммы эксплуатационных расходов. На некоторых установках паровой привод сырьевого насоса заменен на электрический, а паровые испарители пропана заменены на аппараты с огневым нагревом.

Для снижения энергозатрат, количества металлоемкого оборудования и повышения гибкости технологического процесса разработаны различные варианты деасфальтизации нефтяного остатка со сверхкритическим узлом регенерации растворителя совместно с двухступенчатой инжекторной системой компримирования газов низкого давления. Двухступенчатая инжекторная система компримирования потока газообразного растворителя низкого давления позволяет организовать абсорбционную очистку растворителя от сероводорода, который образуется при регенерации растворителя из асфальтового раствора за счет высокотемпературного нагрева потока в печи и концентрируется в растворителе.

Принципиальная технологическая схема установки деасфальтизации гудрона со сверхкритическим узлом регенерации растворителя представлена на рис. 3.7.

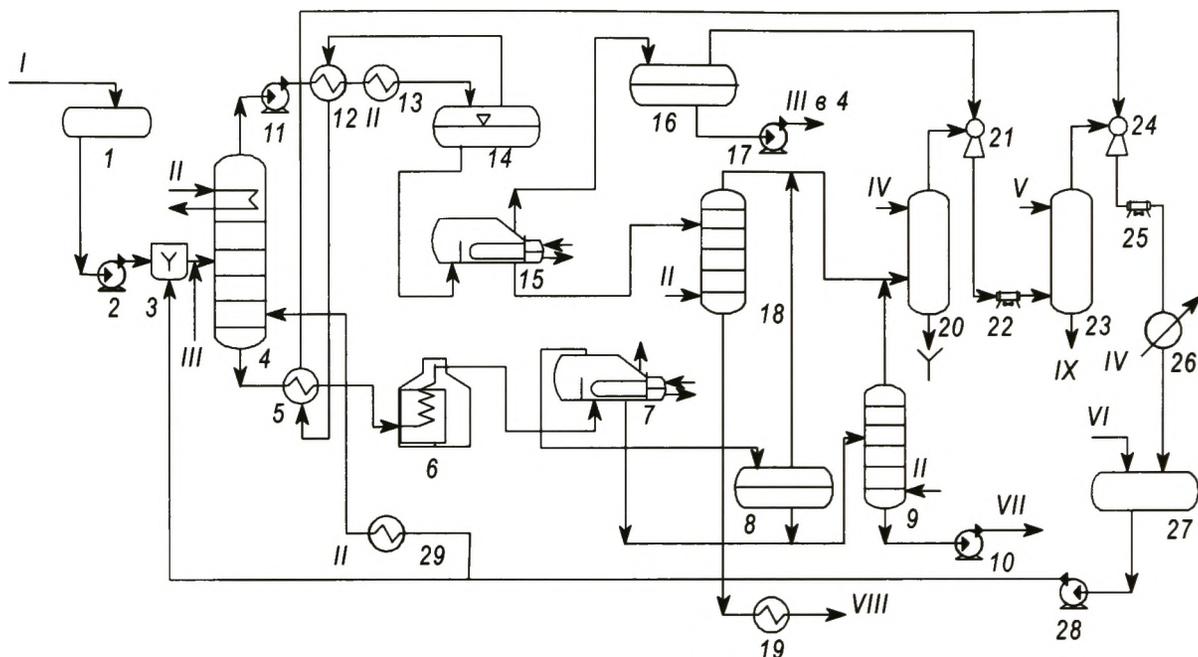


Рис. 3.7. Технологическая схема установки деасфальтизации гудрона со сверхкритическим узлом регенерации растворителя:

1 — емкость свежего сырья; 2, 10, 11, 17, 19, 28 — насосы; 3 — смеситель; 4 — экстракционная колонна; 5, 12, 13, 29 — теплообменники; 6 — печь; 7, 15 — испарители; 8, 16 — каплеотбойники; 9, 18 — отпарные колонны; 14 — сверхкритический сепаратор; 20 — конденсатор смешения; 21, 24 — струйные компрессоры; 22, 25 — аппараты воздушного охлаждения; 26 — холодильник; 23 — колонна аминовой очистки газа; 27 — емкость сжиженного растворителя; I — гудрон; II — водяной пар; III — рецикл; IV — вода; V — свежий МДЭА; VI — пропан; VII — асфальт; VIII — деасфальтизат; IX — насыщенный МДЭА на регенерацию

Гудрон из сырьевой емкости 1 забирается насосом 2 и через смеситель 3, где смешивается с небольшой частью циркулирующего растворителя, подается в экстракционную колонну 4 (колонн может быть две, как на рис. 3.6). Сжиженный пропан подается в низ колонны 4. Выводимый с верха 4 деасфальтизатный раствор насосом 11 прокачивается через теплообменники 12, 13 в сепаратор 14, работающий в сверхкритическом режиме. В сепараторе происходит разделение смеси деасфальтизата на две фазы: верхнюю — пропановую и нижнюю — деасфальтизатную. Верхняя фаза, состоящая практически из чистого растворителя, проходит через теплообменники 12 и 5, нагревает потоки деасфальтизатного и асфальтного растворов из экстракционной колонны и далее подается в струйный компрессор второй ступени сжатия 24, где используется повышенное давление потока для компримирования газообразного растворителя из системы регенерации низкого и среднего давления.

Нижняя фаза, содержащая 90–95 % деасфальтизата и 5–10 % растворителя, направляется в испаритель 15 для отделения паров растворителя. Пары растворителя с верха 15 направляются в каплеотбойник 16, деасфальтизат с низа 15 — в отпарную колонну 18, где из него водяным паром при низком давлении 0,15–0,20 МПа отпариваются остатки растворителя.

Регенерация пропана из асфальтового раствора с низа экстракционной колонны производится путем нагрева в теплообменнике 5

и технологической печи 6, однократного испарения в испарителе 7 и отпаривания в отпарной колонне 9.

Потоки газообразного растворителя из отпарных колонн 9, 18 соединяются и направляются через конденсатор смешения 20 в струйный компрессор первой ступени сжатия 21. При этом в качестве рабочего тела в струйном компрессоре используют потоки паров растворителя среднего давления 1,6–2,0 МПа, отделенные от деасфальтизатного и асфальтового растворов в испарителях 7 и 15. После струйного компрессора 21 пары растворителя выходят при давлении 0,55–0,60 МПа, охлаждаются воздушным холодильником 22 и направляются в абсорбционную колонну 23 на очистку. В качестве абсорбента в колонне 23 могут использоваться водные растворы моноэтаноламина (МЭА) или метилдиэтаноламина (МДЭА). С верха 23 очищенный газ подается в приемную камеру струйного компрессора второй ступени сжатия 24, где в качестве рабочего тела используется поток растворителя высокого давления из сепаратора 14 (4,3–4,5 МПа).

После компрессора 24 суммарный поток очищенного растворителя при давлении 1,5–2,0 МПа охлаждается, конденсируется в конденсаторах-холодильниках воздушного 25 и водяного 26 охлаждения и через емкость сжиженного растворителя 27 насосом 28 направляется на стадию экстракции для повторного использования. Содержание сероводорода в потоке растворителя после 24 не должно превышать допустимого уровня 0,01 %.

При реализации данной технологии из состава обычной установки деасфальтизации исключаются два испарителя, поршневой двухступенчатый компрессор и ряд других связанных с ним аппаратов.

Новая схема пропановой деасфальтизации (см. рис. 3.7) позволяет экономить около 40 % энергоресурсов по сравнению с обычной схемой.

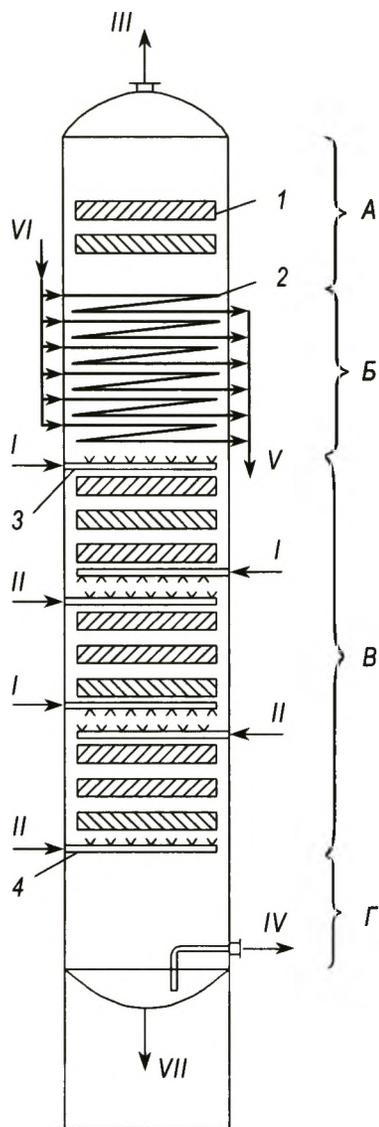
3.2.1.1.3. АППАРАТУРА ПРОЦЕССОВ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

На промышленных установках жидкофазный процесс деасфальтизации гудронов и концентратов пропаном ведут в противоточной цилиндрической колонне высотой 18–22 м с решетчатыми тарелками типа жалюзи либо с перфорированными тарелками с керамической насадкой. Значительно реже применяют роторно-дисковые контакторы (РДК). Чаще всего используют колонны диаметром 2,4; 2,8; 3,4 и 3,6 м. В колонне (рис. 3.8) для равномерного распределения сырья и пропана по горизонтальному сечению имеются трубчатые распределители с большим числом отверстий. Внутренние подогреватели выполнены в виде нескольких параллельных змеевиков либо в виде пучков труб, закрепленных в трубных решетках.

В нижнюю часть колонны подают пропан, а несколько выше — подогретое до 120–150 °С сырье. Процесс ведут под давлением 3,6–4,2 МПа.

Для более полного извлечения углеводородов из сырья внизу колонны поддерживают температуру в пределах 50–65 °С. Чтобы более полно удалить из раствора деасфальтизата (легкой фазы) смолистые вещества, температуру его в верху колонны доводят до 75–88 °С.

Рис. 3.8. Схема колонны деасфальтизации сырья пропаном:



1 — жалюзийные тарелки; 2 — подогреватель; 3 — распределитель сырья; 4 — распределитель пропана;
 I — ввод сырья; II — ввод пропана; III — вывод верхнего раствора деасфальтизата; IV — вывод нижнего раствора асфальта; V — вывод конденсата; VI — ввод водяного пара; VII — дренаж;
 А — верхняя зона отстаивания; Б — зона подогрева; В — зона контактирования и распределения сырья и пропана; Г — нижняя зона отстаивания

Температура верха колонны определяет качество получаемого деасфальтизата, температура внизу — его выход. С повышением или понижением температуры раствора сверху колонны даже на 2 °С качество деасфальтизата (коксуемость, показатель преломления и т. д.) и его выход заметно изменяются. Если повысить температуру сверху колонны для получения деасфальтизата лучшего качества и одновременно сверх допустимого понизить температуру внизу для увеличения его отбора, то колонна может «захлебнуться» из-за избытка внутреннего орошения, циркуляции, чрезмерно большого количества раствора между низом и верхом колонны. Неудачно подобранный режим приводит к неустойчивой работе колонны, что недопустимо. Нежелательные компоненты, выделяющиеся при повышении температуры из верхнего раствора, опускаются в низ колонны и обрабатываются встречным потоком пропана. Снизу колонны уходит раствор асфальта, содержащий около 35 % (мас.) пропана, а сверху — раствор деасфальтизата, содержащий примерно 85 % (мас.) пропана. Уровень раздела фаз находится ниже места ввода пропана в колонну.

Растворимость компонентов в жидком пропане уменьшается по мере приближения к его критической температуре; причем наименее растворимы в нем смолы и высокомолекулярные арены, а наиболее — алканоциклоалканы. Увеличение концентрации последних в деасфальтизате с повышением температуры в верхней зоне колонны объясняют также экстракцией (извлечением) из раствора выделяющейся и опускающейся жидкостью части промежуточных компонентов. В нижней зоне колонны, по мнению некоторых исследователей, важную роль играют процессы коагуляции асфальтенов, пептизации их частиц смолами с образованием новой коллоидной системы и выделения из дисперсионной среды в результате уплотнения агрегатов молекул части тяжелого сырья в растворе пропана. Следовательно, состав смесей по высоте колонны деасфальтизации, работающей в выбранном режиме, изменяется вследствие как разной растворимости в пропане отдельных компонентов, так и по другим причинам.

3.2.1.2. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Под масляным сырьем понимают масляные вакуумные фракции и деасфальтизат.

После селективной очистки в масляное сырье входят также рафинаты. Селективная очистка масляного сырья предназначена для удаления из очищаемого сырья полициклических аренов, смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений с помощью растворителей с целью повышения индекса вязкости, стабильности к окислению и снижению коксуемости полученного рафината. Побочным продуктом селективной очистки является экстракт, используемый ранее как компонент котельных топлив, в настоящее время это дефицитное и ценное сырьё для производства кокса, битумов, технического углерода, резинотехнических изделий (пластификатор каучуков и резин) и других целей.

3.2.1.2.1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

К основным факторам, влияющим на процесс, относят: тип растворителя, температуру, содержание воды в растворителе, введение добавок в растворитель, кратность растворителя к сырью, способы взаимодействия сырья и растворителя.

Растворители для селективной очистки масляного сырья должны соответствовать следующим требованиям:

- обладать высокими избирательностью и растворяющей способностью по отношению к извлекаемым компонентам сырья при умеренных температурах, что способствует интенсивному контакту сырья с растворителем;
- иметь плотность, отличающуюся от плотности сырья, для быстрого и четкого разделения фаз;

- обладать умеренной температурой кипения, отличающейся от температуры кипения сырья, что весьма важно при регенерации растворителя из образующихся фаз;

- быть химически и термически стабильными, т. е. не изменять своих свойств при эксплуатации и хранении;

- химически не взаимодействовать с компонентами очищаемого сырья; плохо растворяться в воде и растворять воду, не образовывать с ней азеотропных смесей;

- не вызывать коррозии аппаратуры, быть нетоксичными, неядовитыми, взрыво- и пожаробезопасными, дешевыми и недефицитными.

Основными промышленными растворителями селективной очистки являются фенол, фурфурол и N-метилпирролидон (НМП). Сравнительная характеристика физико-химических свойств растворителей селективной очистки приведена в табл. 3.2. Одно из наиболее принципиальных различий в свойствах растворителей — фенол и фурфурол образуют азеотропы, а НМП — нет.

Недостатки фенола очевидны — это высокотоксичный растворитель с высокой растворяющей способностью и средней избирательностью, он не обеспечивает необходимого отбора желательных компонентов из очищаемого сырья, поэтому качество получаемых рафинатов оставляет желать лучшего. Однако несколько причин не позволяют отказаться

Таблица 3.2. Характеристика физико-химических свойств растворителей селективной очистки

Показатель	Фенол	Фурфурол	НМП
Плотность при 20 °С, ρ_4^{20}	1,071	1,1614	1,028
Показатель преломления при 20 °С, n_d^{20}	1,5426 (41 °С)	1,5261	1,4706
Температура, °С:			
кипения (0,1 МПа)	181	162	202
кристаллизации	40,9	-36,5	-24,0
плавления	41	-39	-24
Вязкость динамическая при 50 °С, МПа · с	—	1,49 (25 °С)	1,02
Теплоемкость при 20 °С, кДж/кг · К	2,039	1,59	1,97
Поверхностное натяжение при 20 °С, мН/м	38,2 (47 °С)	43,76	39,91

от фенола, и одна из них — это достаточно низкое качество очистки масляного сырья другими растворителями, поэтому в настоящее время для полного удаления смол, полициклических аренов замена фенола другим растворителем достаточно проблематична.

Наиболее перспективным из трех растворителей селективной очистки является НМП — прозрачная, слегка желтоватая жидкость с типичным аминовым запахом, которая имеет высокую растворяющую способность, селективность, гидролитическую и термическую стабильность, низкую коррозионность, малую токсичность (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Сравнительная характеристика растворителей селективной очистки (по 5-балльной шкале)

Показатель	Фенол	Фурфурол	НМП
Растворяющая способность	4–4,5	4,0	4,5–5,5
Избирательность	4–4,2	5,0	4,5–4,8
Стабильность	4,5	4,0	5,0
Токсичность	5,0	4,0–4,5	3,0
Биоразлагаемость	4,5–5,0	5,0	5,0
Температура процесса	Низкая	Высокая	Средняя
Кратность растворителя	Низкая	Средняя	Низкая
Коррозионная агрессивность	Высокая	Низкая	Средняя
Относительная стоимость	1,0	2,0	3,0
Универсальность по отношению к сырью	3,5–4,0	4,5–5,0	4,5–4,8

Сопоставление технологической и эксплуатационной эффективности различных растворителей — НМП, фенола и фурфурола приведено ниже.

Следует отметить, что по большинству показателей лучший — НМП (табл. 3.4). Фенол остается в прудах-накопителях сбросов бесконечно долго, а следов НМП после 7–10 дней отстоя уже нет.

Перспективным направлением улучшения эффективности работы установок селективной очистки является использование в качестве добавок к растворителю малых количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ). Иногда их называют технологическими присадками или технологическими ПАВ (ТПАВ). Применительно к НМП довольно эффективными технологическими ПАВ являются аммониевые соли, разнообразные по строению, содержанию алкильных радикалов и гидроксильных групп. Концентрация их на сырье не превышает 0,005 % (мас.). В этом случае выход

Таблица 3.4. Технологическая и эксплуатационная эффективность различных растворителей — НМП, фенола и фурфурола

Показатель	НМП	Фенол	Фурфурол
Кратность растворителя к сырью, %	100	100–115	130
Удельные энергозатраты на регенерацию 1 кг растворителя, кДж/кг	750	746	629
Удельные энергозатраты на единицу продукции, %	100	107	114–118
Предельно допустимая концентрация (ПДК) растворителя в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	100	0,3	5
ПДК в воде водоемов, мг/л	0,5	0,001	0,05
Производительность установки селективной очистки, %:			
по сырью	100	87–100	64–77
по рафинату	100	83–93	64–72

и индекс вязкости рафината зависят как от количества добавляемого ТПАВ, так и от градиента температур экстракции и кратности растворителя к сырью. Существует оптимальная концентрация добавки, выше которой наблюдается снижение выхода. Максимальное увеличение выхода рафината, как правило, не превышает 4–5 % (мас.), при этом максимальное увеличение ИВ рафината не всегда соответствует наибольшему приросту его выхода. Изменение ИВ характеризуется полиэкстремальной кривой, лежащей в пределах прироста величины на 3–7 пунктов. При увеличении кратности НМП к сырью в 2 раза, как и следовало ожидать, уменьшается выход рафината и повышается его ИВ. Существенно, что при оптимально подобранном составе и концентрации ПАВ можно получить высокоиндексный рафинат без уменьшения его выхода.

Температура. Одним из важнейших показателей качества масла в условиях его производства и применения является вязкость и ее зависимость от температуры. Диапазон вязкостных характеристик масел и необходимый уровень индекса вязкости (температурной зависимости вязкости) диктуется прежде всего условиями применения и в значительной степени обеспечиваются на установке селективной очистки масляного сырья избирательными растворителями. Определяющими технологическими факторами, как уже отмечалось, являются состав растворителя и его кратность по отношению к сырью, температура и ее изменение по высоте колонны и скорость ведения экстракционного процесса, а также некоторые особенности технологических схем и использованного оборудования.

Очистку масляного сырья проводят при оптимальной температуре (интервале температур) с учетом величины КТР, которая всегда на 12–15 °С выше температуры верха экстракционной колонны. С повышением температуры избирательность растворителя снижается и возрастает растворяющая способность. На выбор температурного градиента и максимальной температуры экстракции влияют вязкостные свойства смеси сырья и растворителя и склонность растворителя к эмульгированию в очищаемом сырье. Получение достаточно высокого выхода рафината (до 80 %) при заданных параметрах качества зависит от состава и свойств очищае-

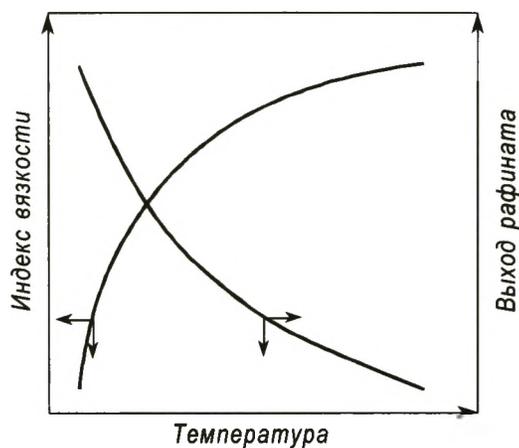


Рис. 3.9. Влияние температуры экстракции на выход и свойства рафината

к ухудшению качества получаемого рафината, в том числе и к увеличению его коксуемости. Изменение температуры влияет на все уровни межмолекулярных взаимодействий в системе, перераспределяя растворимость полярных и неполярных компонентов сырья в полярном растворителе. Причем за счет усиления взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями углеводородных компонентов сырья часть ценных масляных компонентов уходит в экстрактивный раствор.

Содержание воды в растворителе. В заводской практике для снижения растворяющей способности, в частности, фенола, к растворителю добавляют воду. Это весьма распространенный прием, при котором одновременно со снижением высокой растворяющей способности растворителя (увеличение выхода) понижается и его избирательность. Действительно, как следует из данных рис. 3.10, с увеличением содержания воды в феноле выход рафината возрастает, но при этом ухудшается качество рафината: заметно уменьшается индекс вязкости, возрастает и содержание серы в рафинате. Последнее затрудняет эффективное проведение последующих гидрогенизационных процессов (отравляются катализаторы) и влияет на эксплуатационные свойства товарных масел.

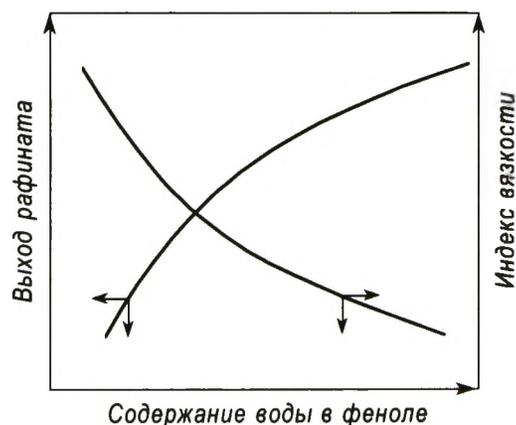


Рис. 3.10. Влияние содержания воды в феноле на показатели процесса селективной очистки

мого масляного сырья (дистиллятное, остаточное) и от используемого растворителя. Температурные условия определяются в каждом конкретном случае в зависимости от величины КТР. Как видно из данных рис. 3.9, общей закономерностью является понижение с ростом температуры выхода рафината при одновременном возрастании индекса вязкости до определенной величины. Стабилизация или понижение индекса вязкости определяет выбор максимальной температуры, выше которой резко снижается избирательность растворителя по отношению к нежелательным компонентам. Это и приводит

Кратность растворителя к сырью.

Увеличение кратности растворителя к сырью влияет на выход рафината и изменение его свойств аналогично действию температуры (по конечным результатам). Для одного и того же состава сырья и при неизменной температуре очистки с увеличением кратности растворителя (расхода, его загрузки в системе установки) снижаются выход рафината и его коксуемость, повышается на несколько пунктов.

Как видно из данных табл. 3.5, выход и качество рафината зависят от типа растворителя.

Таблица 3.5. Выход и качество рафината в зависимости от отношения растворитель : сырьё (масляная фракция 350–420 °С)

Соотношение (растворитель : сырьё)	Выход рафината, % (мас.)	Индекс вязкости	Коксуюемость, % (мас.) (усредненное значение)
Дистиллят	100	68	2,6
Фенол:			
2 : 1	68–72	91–95	0,7
5 : 1	56–60	95–100	0,6
Фурфурол:			
2 : 1	76–83	86–90	1,0
5 : 1	65–68	89–95	0,8
N-метилпирролидон			
2 : 1	80–85	110–115	0,7
5 : 1	68–75	127–132	0,5

Для получения одинакового выхода при очистке одного и того же сырья выше расход того растворителя, у которого меньше растворяющая способность. Для фурфурола расход всегда выше, чем для фенола. Следует учитывать и то обстоятельство, что кратность растворителя к сырью выше оптимального значения приводит наряду с уменьшением выхода рафината и к снижению производительности установки по сырью, и к большим энергозатратам на обработку сырья с учетом необходимости регенерации на установке значительного количества растворителя.

Для получения рафината более высокого качества очистку необходимо проводить при более высоком расходе растворителя (рис. 3.11). При выборе кратности растворителя необходимо учитывать, что чрезмерный его расход может привести не только к уменьшению выхода рафината и в некоторых случаях — к ухудшению его качества, но и к снижению производительности установки по сырью.

Результаты селективной очистки в значительной степени зависят от соблюдения заданных температурных пределов выкипания сырья и возможного сужения этих пределов при вакуумной перегонке мазута. При очистке избирательными растворителями широких нефтяных фракций вследствие близких значений растворимости низкокипящих желательных компонентов и более высококипящих нежелательных создается опасность удаления из сырья наряду с последними ценных компонентов очищаемой фракции. Поэтому для селективной очистки предпочтительно сырьё более узкого фракционного состава.

Дистилляты одной и той же нефти с повышенными температурными пределами выкипания необходимо очищать при более

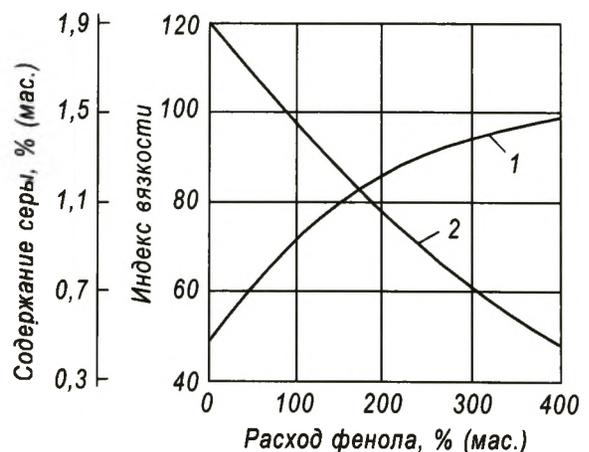


Рис. 3.11. Зависимость качества рафината очистки вязкого дистиллята туймазинской нефти от расхода фенола:

1 — индекс вязкости; 2 — содержание серы

высоких температуре и кратности растворителя к сырью. Выход и качество рафината зависят и от химического состава сырья. Так, при очистке сырья из высокоароматизированных смолистых нефтей, масляные фракции которых содержат небольшое количество малоциклических углеводородов с длинными боковыми цепями, выход рафината высокого качества невелик.

Способы взаимодействия сырья и растворителя. Желательные степень очистки нефтяного сырья и выход рафината достигаются не только за счет оптимальных расхода растворителя и температуры очистки, но и в результате применения наиболее совершенных методов экстракции. На современных промышленных установках селективную очистку проводят методом непрерывной противоточной экстракции. Преимущества его перед другими методами (однократным и многократным периодическим) заключаются в простоте аппаратного оформления, меньшем расходе растворителя при большем выходе рафината несколько лучшего качества. При экстрагировании методом противотока, например, очищаемый продукт по мере непрерывного движения навстречу растворителю все в большей степени освобождается от нежелательных компонентов, извлекаемых растворителем. Так как при этом КТР очищаемого сырья все время повышается, для доизвлечения остающихся в рафинате нежелательных компонентов необходима более высокая температура экстракции. С этой целью создают разность между температурами растворителя и очищаемого сырья, входящих в систему экстракции, которую называют *температурным градиентом экстракции*. Температурный градиент экстракции неодинаков при использовании различных растворителей и сырья; устанавливают его экспериментально.

Зона наибольшей температуры в системе экстракции находится в месте ввода в систему растворителя, наименьшей — на выходе экстрактивного раствора, т. е. существует неравенство: температура ввода растворителя > температура вывода рафинатного раствора > температура ввода сырья > температура вывода экстрактивного раствора. При соприкосновении более холодного экстрактивного раствора с более горячим рафинатным раствором между ними происходит обмен тепла, что нарушает существовавшее между ними ранее равновесие и усиливает переход компонентов из одного раствора в другой. Имеющие меньшую растворимость желательные компоненты выделяются из экстрактивного раствора в первую очередь.

Выделение компонентов (рециркулята) из экстрактивного раствора в результате межфазового обмена — один из важных факторов повышения эффективности очистки нефтяного сырья избирательными растворителями. Чем больше температурный градиент экстракции, тем больше рециркулята образуется в процессе экстракции, однако при чрезмерном увеличении температурного градиента нарушается нормальная работа экстракционной системы. Выделение рециркулята способствует снижению потерь ценных компонентов с экстрактивным раствором. Вовлечение желательных компонентов в экстрактивную фазу обусловлено в первую

очередь растворяющей способностью растворителя. Растворитель с высокой растворяющей способностью увлекает в экстрактивный раствор больше ценных компонентов очищаемого сырья, чем растворитель с низкими растворяющими свойствами.

В экстракте может содержаться большое количество алканов и циклоалканов, а также малоциклических аренов, т. е. ценных компонентов масел. При выводе этих углеводородов с экстрактом выход рафината уменьшается. При очистке фенолом, имеющим относительно высокую растворяющую способность, потери ценных компонентов несколько выше, чем при очистке фурфуролом. На некоторых установках из экстрактивного раствора получают вторичный рафинат с увлеченными желательными компонентами масла. Вторичный рафинат по качеству отличается от рафината, выходящего из системы очистки. Поэтому после выделения из экстрактивного раствора этот рафинат смешивают с исходным очищаемым сырьем для повышения содержания в нем ценных компонентов или выводят из системы как самостоятельный продукт процесса.

3.2.1.2.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Очистка масляного сырья избирательными растворителями включает: экстракцию компонентов сырья растворителем с образованием двух фаз в аппаратах непрерывного действия; непрерывную регенерацию растворителя из рафинатного и экстрактивного растворов, осуществляемую нагревом рафинатного и экстрактивного растворов, отгонкой растворителя из растворов, обезвоживанием растворителя.

3.2.1.2.2.1. ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В данном разделе даны общие положения для всех установок селективной очистки растворителями. Рассмотрим схему очистки масляного сырья избирательными растворителями в общем виде (рис. 3.12).

Исходное сырье I обрабатывают растворителем в экстракционной колонне I. Экстракция масляного сырья растворителем в заводских условиях протекает обычно в противоточных экстракционных колоннах. Если плотность растворителя больше очищаемого сырья, то растворитель подают в верхнюю часть колонны, а более легкое сырье — в нижнюю. Обе жидкости движутся непрерывно и противоточно внутри аппарата; растворитель извлекает нежелательные компоненты. Сверху колонны выводится рафинатный раствор, содержащий очищенный продукт с относительно небольшим количеством растворенного в нем растворителя. Снизу колонны уходит экстрактивный раствор, состоящий в основном из растворителя и компонентов, извлеченных из очищаемого сырья. В случае когда растворитель легче нефтяной фракции, его подают в нижнюю часть колонны, а сырье — в верхнюю (на схеме этот вариант не приведен).

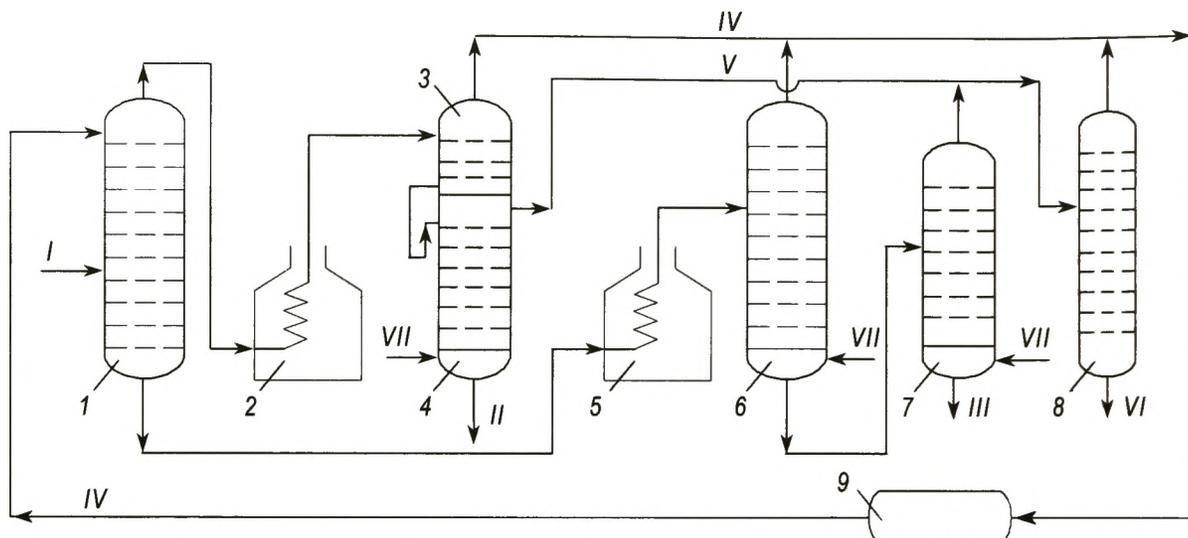


Рис. 3.12. Принципиальная схема очистки масляного сырья избирательными растворителями:

1 — экстракционная колонна; 2, 5 — печи для нагрева рафинатного и экстрактного растворов; 3, 4 — колонны для отгона растворителей из рафинатного раствора; 6, 7 — колонны для отгона растворителя из экстрактного раствора; 8 — колонна для отгона растворителя от воды; 9 — емкость для растворителя;

I — сырье; II — рафинат; III — экстракт; IV — обезвоженный растворитель; V — смесь воды и растворителя; VI — вода; VII — водяной пар

Регенерацию растворителей ведут отгонкой растворителя из рафинатного и экстрактного растворов. Последние можно рассматривать как бинарные смеси, в которых легким компонентом является растворитель, а тяжелым — рафинат или экстракт, причем тяжелый компонент в условиях отгонки практически нелетуч. Вследствие большой разницы между температурами кипения растворителя и рафината или экстракта основная масса растворителя из обоих растворов отгоняется при таких температурах, при которых нефтепродукт еще не перегоняется. Однако на практике часть низкокипящих фракций масла все же испаряется. Исследования состава паровой фазы при однократном испарении растворов рафината и экстракта показывают, что при простом однократном испарении не обеспечивается получение паровой фазы (растворителя), свободной от масла.

Первой стадией извлечения растворителей из рафинатного и экстрактного растворов является нагревание в трубчатых печах с конвекционными и радиантными секциями. Рафинатный раствор нагревается в печи 2, в колонне 3 от рафината отгоняется основная масса безводного растворителя, экстрактный раствор нагревается в печи 5. Основная масса растворителя отгоняется от экстракта в испарительной колонне 6. Однако посредством однократного испарения невозможно полностью отогнать растворитель от рафината и экстракта, довести содержание в них растворителя до сотых долей процента. Неиспарившийся остаток растворителя отгоняют водяным паром в отпарных колоннах. После такого отпаривания в рафинате и экстракте остается 0,005–0,02 % (мас.) растворителя. Отпаривание растворителя при его регенерации используют во всех процессах очистки растворителями.

Обезвоженный растворитель из верхней части колонн 3 и 6 поступает после конденсации в приемник 9, из которого вновь поступает в экстракционную колонну 1. В колоннах 4 и 7 растворитель полностью отпаривается от рафината и экстракта при помощи водяного пара. Выходящая сверху этих колонн смесь паров растворителя и воды поступает в секцию обезвоживания 8, где растворитель отделяется от воды. Обезвоженный растворитель направляется в емкость 9, вода — в спецканализацию или в парообразователь для получения пара, снова поступающего в отпарные колонны.

С целью сокращения энергозатрат для предварительного подогрева рафинатного раствора используют тепло выходящего из системы горячего рафината. Экстрактный раствор предварительно подогревают горячим растворителем, используют также тепло конденсации паров растворителя.

В рафинатном растворе содержится всего 10–30 % растворителя, в экстрактном — 85–95 %, а практически нелетучий компонент — экстракт — составляет в нем всего 5–15 %. Количество экстрактного раствора обычно больше, чем рафинатного.

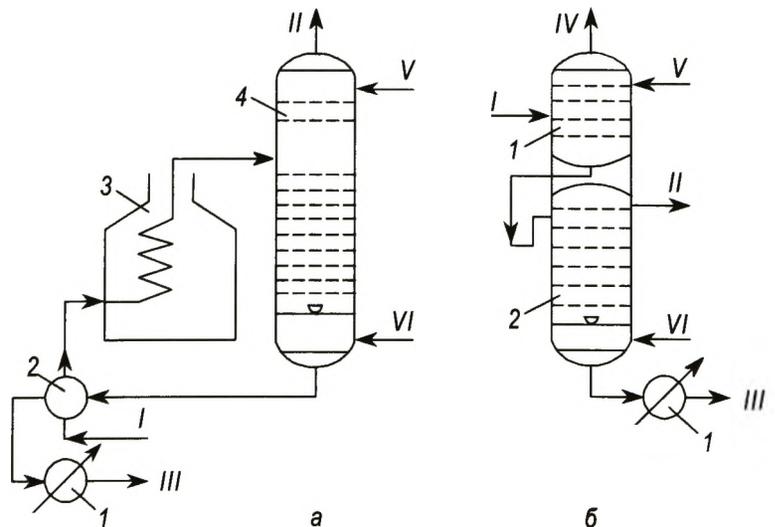
Рассмотрим подробнее регенерацию растворителей.

1. Регенерация из рафинатных растворов (рис. 3.13). Эта секция установки состоит из трубчатой печи 3 или парового (жидкостного) подогревателя, ректификационной колонны 4, теплообменника 2 и холодильника 1 (см. рис. 3.13, а). В колонне отделяется основная масса растворителя, испарившегося в нагревателе, и удаляются (продувкой водяным паром) остатки растворителя. Когда в рафинатном растворе относительно велико содержание растворителя и имеется возможность отделить часть обезвоженного растворителя путем однократного испарения, колонну разделяют на испарительную 1 и отпарную 2 секции колонны (см. рис. 3.13, б).

2. Регенерация из экстрактных растворов (рис. 3.14). Регенерацию растворителей из экстрактных растворов осуществить несколько сложнее, так как невозможно испарить в один прием основную массу растворителя. Применяют многоступенчатую (3–4 ступени) отгонку.

Рис. 3.13. Схемы регенерации растворителя из рафинатных растворов:

а — в одну ступень: 1 — холодильник; 2 — теплообменник; 3 — печь; 4 — колонна; б — в две ступени: 1 — испарительная колонна; 2 — отпарная колонна; 3 — холодильник; I — рафинатный раствор; II — пары воды и растворителя; III — рафинат; IV — пары обезвоженного растворителя; V — орошение; VI — водяной пар



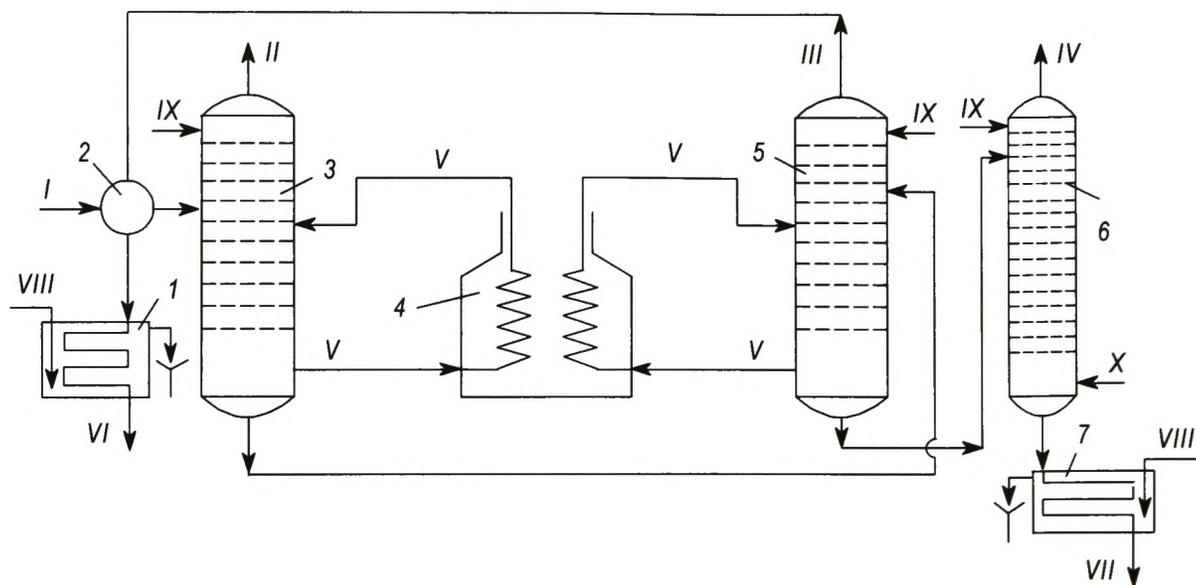


Рис. 3.14. Принципиальная схема трехступенчатой регенерации растворителя из экстрактных растворов:

1 — холодильник для растворителя; 2 — теплообменник; 3 — испаритель первой ступени; 4 — печь; 5 — испаритель второй ступени; 6 — отпарная колонна (третья ступень); 7 — холодильник для экстракта; I — экстрактный раствор; II — пары растворителя из первой ступени; III — пары растворителя из второй ступени; IV — пары растворителя и воды из отпарной колонны; V — рециркулирующий экстрактный раствор; VI — растворитель; VII — экстракт; VIII — вода; IX — орошение; X — водяной пар

В первой ступени (рис. 3.14) экстрактный раствор нагревается в теплообменнике 2 парами растворителя, выходящими из испарителя 5. Подогретый экстрактный раствор поступает в испаритель 3, где от него отделяется растворитель. Пары растворителя уходят из испарителя 3 сверху, а полуотпаренный экстрактный раствор подается в испаритель 5. Необходимое тепло вводится в испарители 3 и 5 циркулирующим через соответствующие змеевики печи 4 экстрактным раствором. Окончательно растворитель отгоняют в отпарной колонне 6.

3. Регенерация растворителей из смеси их с водой. Почти все растворители, применяемые в процессах селективной очистки, способны в разной степени растворять воду и растворяться в ней. Первое из указанных свойств приводит к потере растворяющей способности ряда растворителей, что не всегда желательно. Второе свойство обуславливает значительные потери растворителей, а также загрязнение сточных вод. Последние вопросы весьма важны, так как большинство растворителей удаляют из экстрактной или рафинатной фазы отпариванием открытым водяным паром. Эти обстоятельства заставили разработать специальные методы обезвоживания растворителей и извлечения их из воды, а также подсушку растворителей. В результате общие потери их значительно сократились: в современных процессах даже для наиболее летучих растворителей они не превышают 0,02–0,3 % (мас.) на очищаемое сырье.

Ниже приведены значения температуры кипения и растворимости двух промышленных растворителей в воде:

	Фурфурол	Фенол
Температура кипения (при атмосферном давлении), °С:		
растворителя	161,7	182,1
azeотропной смеси растворителя с водой	97,8	98,0
Растворимость при 38 °С, % (мас.):		
растворителя в воде	9,0	9,5
воды в растворителе	6,5	33,0
Содержание растворителя в азеотропной смеси, % (мас.)	35	9

Эти растворители образуют с водой смесь с постоянной температурой кипения и имеют относительно высокую растворимость в воде и воды в них. Для их разделения руководствуются значительной разницей в концентрациях растворителя в парах азеотропной смеси и в жидкой фазе охлажденного конденсата, состоящей преимущественно из растворителя, что позволяет отделять от него воду. Например, пары азеотропной смеси фурфурола и воды содержат 35 % фурфурола и 65 % воды. Сконденсированная и охлажденная смесь при разделении в сепараторе (при 38 °С) образует фурфурольный слой, содержащий 6,5 % воды, и водный слой, содержащий 9 % фурфурола.

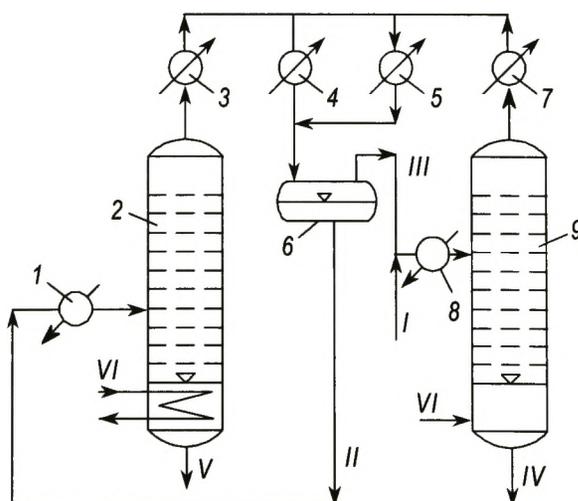
Вариант схемы отделения воды от растворителя изображен на рис. 3.15.

Смесь растворителя с водяным паром I после подогрева в нагревателе 8 поступает в колонну 9, а насыщенный водой растворитель II через подогреватель 1 в колонну 2. В этой колонне нагрев ведут глухим водяным паром, а в колонне 9 — открытым паром. Снизу колонны 2 выводится обезвоженный растворитель, а снизу колонны 9 — вода. Пары, уходящие сверху обеих колонн, являются смесью с постоянной температурой кипения. Эти пары конденсируются в парциальных конденсаторах 3 и 7 и холодильниках 4 и 5 и поступают в сепаратор 6, откуда верхний слой направляется в колонну 9, а нижний — в колонну 2.

При выделении таких растворителей из водных растворов и отгоне воды из них следует учитывать, что при ректификации растворителя, в котором растворено небольшое количество воды, низкокипящим компонентом является азеотропная смесь, а высококипящим — растворитель; при ректификации воды с небольшим количеством растворителя

Рис. 3.15. Схема регенерации растворителя из водных растворов с двумя колоннами:

1, 8 — паровые подогреватели; 2, 9 — ректификационные колонны; 3, 7 — парциальные конденсаторы азеотропных паров; 4, 5 — конденсаторы-холодильники; 6 — сепаратор; I — смесь растворителя с водяным паром; II — растворитель, насыщенный водой; III — вода, насыщенная растворителем; IV — вода; V — обезвоженный растворитель; VI — водяной пар

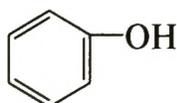


(водного слоя) низкокипящим компонентом при атмосферном давлении является та же азеотропная смесь, а высококипящим — вода.

3.2.1.2.2.1.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ФЕНОЛОМ

Фенол представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом. На воздухе и на свету фенол окрашивается сначала в розовый, а затем в красный цвет. Основные его физико-химические свойства приведены в табл. 3.2.

Структурная формула фенола



Фенол токсичен: отравление возможно парами и мельчайшими кристаллами фенола, образующимися при конденсации его паров на холодном воздухе. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 0,005 мг/л. Попадание фенола на кожу вызывает ожог. Эти существенные недостатки привели к постепенному выводу фенола из промышленной эксплуатации.

Фенол хорошо растворяет арены с короткими боковыми цепями, особенно полициклические, и смолы, молекулы которых обогащены ароматическими кольцами. Азотсодержащие соединения полностью переходят в экстракт. В зависимости от качества сырья и условий очистки содержание серы в результате очистки фенолом снижается на 30–50 %.

В заводской практике растворяющую способность фенола уменьшают добавлением к нему воды, однако при этом снижается и его избирательность. С увеличением обводненности фенола повышается выход рафинатов, но ухудшается их качество.

Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом представлена на рис. 3.16. Масляное сырье насосом 1 направляют в теплообменники 2, 3 для нагрева до температуры 110–115 °С и подают на верхнюю тарелку абсорбера 5. В низ абсорбера поступают пары азеотропной смеси фенола и воды. Сырье стекает по тарелкам абсорбера и, встречаясь с поднимающимися навстречу сырью парами, поглощает фенол. Водяной пар сверху абсорбера выводится в холодильник 4, и далее вода используется на нужды установки.

Сырье с абсорбированным в нем фенолом забирают снизу абсорбера 5 насосом 6, охлаждают в холодильнике 8 до требуемой температуры и вводят в среднюю часть экстракционной колонны 10 (которая является основным аппаратом установки). На верх этой колонны из приемника 27 подают осушенный фенол, предварительно нагретый в теплообменнике 11. Для снижения растворяющей способности фенола в нижнюю часть колонны 10 из емкости 14 предусмотрена подача фенольной воды.

Температуру растворов в верхней и средней частях колонны регулируют нагревом сырья и фенола. Необходимая температура низа колонны регулируется, главным образом, циркуляцией части экстрактного раствора насосом 7 через холодильник 9. В экстракционной колонне образуются два слоя: рафинатный и экстрактный.

Для более четкого выделения из сырья нежелательных компонентов должна быть установлена разность температур между верхом и низом колонны — температурный градиент экстракции. Эта величина составляет 10–15 °С при очистке дистиллятных фракций и 15–20 °С — при очистке деасфальтизатов. Температура экстракции в зависимости от сырья составляет обычно 45–115 °С. Расход фенола для различного сырья и с учетом требований к качеству рафината изменяется в широких пределах: при очистке дистиллятных фракций массовая кратность фенола к сырью составляет (1,5–2) : 1, при очистке деасфальтизатов — (2,5–3,5) : 1. Для получения базовых масел с индексом вязкости 95 и выше необходимо проводить углубление селективной очистки увеличением кратности растворителя к сырью. При выработке высокоиндексных масел кратность фенола к сырью достигает (2,5–3,5) : 1 для дистиллятного сырья и (3,5–4,5) : 1 — для остаточного.

Рафинатный раствор, содержащий до 20 % фенола, с верха колонны 10 выводят в промежуточный приемник 12, откуда направляют в секцию регенерации растворителя из рафинатного раствора. Экстрактный раствор, содержащий фенол, экстракт и практически всю вводимую в колонну воду, поступает с низа колонны 10 на прием насоса 23 в секцию регенерации растворителя из экстрактного раствора.

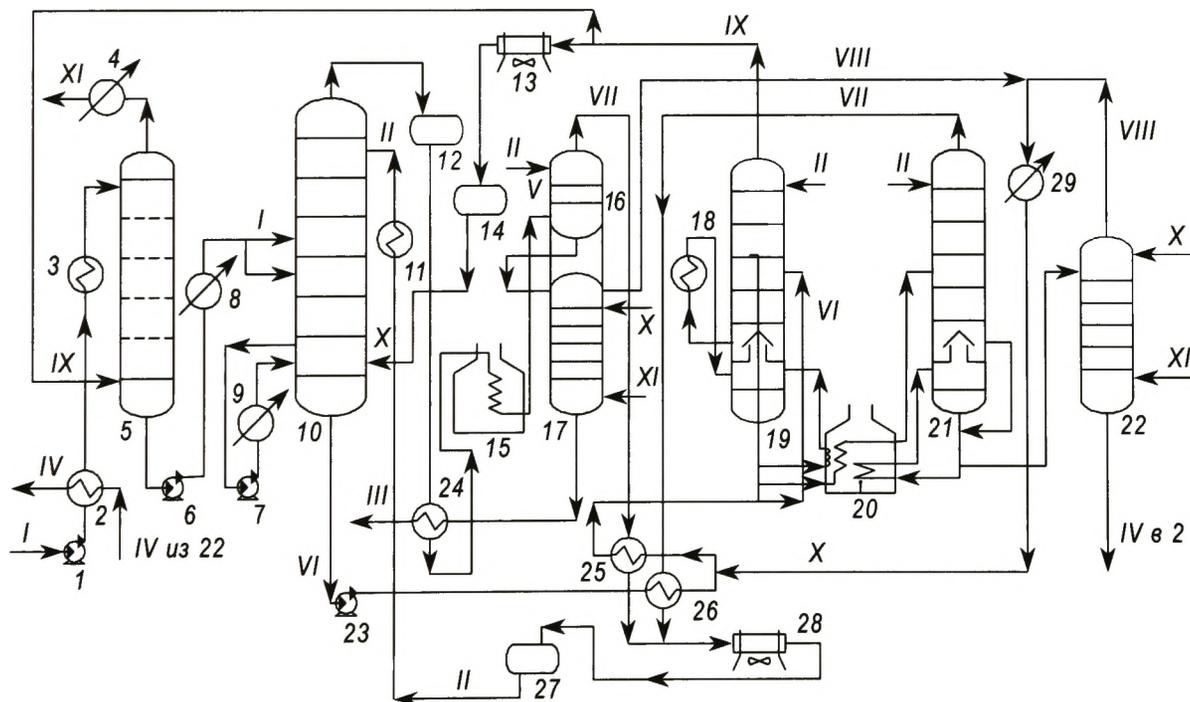


Рис. 3.16. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом:

1, 6, 7, 23 — насосы; 2, 3, 11, 18, 24–26 — теплообменники; 4, 8, 9, 29 — холодильники; 5 — абсорбер; 10 — экстракционная колонна; 12, 14, 27 — емкости; 13, 28 — аппараты воздушного охлаждения; 15, 20 — печи; 16 — рафинатная испарительная колонна; 17 — рафинатная отпарная колонна; 19 — сушильная колонна; 21 — испарительная колонна; 22 — экстракционная отпарная колонна;

I — сырье; II — осушенный фенол; III — рафинат; IV — экстракт; V — рафинатный раствор; VI — экстрактный раствор; VII — пары осушенного фенола; VIII — смесь паров фенола и воды; IX — пары азеотропной смеси фенола и воды; X — фенольная вода; XI — водяной пар

Рафинатный раствор из приемника 12 через теплообменник 24 вводят в змеевики трубчатой печи 15. С температурой 260–290 °С парожидкостная смесь поступает в среднюю часть испарительной колонны 16. Давление в колонне 16 составляет 0,13–0,16 МПа. Пары фенола с верха этой колонны конденсируются в теплообменнике 25 и воздушном холодильнике 28; конденсат поступает в приемник безводного фенола 27.

Раствор рафината с небольшим содержанием фенола (2–3 %) перетекает в колонну 17, где остатки фенола отгоняются острым паром, подаваемым в низ колонны. Пары воды и фенола с верха колонны 17 поступают в холодильник 29, конденсат вместе с экстрактным раствором направляется в сушильную колонну 19. Рафинат, содержащий не более 0,005 % фенола, с низа колонны 17 откачивается через теплообменник 24 в резервуарный парк.

Экстрактный раствор отводится насосом 23 из колонны 10, прокачивается через теплообменники 25, 26 и с температурой 120–130 °С поступает в колонну 19. В этой колонне экстрактный раствор обезвоживается: разделяется на пары азеотропной смеси фенола и воды и на остаток, состоящий из экстракта с основной массой фенола.

Часть паров азеотропной смеси с верха колонны 19 направляется в абсорбер 5, другая часть паров поступает в холодильник 13, где они конденсируются и в виде фенольной воды собираются в приемнике 14. Раствор экстракта собирается на полуглухой тарелке внутри колонны 19 и отсюда самотеком перетекает в теплообменник 18. Часть экстрактного раствора подогревается в теплообменнике 18 и подается в качестве горячей струи под глухую тарелку колонны 19. С низа колонны 19 обезвоженный экстрактный раствор прокачивается через часть змеевиков печи 20, где нагревается до 250–280 °С, и поступает в колонну 21. В колонне 21, работающей под давлением 0,2–0,3 МПа, выделяется почти весь фенол, пары которого конденсируются в теплообменнике 26 и холодильнике 28, откуда фенол поступает в приемник обезвоженного фенола 27. В качестве орошения он подается на верх колонны 10.

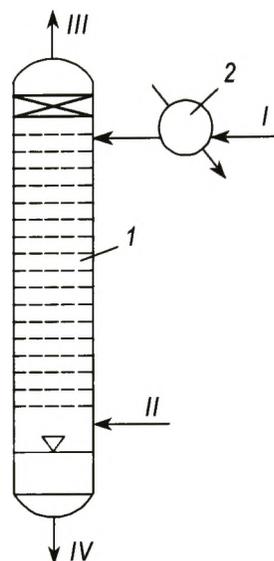
Экстрактный раствор с низа колонны 21 поступает в отпарную колонну 22. Для отгона остатков фенола в низ колонны подается острый пар; в качестве орошения на верх колонны вводится фенольная вода для снижения потерь ценных компонентов с экстрактом. Пары фенола и воды, выходящие сверху колонны 22, конденсируются в холодильнике 29; конденсат направляется в сушильную колонну 19. С низа колонны 22 экстракт откачивается через сырьевой теплообменник 2 в резервуарный парк. Успешная эксплуатация установок фенольной очистки во многом зависит от соблюдения материального баланса по водяному пару, т. е. от соблюдения равенства между общим расходом пара, подаваемого в отпарные колонны 17 и 22, и расходом пара, отводимого из абсорбера 5. Несоблюдение этого равенства приводит к переполнению системы фенольной водой.

При регенерации фенола из смеси его паров с водяными парами прибегают к поглощению фенола из паров азеотропной смеси в абсорбере. Поглотителем является масляное сырье, направляемое далее на экстракцию (рис. 3.17). При поступлении в абсорбер оно должно быть нагрето

Рис 3.17. Схема абсорбера для извлечения фенола из паров азеотропной смеси фенола и воды:

1 — абсорбер; 2 — подогреватель;

I — масляное сырье; II — пары азеотропной смеси фенола и воды;
III — водяной пар; IV — масляное сырье с извлеченным фенолом



до 110–115 °С во избежание конденсации водяного пара. По выходе из абсорбера в водяном паре должно содержаться всего 0,01–0,005 % паров фенола.

Характеристики масляного сырья и рафината из него, а также **условия селективной очистки фенолом** представлены ниже:

Показатель	Волгоградская нефть		Ромашкинская нефть
	Деасфальтизат	Масляный дистиллят	Деасфальтизат
Характеристика сырья			
Плотность ρ_4^{20}	0,903	0,886	0,907
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	23,5	6,5	20,8
Коксуемость, % (мас.)	1,16	—	1,1
Содержание серы, % (мас.)	—	—	1,6
Условия очистки			
Кратность фенола к сырью по массе	2 : 1	1,5 : 1	3 : 1
Температура, °С:			
вверху колонны	92–96	78–80	70
внизу колонны	75–80	60–65	62
Расход фенольной воды, % (мас.) на фенол	3,0	8,0	4,5
Характеристика рафината			
Выход, % (мас.) на сырьё	75	80	60
Плотность ρ_4^{20}	0,886	0,870	0,881
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	20,4	5,9	16,0
Коксуемость, % (мас.)	0,47	—	0,28
Содержание серы, % (мас.)	—	—	0,79

Примерный материальный баланс [% (мас.) от сырья] очистки масляных дистиллятов фенолом следующий:

Поступило	Фракция	Фракция	Получено	Фракция	Фракция
	350–420 °С	420–490 °С		350–420 °С	420–490 °С
Сырьё	100,0	100,0	Рафинат	66,7	63,0
Фенол	150,0	220,0	Экстракт	32,8	36,5
Итого	250,0	320,0	Фенол	149,8	219,7
			Потери	0,7	0,8
			Итого	250,0	320,0

На многих установках фенольной очистки имеется система «водного контура». Известно несколько вариантов его технологического оформления; один из таких вариантов представлен на рис. 3.18. Его особенностью является использование тепла горячего фенола, регенерированного из экстрактного раствора, для производства водяного пара со следующими параметрами: давлением 0,35–0,5 МПа, температурой 180–190 °С. Водяной пар, выходящий из абсорбера, конденсируется в аппарате 4. Конденсат направляется из приемника 1 в паросборник 2. Смесь водяного пара и неиспарившейся части конденсата возвращается из теплообменника 6 в паросборник 2 (с температурой 133 °С). Теплоносителем в аппарате 6 являются конденсирующиеся пары фенола, они же поступают в пароперегреватель 3, где насыщенный водяной пар, выходящий из паросборника 2, перегревается до 180–190 °С. Перегретый водяной пар используют затем в отпарных колоннах 17 и 22 (см. рис. 3.16).

Опыт эксплуатации типовых установок очистки масляных фракций фенолом показал, что при недостаточном числе тарелок в колонне 16 не всегда возможно четко отделить рафинат от фенола; это приводит к «замасливанью» фенола и ненужной рециркуляции рафината. Устранение этого недостатка достигается расположением колонны 16 рядом с отпарной колонной 17, а не над ней и увеличением числа тарелок в колонне 16 до 18, что обеспечивает отделение легких масляных фракций от фенола. Кроме того, в колонне 16 создается избыточное давление (0,22–0,26 МПа), достаточное для перетока рафинатного раствора снизу ее в верхнюю часть отпарной колонны 17 (см. рис. 3.16).

На ряде действующих установок насадочные тарелки в экстракционной колонне 6 (см. рис. 3.16) заменены на жалюзийные; предусмотрен также ввод фенольной воды в сырьевую линию и в верхнюю часть колонны. Иногда при увеличении производительности установок абсорбер 5 не справляется с работой — наблюдается проскок фенола, уход части его с водяным паром. Этот недостаток устраняют наращиванием абсорбера, увеличением его диаметра или диаметра наращенной части.

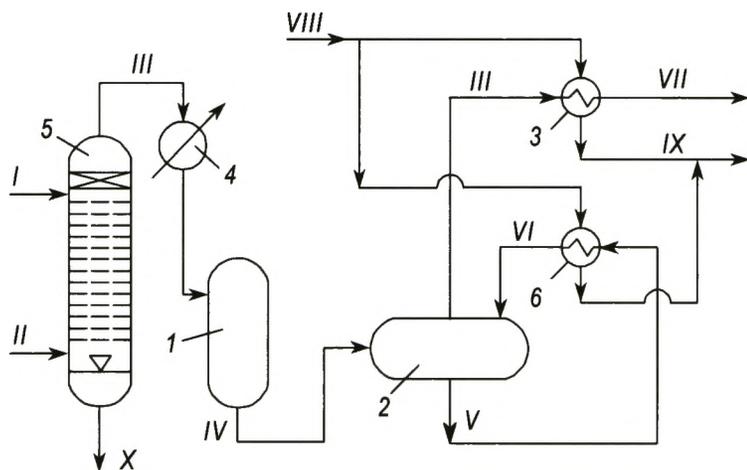


Рис. 3.18. Принципиальная технологическая схема «водного контура» установки фенольной очистки:

1 — промежуточная емкость; 2 — паросборник; 3 — пароперегреватель; 4 — конденсатор; 5 — абсорбер; 6 — теплообменник;

I — масляное сырье; II — пары азеотропной смеси фенола и воды; III — водяной пар; IV — конденсат; V — циркулирующий конденсат; VI — смесь водяных паров из неиспарившейся части конденсата; VII — перегретый водяной пар в отпарные колонны 17 и 22 (см. рис. 3.16); VIII — пары фенола из колонны 21; IX — смесь охлажденных паров и конденсата фенола; X — масляное сырье с извлеченным фенолом

Двухблочная укрупненная установка селективной очистки фенолом. Особенностью двухблочной укрупненной установки является наличие двух самостоятельных блоков экстракции и регенерации фенола из рафинатного раствора, позволяющих одновременно перерабатывать сырье двух видов (дистиллятное и остаточное или два разных дистиллята). Блок регенерации фенола из экстрактивных растворов — общий. Экстрактные растворы снизу обеих экстракционных колонн поступают на прием одного насоса, которым смесь подается в блок регенерации. Таким образом, с установки отводится смесь экстрактов. Для абсорбции фенола из паров азеотропной смеси установлен двухступенчатый абсорбер. Абсорбентом в первой ступени является остаточное сырье, а во второй — часть получаемого на установке экстракта. Этот рециркулирующий экстракт возвращается из абсорбера в блок регенерации. Вначале азеотропная смесь контактирует в абсорбере с остаточным сырьем.

Производительность каждого блока экстракции, входящего в состав укрупненной установки, равна производительности типовой установки. В связи с удвоением производительности установки в блоке регенерации фенола из экстрактивного раствора применены более крупные аппараты и более мощные насосы. По сравнению с типовой установкой (двумя параллельно действующими установками) двухблочная укрупненная установка более экономична. Применение ее вполне оправдано, если не нужно получать отдельно дистиллятный и остаточный экстракты.

Двухступенчатые установки селективной очистки фенолом. Наряду с одноступенчатой очисткой на нефтеперерабатывающих заводах применяют очистку масляного сырья фенолом в две ступени с целью получения: рафината, по свойствам не отличающегося от рафината одноступенчатой очистки; а также высокоароматизированного рафината и экстракта, используемых в качестве мягчителя шинных резин и наполнителя каучуков. Согласно принципиальной схеме процесса двухступенчатой фенольной очистки, ароматизированный продукт (экстракт I) получают при неглубокой очистке сырья в первой ступени экстракции. Рафинат первой ступени очистки обрабатывают свежей порцией растворителя во второй экстракционной колонне, в результате чего получают рафинат и вторичный экстракт (экстракт II).

Технологический режим работы установки двухступенчатой очистки фенолом деасфальтизата смеси сернистых нефтей следующий:

	Ступень I	Ступень II
Соотношение фенол : сырье, (об.)	2,1 : 1	3 : 1
Подача фенольной воды, % (об.) на фенол:		
на верх экстракционной колонны	1,6	—
в низ экстракционной колонны	8,1	3,5
Температура в экстракционной колонне, °С:		
вверху	88	92
в середине	85	87
внизу	80	81

Характеристики сырья и получаемых продуктов приведены ниже:

Показатель	Деасфальтизат	Рафинат	Экстракт	
			I	II
Выход, % (мас.) на сырье	100	66	15	19
Плотность ρ_4^{20}	0,914	0,889	0,995	0,931
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	23,3	18,8	85,6	22,4
Показатель преломления n_D^{20}	1,4991	1,482	1,5525	1,4959
Коксуемость, % (мас.)	1,24	0,47	—	1,2
Содержание серы, % (мас.)	1,19	0,78	3,18	2,57

Экстракт, полученный в результате неглубокой очистки фенолом деасфальтизата на первой ступени, не содержит циклоалкановых углеводов; содержание полициклических аренов составляет 81,6 %, смол — 11 %. В экстракте второй ступени содержится значительное количество (26,5 %) циклоалканов и сравнительно мало (5,9 %) смол. Рафинат по групповому химическому составу не отличается от рафината одноступенчатой очистки того же сырья, но выход его ниже.

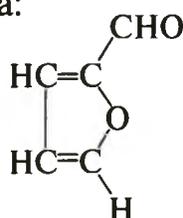
Высоковязкие деасфальтизаты, получаемые во второй ступени деасфальтизации при последовательной работе двух экстракционных колонн, обычно служат сырьем для выработки высоковязких индустриальных масел типа И-460ПВ и ИТД. Эти масла применяют для смазки тяжелонагруженного оборудования прокатных станков. Однако из-за повышенной коксуемости и относительно высокого содержания серы они не могут служить высоковязкими компонентами дизельных и автомобильных масел. При очистке высоковязких деасфальтизатов фенолом последовательно в двух колоннах можно получать рафинаты, по коксуемости и содержанию серы удовлетворяющие нормам на остаточный компонент для дизельных и автомобильных моторных масел.

Экстракты селективной очистки дистиллятного сырья фенолом обогащены аренами и неуглеводородными компонентами и могут служить сырьем для выработки высокоароматизированных масел, пластификаторов для резиновых и пластмассовых изделий, а также для получения сульфонов. Экстракты, получаемые при очистке деасфальтизатов, используют в битумном производстве и для получения беззольного кокса.

3.2.1.2.2.1.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ФУРФУРОЛОМ

Свежеполученный фурфурол представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом ржаного хлеба. На воздухе фурфурол постепенно осмoleется, приобретая сначала желтый цвет, а затем темно-бурый и почти черный. Осмoleние фурфурола значительно замедляется при хранении его в темноте и в атмосфере инертного газа, а также под слоем масла.

Структурная формула фурфурола:



Основные физико-химические свойства фурфурола приведены в табл. 3.2 (стр. 160).

Фурфурол токсичен, при местном поражении он оказывает раздражающее действие. Симптомами отравления человека являются нетвердая походка, нарушенная координация движений. Предельно допустимая концентрация фурфурола в воздухе не должна превышать 0,01 мг/л.

Фурфурол и вода при нормальных температурах обладают ограниченной взаимной растворимостью, с повышением температуры она возрастает. Критическая температура растворения фурфурола в воде равна 121 °С, соответствующая этой температуре концентрация фурфурола в растворе составляет 50,3 % (мас.). Присутствие воды в фурфуроле снижает его растворяющую способность и избирательность, что отрицательно сказывается на результатах очистки, поэтому содержание воды в фурфуроле не должно превышать 1 %.

Кратность фурфурола к сырью в зависимости от вязкости сырья и содержания в нем нежелательных компонентов составляет для дистиллятных масляных фракций 150–350, для остаточных 250–500 % (об.).

Помимо выбора оптимальных условий очистки для улучшения четкости разделения и увеличения выхода рафината при очистке фурфуролом применяют рециркуляцию части экстракта в нижнюю секцию экстракционной колонны; при этом из экстрактного раствора выделяются соединения с меньшей растворяющей способностью. Они поднимаются вверх вместе с сырьем, вновь контактируют с растворителем, создавая внутреннюю циркуляцию в колонне и повышая четкость разделения сырья на рафинат и экстракт. В результате применения рециркуляции экстракта (30–50 % на сырье) повышается выход рафината на 3–7 % (мас.) на сырье.

Технологическая схема однопоточной установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом представлена на рис. 3.19. На нефтеперерабатывающих заводах действуют как однопоточные, так и укрупненные комбинированные (двухпоточные) установки. Мощность однопоточных установок по сырью составляет 1000–1500 т/сут; укрупненных комбинированных установок — до 3000 т/сут. В качестве экстракционных аппаратов используют экстракционные колонны и роторно-дисковые контакторы.

Укрупненная комбинированная установка имеет по две секции деаэрации, экстракции, регенерации фурфурола из рафинатных растворов (что позволяет очищать сырье одного или одновременно двух видов) и одну секцию регенерации растворителя из экстрактных растворов. Двухпоточные установки по сравнению с однопоточными более экономичны по себестоимости продукции, повышенной производительности труда и т. д. К недостаткам укрупненных комбинированных установок следует отнести получение экстракта широкого фракционного состава в случае очистки дистиллятного сырья на одном блоке установки, а остаточного сырья — на другом, что усложняет утилизацию экстракта.

Нагретое до 140 °С масляное сырье насосом 1 подается в деаэратор 2, где оно водяным паром освобождается от растворенного воздуха. Из деаэратора 2 после охлаждения в холодильнике 17 сырье направляется в среднюю часть дискового контактора 6. Сверху вводится нагретый в подогревателе 3 фурфурол. Происходит экстракция. Рафинатный раствор

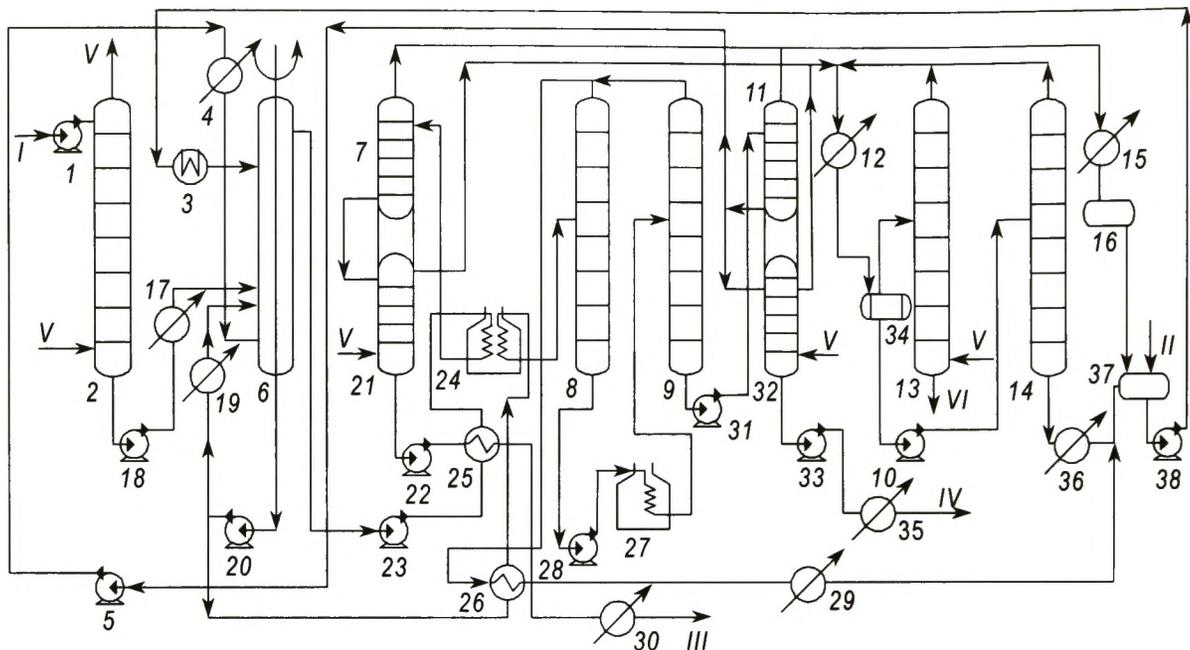


Рис. 3.19. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фурфуролом:

1, 5, 10, 16, 18, 20, 22, 23, 28, 31, 33, 38 — насосы; 2, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 32 — колонны; 6 — контактор; 3 — пароподогреватель; 4, 12, 15, 17, 19, 29, 30, 35, 36 — холодильники; 16, 34, 37 — емкости; 24, 27 — печи; 25, 26 — теплообменники; I — сырье; II — фурфурол; III — рафинат; IV — экстракт; V — водяной пар; VI — вода

выводится с верха контактора 6 насосом 23 подогревается в теплообменнике 25, печи 24 и поступает на отпарку растворителя последовательно в колонны 7 и 21. В колонну 21 вводится водяной пар. Рафинат с низа колонны 21 насосом 22 после охлаждения в теплообменнике 25 и холодильнике 30 выводится с установки. Экстрактный раствор с низа контактора 6 откачивается насосом 20 и направляется на регенерацию растворителя в колонну 8, подогреваясь в теплообменнике 26 и печи 24. Далее экстрактный раствор с низа колонны 8 подается насосом 28 в печь 27 для нагрева и далее в колонну 9. С низа колонны 9 насосом 31 — в колонну 11, откуда частично возвращается насосом 5 в низ контактора 6. Остальное количество перетекает в колонну 32. С низа 32 экстракт насосом 33 отводится с установки.

Таким образом, регенерация фурфурола из экстрактного раствора происходит в четыре ступени: в колоннах 8 и 9 — под давлением, в колоннах 11 и 32 — под вакуумом. В колонну 32, как и в колонну 21, подается водяной пар. Пары сухого фурфурола из колонн 7 и 11, а также из 8 и 9 конденсируются и собираются в емкости 37, откуда насосом 38 фурфурол подается в контактор 6.

Из колонн 21 и 32 пары фурфурола и воды направляются в систему разделения. Сконденсированные в холодильнике 12 вода и фурфурол собираются в емкости 34, где разделяются на два слоя: верхний — раствор фурфурола (7 %) в воде и нижний — раствор воды (6 %) в фурфуроле. Верхний слой вводится в колонну 13, обогреваемую острым водяным

паром. С низа колонны 13 уходит вода со следами фурфурола. Эта вода используется здесь же на установке для получения водяного пара. Таким образом, во-первых, сокращаются потери фурфурола, во-вторых, уменьшается загрязнение стоков. Нижний слой с емкости 34 подается в колонну 14, обогреваемую змеевиком с водяным паром (на схеме не показан). С низа колонны 14 сухой фурфурол охлаждается в холодильнике 36 и поступает в емкость 37. С верха колонн 13 и 14 уходят пары азеотропной смеси фурфурола и воды в холодильник 12 и емкость 34. Колонны 7–9, 11, 21, 32 орошаются сухим фурфуролом.

Для нейтрализации кислот, содержащихся в свежем фурфуроле, а также образующихся в процессе работы, на установке предусмотрен узел защелачивания фурфурола раствором Na_2CO_3 .

Технологический режим процесса селективной очистки фурфуролом приведен ниже:

Соотношение фурфурол : сырье:	
для дистиллятных фракций	(1,5–3,5) : 1
для деасфальтизата	(2,5–5) : 1
Температура, °С:	
в экстракционной колонне:	
верх	95–110
низ	55 – 75
на выходе из печи (рис. 3.19):	
рафинатный раствор из 24	200–220
экстрактный раствор из 27	230
Температурный градиент экстракции, °С	35–40

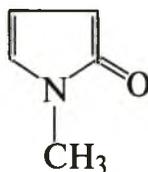
Материальный баланс фурфурольной очистки масляного сырья сернистых нефтей типа ромашкинской [в % (мас.)]:

	Фракция 300–400 °С	Фракция 400–500 °С	Деасфальтизат
<i>Поступило</i>			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Фурфурол	150,0	150,0	400,0
Итого	250,0	250,0	500,0
<i>Получено</i>			
Рафинат	74,0	76,0	76,0
Экстракт	26,0	24,0	24,0
Фурфурол	150,0	150,0	400,0
Итого	250,0	250,0	500,0

3.2.1.2.2.1.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

Характеристика растворителя. N-Метилпирролидон (НМП) представляет собой прозрачную слегка желтоватую жидкость с типичным аминовым запахом, имеет высокую растворяющую способность, селективность, гидролитическую и термическую стабильность, низкую коррозионность, малую токсичность.

Химическая формула NMP



NMP в промышленном масштабе производится в Германии (фирма BASF) и в России. Высокая стоимость NMP по сравнению с фенолом и фурфуролом обусловлена многостадийностью и сложностью его синтеза. Физико-химические свойства приведены в табл. 3.2 (стр. 160).

Основные преимущества NMP по сравнению с другими растворителями: высокая растворяющая способность по сравнению с фурфуролом и фенолом; низкая токсичность; высокая селективность; более высокая стойкость к окислению и термостойкость.

Главный недостаток NMP — способность окисляться под воздействием кислорода воздуха с образованием продуктов окисления, вызывающих не только разложение растворителя, но и коррозию оборудования.

С целью предотвращения процесса окисления растворителя на установке селективной очистки масел (УСОМ) NMP предусмотрены следующие технологические мероприятия: хранение NMP под азотной подушкой для предотвращения контакта растворителя с кислородом воздуха; деаэрирование сырья перед экстракцией; нейтрализация циркулирующего растворителя, с целью удаления продуктов окисления и органических кислот, поступающих вместе с сырьём; применение в оборудовании легированных металлов, менее подверженных воздействию и коррозии.

Технологическая схема установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном приведена на рис. 3.20.

Для того чтобы предотвратить окисление растворителя и образование коррозионно-агрессивных побочных продуктов, сырье направляют в деаэратор 1, где из сырья удаляют растворенный воздух, и далее — в экстрактор 2. Экстрактор оборудован контактными устройствами (металлическая насадка, ситчатые тарелки или другие устройства), позволяющими равномерно распределить поднимающийся поток диспергированной масляной фазы в слое растворителя. На верх экстрактора вводят свежий растворитель, который противотоком спускается в низ колонны, растворяя нежелательные компоненты сырья. В нижнюю часть деаэратора (под тарелки) с верха колонны 10 подают пары «N-метилпирролидоновой воды», содержащие небольшое количество растворителя, для снижения его потерь.

Рафинатный раствор с верха экстрактора, нагреваясь в теплообменнике 21 и печи 12 поступает в колонну 3, где происходит испарение основного количества NMP. Паровая фаза отводится в емкость сухого растворителя (на схеме не показана). Рафинатный раствор перетекает в вакуумную отпарную колонну 4, в низ которой подают водяной пар. Рафинат с низа колонны откачивают с установки, пары влажного NMP конденсируются в холодильнике 19 и направляются в сборник влажного растворителя 22.

Экстрактный раствор с низа экстрактора 2 подогревается в теплообменниках 14 и 15 и поступает в испарительную колонну 5, где отгоняется основное количество воды и часть растворителя. Продукт с низа колонны 5

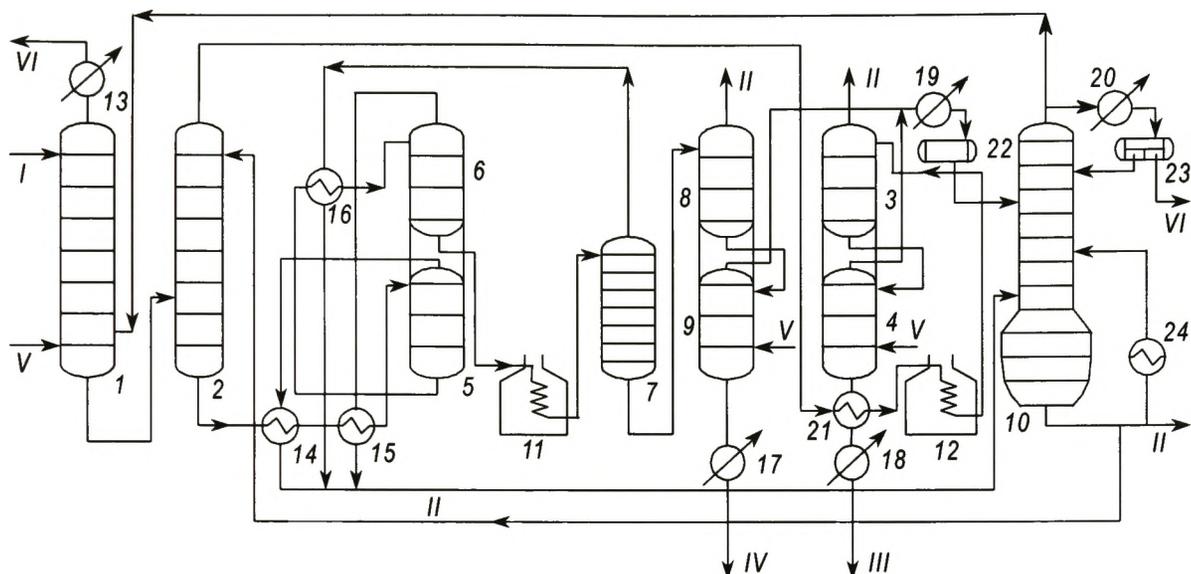


Рис. 3.20. Технологическая схема очистки масляного сырья N-метилпирролидоном:

1 — деаэратор; 2 — экстрактор; 3 — вакуумная испарительная колонна рафината; 4 — вакуумная отпарная колонна рафината; 5, 6, 7 — испарительные колонны экстракта; 8 — вакуумная испарительная колонна экстракта; 9 — вакуумная отпарная колонна экстракта; 10 — колонна осушки НМП; 11, 12 — печи; 13, 17, 18, 19, 20 — холодильники; 14–16, 21, 24 — теплообменники; 22, 23 — емкости;

I — сырье; II — растворитель; III — рафинат; IV — экстракт; V — водяной пар; VI — легкое масло

нагревается в теплообменнике 16 и подается в колонну 6. Осушенный экстрактивный раствор с низа колонны 6 подогревается в печи 11 и поступает в колонну 7, где отгоняется основное количество растворителя. Колонны 5, 6, 7 работают под постепенно повышающимся избыточным давлением по ходу продукта. Далее экстрактивный раствор последовательно поступает в колонны 8 и 9, в которых под вакуумом происходит окончательная отгонка НМП от экстракта. Экстракт с низа колонны 9 охлаждается в холодильнике 17 и откачивается в парк.

Пары влажного НМП из отпарных колонн рафината и экстракта конденсируются в холодильнике 19 и собираются в сборнике 22, откуда откачиваются в колонну осушки 10 НМП. Пары воды с легким маслом с верха колонны 10 конденсируются в холодильнике 20 и направляются в емкость 23, откуда возвращаются в виде орошения в колонну 10. Избыток легкого масла выводится с установки. С низа колонны 10 выводится сухой НМП, который после охлаждения направляется в верхнюю часть экстрактора.

Эффективность процесса очистки зависит также от группового химического состава сырья, который может меняться независимо от его фракционного состава.

В процессе эксплуатации необходимо вносить коррективы в режим экстракционной очистки, исходя из фактического качества сырья, поступающего на очистку. Подбор оптимальных параметров и регулирование режима следует выполнять путем малых изменений, что позволяет поддерживать стабильную работу колонны.

Время пребывания сырья в экстракционной колонне зависит от величины поступающих потоков (сырья и растворителя), места ввода сырья в колонну и составляет более 1 ч.

Кратность растворителя к сырью целесообразно поддерживать по возможности меньшей, так как при этом значительно сокращаются энергозатраты на регенерацию растворителя, кроме того, при меньшей кратности повышается пропускная способность экстракционной колонны. Практически оптимальную кратность подбирают при установившемся режиме экстракции, увеличивая подачу сырья или снижая подачу растворителя в пределах обеспечения требуемой глубины очистки. Вначале устанавливают кратность в нормируемых пределах, обеспечивающую требуемое качество рафината. Температуру верха при этом выдерживают на несколько градусов ниже КТР. Затем устанавливают температуру низа экстракционной колонны.

С точки зрения уменьшения энергозатрат вначале снижают температуру экстрактивного раствора, а затем увеличивают подачу воды.

Однако для снижения вязкости экстрактивного раствора понижение температуры имеет ограничение. При нормальном температурном режиме экстракции и расходе НМП-воды подбирают оптимальное соотношение растворитель : сырье, увеличивая загрузку по сырью.

При подборе оптимального соотношения и максимальной загрузки по сырью необходимо особое внимание обращать на содержание растворителя в рафинатном растворе, не допуская превышения растворителя, что может привести к нарушению не только режима очистки, но и режима регенерации рафинатного раствора.

Показатели процесса очистки масляного сырья (МД — масляный дистиллят 420–500 °С; Д — деасфальтизат) N-метилпирролидоном приведены ниже:

	МД	Д
Характеристика сырья		
Плотность ρ_4^{20}	0,910	0,917
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	9,5	22,0
Коксуемость, % (мас.)	—	0,25
Содержание серы, % (мас.)	2,0	1,95
Условия очистки		
Кратность НМП к сырью, (мас.):	(1,5–2,2) : 1	(1,4–2,6) : 1
Температура, °С:		
вверху колонны	54–66	72–76
внизу колонны	49–60	67–73
Расход НМП-воды, % на НМП	1,3–1,4	0,9–0,95
Характеристика рафината		
Выход, % (мас.) на сырье	58,5	55,9
Плотность ρ_4^{20}	0,875	0,885
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	6,5	19,5
Коксуемость, % (мас.)	—	0,32
Содержание серы, % (мас.)	0,95	1,20

Примерный **материальный баланс** очистки масляного дистиллята 420–500 °С НМП приведен ниже:

<i>Поступило</i>	
Сырье	100
N-метилпирролидон	180
NMP водный	1,4
В том числе:	
вода	1,1
NMP	0,3
Всего	281,4

<i>Получено</i>	
Рафинатный раствор	73,3
В том числе:	
рафинат	58,3
NMP	15,0
Экстрактный раствор	207,7
В том числе:	
экстракт	41,4
NMP	165,0
вода	1,3
Потери	0,4
Всего	281,4

3.2.1.2.2.1.4. ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ УСТАНОВОК СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Экстракционные колонны. Применяют экстракционные колонны насадочного и тарельчатого типов. В насадочной колонне (рис. 3.21) насадка состоит из колец Рашига размером 30 × 30 или 50 × 50 мм. Экстракционные колонны тарельчатого типа оборудованы каскадными, жалюзийными, клапанными или сетчатыми тарелками. В верхней и нижней частях колонн имеются свободные зоны для отстаивания рафинатного и экстрактного растворов соответственно. Высота колонн — от 12 до 35 м, диаметр — от 2 до 5 м в зависимости от производительности.

Роторно-дисковые контакторы (РДК). В промышленной практике очистки масляного сырья фурфуролом в качестве экстракционных аппаратов применяют РДК. На внутренних стенках РДК (рис. 3.22) закреплены

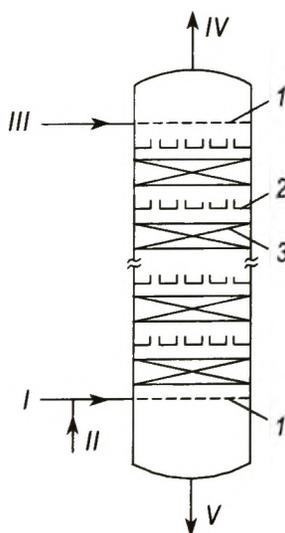


Рис. 3.21. Схема насадочной экстракционной колонны:

I — маточники для растворителя и сырья; *2* — распределительная тарелка; *3* — насадочная тарелка;
I — сырье; *II* — ввод промежуточного рафината;
III — ввод растворителя; *IV* — вывод рафинатного раствора; *V* — вывод экстрактного раствора

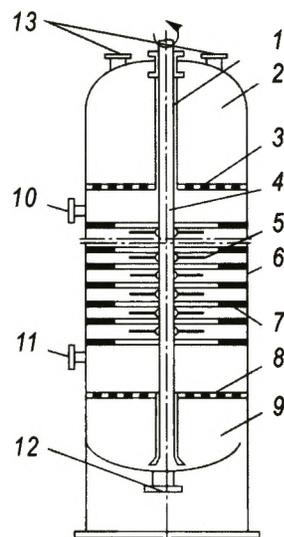


Рис. 3.22. Роторно-дисковый контактор:

1 — кожух вала; *2, 9* — верхняя и нижняя отстойные зоны; *3, 8* — сетчатые тарелки; *4* — вал ротора; *5* — роторные диски; *6* — корпус; *7* — статорные кольцевые перегородки; штуцеры для ввода: *10* — растворителя; *11* — сырья; штуцеры для вывода раствора: *12* — экстрактного; *13* — рафинатного

статорные кольцевые перегородки 7, образующие по высоте аппарата ряд отделений (секций). Через ось РДК проходит вертикальный вал 4 с закрепленными на нем дисками 5 (ротор), вращающимися между кольцевыми перегородками. Ротор приводится во вращение электродвигателем через редуктор, позволяющий при необходимости изменять частоту вращения ротора без остановки аппарата. Вращающиеся диски ротора вместе с кольцевыми перегородками статора образуют экстракционную зону контактора, выше и ниже которой расположены отстойные зоны, отделенные от экстракционной зоны ситчатыми тарелками 3, 8. Для устранения кольцевого движения жидкости части вала ротора, проходящие через отстойные зоны, заключены в кожух 1. Сырье и фурфурол вводят в контактор тангенциально к направлению вращения вала ротора.

Примерные размеры контактора: диаметр 2,4–3 м; высота 13–13,4 м; диаметр отверстий статора 1,6 м; диаметр дисков ротора 1,2 м; число секций 20; высота секций 0,29 м; частота вращения ротора 18–25 мин⁻¹. Роторно-дисковый контактор имеет большую пропускную способность, суммарные объемные скорости сырья и фурфурола в нем значительно выше, чем в насадочных колоннах. Применение РДК взамен насадочных колонн позволяет значительно повысить эффективность очистки масляных фракций: при этом также снижается расход растворителя, возрастает выход рафината, улучшается его качество; при равной пропускной способности размеры РДК меньше, чем насадочной или тарельчатой экстракционной колонны. Применять РДК для фенольной очистки не рекомендуется, поскольку в этом случае из-за относительно высокой вязкости фенольных растворов снижаются производительность установки и качество рафината, наблюдается эмульгирование фаз и резко возрастает содержание растворителя в рафинатном растворе. С целью повышения эффективности экстракции исследуется возможность использования

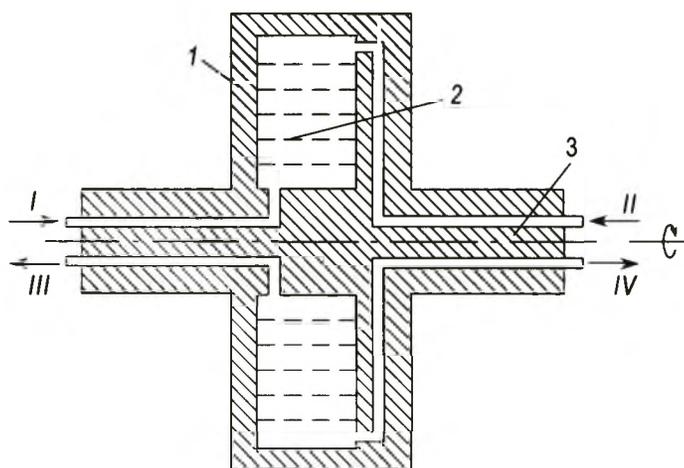


Рис. 3.23. Принципиальная схема горизонтального центробежного экстрактора:

1 — корпус ротора; 2 — перфорированные перегородки; 3 — вал ротора; I — растворитель; II — сырье; III — рафинатный раствор; IV — экстрактивный раствор

экстракционных аппаратов, в которых жидкостям сообщается пульсационное или возвратно-поступательное движение.

На ряде установок селективной очистки масляного сырья применяют **центробежные экстракторы** (рис. 3.23), в которых интенсивный контакт сырья и растворителя, разделение фаз достигаются под действием центробежных сил путем увеличения эффективной разности плотностей фаз. Экстракция сырья растворителем происходит в роторе, вращающемся с частотой $(1,5-3) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$,

внутри которого размещены перфорированные цилиндры. Сырье вводят в периферийную часть, а растворитель — около оси ротора. При необходимости по специальному каналу к периферии или в осевую часть ротора подают фенольную воду. Под действием центробежных сил растворитель движется через отверстия в цилиндрах из одной кольцевой полости в другую по направлению к периферии и вытесняет оттуда сырье к центру ротора. Сырье перемещается через цилиндры по переливным патрубкам. В каждом межцилиндровом пространстве образуется своя поверхность раздела фаз. Рафинатный и экстрактный растворы разделяются в центральной и периферийной отстойных камерах и выводятся из ротора по специальным каналам на регенерацию растворителя. Диаметр экстрактора составляет 1,2–1,5 м, производительность 100–160 м³/ч.

По сравнению с экстракционными колоннами центробежные экстракторы обеспечивают более высокую степень контакта сырья с растворителем и имеют меньший объем. К недостаткам центробежных экстракторов следует отнести вибрацию аппарата вследствие загрязнения исходных растворов образующимися осадками и сложность удаления последних.

3.2.1.3. ОЧИСТКА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ ПАРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ (ДУОСОЛ-ПРОЦЕСС)

Дуосол-процесс сочетает два процесса — деасфальтизацию и селективную очистку в присутствии парных растворителей. Для первого процесса в качестве растворителя используют пропан, для второго — смесь фенола и крезола.

Очистка парными растворителями основана на использовании двух взаимно малорастворимых селективных растворителей, один из которых избирательно растворяет желательные компоненты сырья, а другой — нежелательные. Одним из растворителей в дуосол-процессе является пропан, обладающий деасфальтирующими свойствами и растворяющий желательные компоненты сырья, а другим растворителем — смесь фенола и крезола («селекто»), растворяющая нежелательные компоненты. В результате получают рафинат (целевой продукт), экстракт и асфальт или их смесь — побочные продукты.

Свойства пропана и фенола мы рассмотрели ранее. Поэтому рассмотрим кратко только свойства крезолов (изомеров оксиметилфенола). Крезолы выделяют из фенольного масла каменноугольной смолы. **Физико-химические свойства крезолов** приведены ниже:

	o-Крезол	m-Крезол	n-Крезол
Молекулярная масса	108,06	108,06	108,06
Плотность при 40 °С, кг/м ³	1034	1018	1018
Показатель преломления n_D^{20}	1,5470	1,5400	1,5400
Температура, °С:			
кипения	190,8	202,8	201,1
вспышки	81,0	86,0	86,0
Теплота испарения (при температуре кипения изомера), кДж/кг	393,5	421,0	421,0

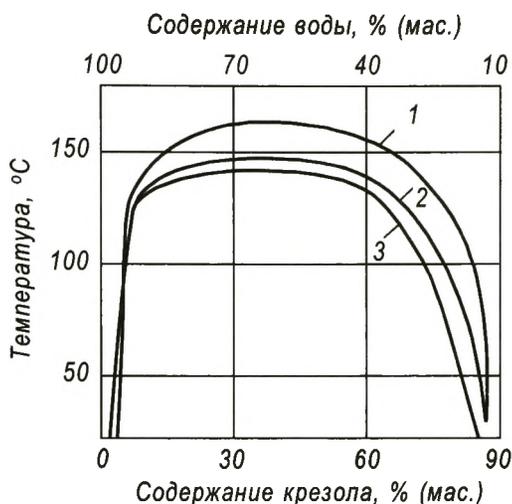


Рис. 3.24. Фазовая диаграмма взаимной растворимости системы крезол-вода:

1 — *o*-крезол; 2 — *m*-крезол; 3 — *p*-крезол

Критические температуры растворения (°C) нефтяных фракций в крезолах сравнительно низки, о чем свидетельствуют следующие данные:

	Масла с ИВ 112	Масла с ИВ 30
<i>o</i> -Крезол	76	28
<i>n</i> -Крезол	98	48

Из гудронов и полугудронов, смолистых и малосмолистых нефтей при помощи дуосол-процесса можно получать остаточные масла с меньшей коксуемостью и более высоким выходом по сравнению с маслами, полученными при последовательно проводимых процессах деасфальтизации пропаном и очистки фенолом. Сравнение селективности этих процессов (на примере гудрона волгоградских нефтей) показывает, что общие потери полезных компонентов с экстрактом и асфальтом составляют (в %):

Дуосол-процесс	12,7
Деасфальтизация в две ступени с очисткой фенолом	26,9
Деасфальтизация в одну ступень с последующей очисткой фенолом	36,0

Эти данные свидетельствуют о большей избирательности дуосол-процесса. Увеличение выхода рафината при очистке парным растворителем благодаря более полному извлечению из сырья полезных компонентов приводит к снижению его себестоимости.

Однако, из-за наличия в смеси растворителей сжиженного пропана процесс необходимо проводить при повышенном давлении; крезол, обладающий высокой растворяющей способностью и, следовательно, имеющий низкие КТР с сырьем, ограничивает температурные условия процесса экстракции, что осложняет очистку вязкого парафинистого сырья; фенол повышает КТР сырья в крезоле. Соотношение крезола и фенола определяется видом очищаемого сырья: при очистке высокоароматизированного сырья в смеси должно быть увеличено содержание крезола, при очистке парафинового сырья — содержание фенола. В зависимости от вида сырья содержание крезола составляет 40–65 % (мас.). С увеличением расхода парного растворителя снижается выход рафината и улучшается его качество.

На результаты очистки влияет также соотношение между пропаном и селекто. С повышением кратности пропана к сырью при постоянном расходе селекто несколько увеличиваются выход и вязкость рафината. При неизменной кратности пропана к сырью и увеличении расхода селекто снижаются выход и вязкость рафината, улучшается его цвет и повышается индекс вязкости. В присутствии воды растворяющая способность парного растворителя уменьшается, поэтому его содержание не должно превышать 0,5 % (мас.).

На качество и выход рафината в значительной степени влияют соотношение растворитель : сырьё (табл. 3.6) и состав фенолокрезольной смеси. Эти факторы подбираются опытным путем в зависимости от качества сырья. Для получения высококачественных масел расход растворителя по отношению к сырью больше: пропана в 3–4 раза и фенолокрезольной смеси в 4–6 раз.

Таблица 3.6. Влияние отношения растворитель : сырьё на выход и качество рафината

Соотношение (растворитель : сырьё)		Выход рафината, % (об.)	Индекс вязкости рафината	Коксуемость рафината, %
Пропан	Фенолокрезольная смесь (40 : 60)			
Сырьё без растворителей		100	20	2,3
2,0	1,5	85	60	0,72
4,0	1,5	77	58	0,51
4,0	4,0	67	82	0,10
4,0	6,0	60	83	0,07

Обычно дуосол-очистку проводят при температуре 50–60 °С, давлении 2,0–2,4 МПа и содержании крезоло в селекто 49–51 % (мас.). Содержание рафината в рафинатном растворе составляет 14–25 % (мас.), содержание экстракта в экстрактном растворе 8–10 % (мас.). Из-за малой взаимной растворимости фенолокрезольной смеси и пропана содержание первой в рафинатном растворе и второго в экстрактном растворе составляет 20–22 % (мас.). К недостаткам процесса очистки парными растворителями относятся: сильное разбавление сырья растворителем; высокие первоначальные и эксплуатационные затраты на регенерацию растворителей; громоздкое аппаратное оформление; токсичность фенола и крезоло.

В промышленных условиях сырьё обрабатывают растворителями в горизонтальных деасфальтизаторах и экстракторах с принудительной перекачкой экстрактного раствора. Диаметр экстрактора составляет 2–3 м, длина — 16–27,5 м, число экстракторов на установке — от 5 до 9. Температурный градиент экстракции в отличие от такового в экстракционных колоннах невелик и не превышает 4–6 °С. Исследования показали возможность замены горизонтальных экстракторов на аппараты колонного типа и на роторно-дисковые контакторы, что не только упрощает схему экстракции, но значительно уменьшает объем перекачиваемых экстрактного и асфальтового растворов, снижает необходимую кратность селекто к пропану, а значит, и энергетические затраты.

Технологическая схема установки очистки нефтяных остатков парными растворителями приведена на рис. 3.25. Установка очистки нефтяных остатков парными растворителями состоит из пяти секций: первая —

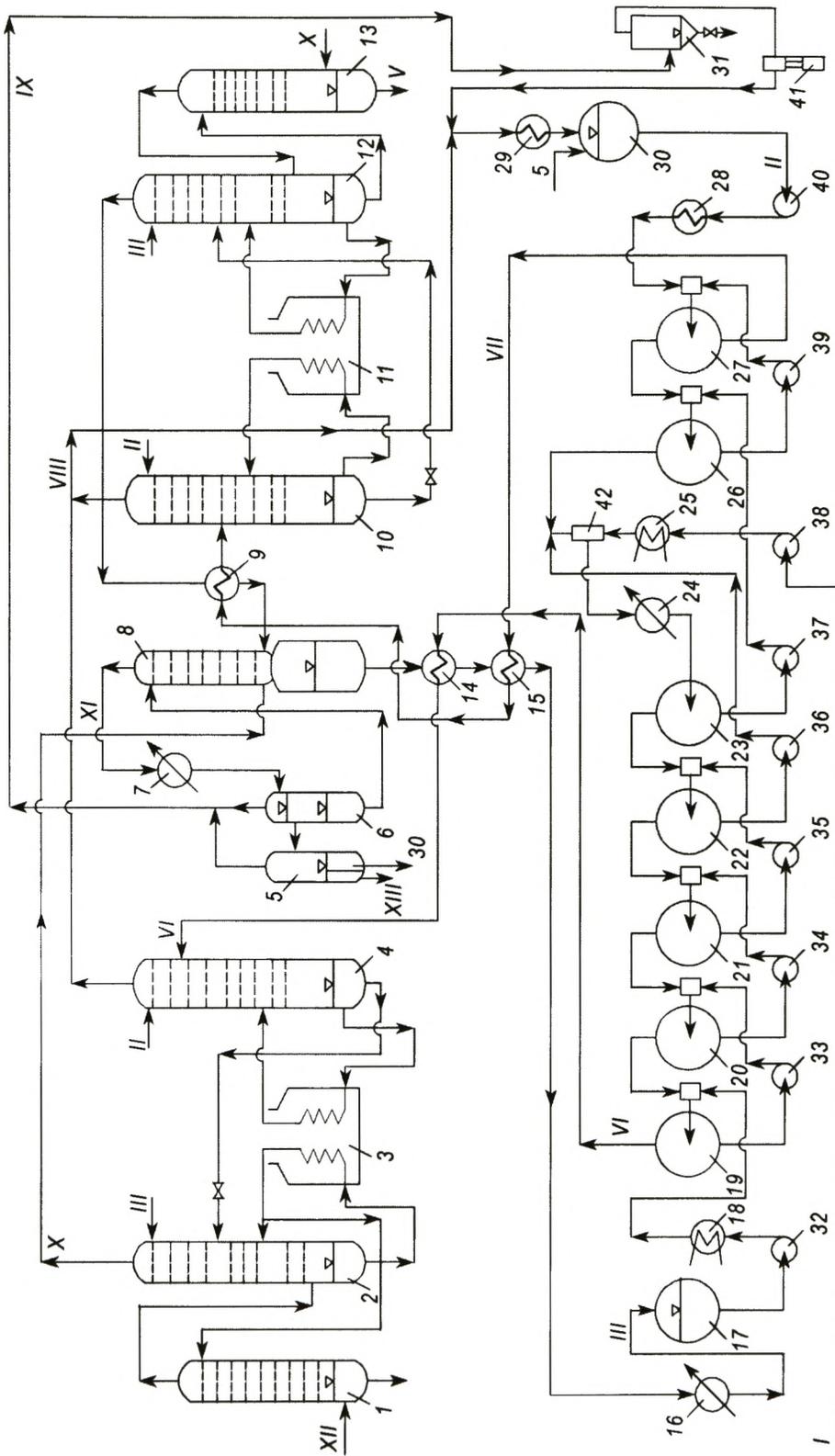


Рис. 3.25. Принципиальная технологическая схема установки очистки остатков парными растворителями — пропаном и селекто (в отделении регенерации растворителей насосы не показаны):

1, 2, 4 — колонны для регенерации растворителей из рафинатного раствора; 3, 11 — печи; 5 — отстойники; 6 — декантатор; 7, 16, 24 — холодильники; 9, 14, 15, 28, 29 — теплообменники; 8 — колонна для обезвоживания селекто; 10, 12, 13 — колонны для регенерации растворителей из экстрактного раствора; 17, 30 — емкости; 19–23, 26, 27 — экстракторы; 18, 25 — паровые подогреватели; 31 — брызгоотделитель; 32–40 — насосы; 41 — пропановый компрессор; 42 — смеситель сырья с рафинатным и экстрактным растворами;

I — сырье; II — пропан; III — селекто; IV — рафинат; V — экстракт; VI — рафинатный раствор; VII — экстрактный раствор; VIII — пары пропана высокого давления; IX — пары пропана низкого давления; X — пары селекто; XI — пары азеотропной смеси селекто с водой; XII — водяной пар; XIII — вода

экстракции и деасфальтизации сырья растворителями; вторая, третья и четвертая — регенерации растворителя из рафинатного, экстракционного и асфальтового растворов соответственно; пятая — обезвоживания смеси фенола и крезола и регенерации растворителя из водных растворов.

Секция экстракции включает семь экстракторов со смесительными устройствами. Сырье подается насосом 38 через паровой подогреватель 25 в смеситель 42. Здесь сырье смешивается с рафинатной фазой, выходящей из экстрактора 26, и экстракционной фазой, подаваемой насосом 36 из экстрактора 22. Из смесителя смесь после охлаждения в холодильнике 24 вводится в экстрактор 23. Предварительный нагрев сырья и последующее охлаждение смеси, выходящей из смесителя 42, зависят от характера очищаемого сырья и должны обеспечить полную однородность смеси и необходимую температуру перед экстрактором 23. Температура в экстракторе должна быть ниже температуры полной взаимной растворимости компонентов смеси, чтобы обеспечить ее разделение на две фазы.

Растворители подают в концевые экстракторы. В первый экстрактор 27 насосом 40 подается пропан. Теплообменник 28 (может служить холодильником или подогревателем), поддерживает температуру пропана в пределах 37–47 °С. Фенолокрезольная смесь (селекто) насосом 32 через подогреватель 18 вводится при 35–52 °С в седьмой экстрактор 19. До входа в каждый экстрактор происходит смешение верхнего слоя жидкости, поступающей из предыдущей ступени, с нижним слоем из последующей ступени; в экстракторе смесь разделяется на два новых слоя измененного состава — рафинатный и экстракционный.

Верхний слой — рафинатный раствор — движется от экстрактора 23 к последнему экстрактору 19. В экстракторах 26 и 27 жидким пропаном обрабатываются только экстракционные слои. Нижний слой — экстракционный раствор — перекачивается насосами в обратном направлении. Конечными продуктами экстракции являются: верхний слой (рафинатный раствор), образующийся в экстракторе 19, и нижний слой (экстракционный раствор), уходящий из экстрактора 27. Каждый раствор под давлением, поддерживаемым в экстракторах, направляется в свою систему регенерации растворителя.

Рафинатный раствор из экстрактора 19 проходит через теплообменник 14, где нагревается до 125 °С теплом селекто, выходящего из колонны 8, и поступает в верхнюю часть пропановой рафинатной колонны 4. Давление в колонне 4 составляет 1,5–1,9 МПа. На верхнюю тарелку этой колонны в качестве орошения подается пропан из емкости 30. Сверху колонны отводятся пары пропана, которые конденсируются в конденсаторе-холодильнике 29, и жидкий пропан стекает в сборник 30, откуда вновь возвращается в экстракционную систему. Температура внизу колонны 4 поддерживается около 300 °С, для чего часть рафинатного раствора забирают снизу колонны, прокачивают через змеевики печи 3 и возвращают в колонну с температурой 330–340 °С.

Рафинатный раствор снизу колонны 4, содержащий 0,2–0,3 % пропана, под действием разности давлений поступает в селектовую колонну 2. Давление в ней составляет 0,17 МПа. Сверху этой колонны выводят пары селекто и остатков пропана, которые направляют в колонну 8. Тепло, необходимое для отгонки растворителя в колонне, вносится рафинатом,

циркулирующим по схеме: низ колонны 2 → печь 3 → середина колонны 2. Температура в колонне 2 поддерживается, таким образом, на уровне 330–340 °С. Часть рафината снизу колонны 2 подается наверх колонны 1, в низ которой подается перегретый водяной пар. Пары из колонны 1 вводятся в нижнюю часть колонны 2, а рафинат снизу колонны 1 направляется через трубчатый паровой генератор, служащий для получения перегретого водяного пара, и холодильник (на схеме не показаны) в резервуар целевого продукта. Водяной пар, получаемый в парогенераторе, вводится в низ колонны 1.

Экстрактный раствор, уходящий из экстрактора 27, направляется через теплообменник 15, где подогревается горячим селекто, и теплообменник 9, где нагревается теплом конденсации паров селекто, в пропановую экстрактную колонну 10. В ней поддерживается давление 1,95–2,1 МПа; температуры: вверху 60–80, внизу 270–305, поступающего раствора около 150 °С. На верхнюю тарелку колонны 10 подается орошение — жидкий пропан. Температурный режим колонны поддерживается циркуляцией части остатка через один из змеевиков печи 11, где раствор нагревается до 310–320 °С.

Балансовое количество экстрактного раствора снизу колонны 10 передавливается (за счет разности давлений) в верхнюю часть фенол-крезольной колонны 12; орошением является селекто из колонны 8. Давление в колонне 12 составляет 0,17 МПа, температура вверху и внизу колонны 190–205 и 270–340 °С соответственно. Смесь паров фенола, крезоло, остатков пропана и воды, выходящая сверху колонны 12, поступает в теплообменник 9, где используется основное количество тепла их конденсации; парожидкостная смесь растворителя, паров воды и пропана направляется в нижнюю часть колонны 8 для обезвоживания.

Остаток колонны 12 частично циркулирует через второй змеевик печи 11, а основное его количество выводится в отпарную колонну 13. Используемый для отпарки растворителя в колонне 13 перегретый водяной пар вырабатывается в генераторе за счет тепла горячего экстракта. Пары фенола, крезоло и воды, выходящие из колонны 13, поступают под нижнюю тарелку колонны 12. Экстракт откачивают через холодильник в резервуар. Колонна 13 работает под давлением 0,15–0,17 МПа.

Смесь (пары и жидкость) фенола и крезоло, паров воды и пропана, выходящая из теплообменника 9 и пары смеси фенола и крезоло из колонны 2 поступают в колонну обезвоживания 8. В ней под действием избыточного тепла паров фенола и крезоло поступающая смесь разделяется на обезвоженную смесь фенола и крезоло, выводимую снизу колонны, и на пары азеотропной смеси фенола и крезоло с водой, выходящие сверху этой колонны вместе с газообразным пропаном. Пары проходят через конденсатор-холодильник 7, где фенол, крезол и водяной пар полностью конденсируются. Смесь поступает в декантатор 6, сверху которого выводится газообразный пропан, поступающий через брызгоотделитель 31 на прием компрессора 41. После сжатия до 1,4–1,6 МПа и сжижения в холодильнике-конденсаторе 29 пропан поступает в приемник 30. В декантаторе 6 смесь расслаивается на две фазы — нижнюю, представляющую собой раствор воды в смеси фенола и крезоло, и верхнюю, представляющую собой раствор последних в воде.

Нижний слой возвращается на верхнюю тарелку колонны 8 в качестве орошения, а верхний перетекает в отстойник 5, откуда подается также в колонну 8. Вода из аппарата 5, почти полностью отмытая от растворителей, направляется для получения перегретого пара. Обезвоженная в колонне 8 фенолокрезольная смесь, содержащая не более 0,6 % (мас.) воды, подается через теплообменники 14, 15 и холодильник 16 в приемник 17 растворителя, циркулирующего в системе. Все насосы и аппараты установки связаны со спецканализационной системой, не имеющей связи с общей заводской канализацией. По мере накопления жидкости в сборнике, имеющемся в составе этой системы, содержащее его сбрасывается в колонну 12.

Ниже приведен примерный *материальный баланс* [% (мас.)] очистки гудрона из нефти Волго-Уральских месторождений парными растворителями:

<i>Поступило</i>		<i>Получено</i>	
Гудрон	100	Раствор рафината:	
Пропан	336	рафинат	59
Смесь фенола и крезола (49 и 51 %)	352	пропан	250
Всего	788	смесь фенола и крезола	75
		Итого	384
		Раствор экстракта:	
		экстракт	41
		пропан	86
		смесь фенола и крезола	277
		Итого	404
		Всего	788

Технологический режим процесса (при доусол-очистке гудрона) приведен ниже:

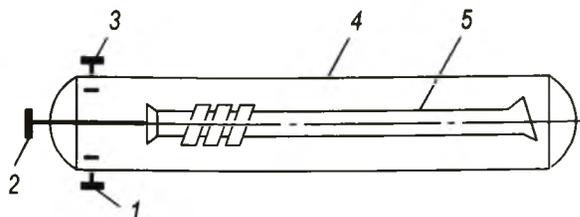
Температура, °С:		Давление, МПа:	
в деасфальтизаторе	56–58	деасфальтизации	2,8–3,5
в экстракторах	49–53	экстракции	2,1–2,3
верха регенерационных колонн	65–85	регенерации пропана	
низа регенерационных колонн	300–325	I ступень	1,8
		регенерации феноло- крезольной смеси	
		II ступень	0,5–0,6
		III ступень	0,13
		IV ступень	0,09

При высоком содержании в сырье смолисто-асфальтеновых веществ возрастает расход селекто на очистку, уменьшаются пропускная способность установки по сырью и выход рафината. Проводя предварительную неглубокую деасфальтизацию сырья, удаляя асфальтены, тяжелые смолы и часть полициклических ароматических углеводородов, улучшают показатели процесса очистки парными растворителями. Кроме того, представляется возможность подвергать очистке гудроны и концентраты с различной глубиной отбора и получать остаточные масла практически из любого остаточного сырья.

Основным аппаратом на установках дуосол является смеситель-отстойник (рис. 3.26). Экстрактный и рафинатный растворы поступают в смесительную

Рис. 3.26. Смеситель-отстойник:

штуцеры для вывода экстрактного (1) и рафинатного (3) растворов; 2 — штуцер для ввода экстрактного и рафинатного растворов; 4 — корпус; 5 — камера смешения



камеру, расположенную внутри отстойника, через центральный ввод. Размеры отдельного аппарата зависят от производительности установки.

3.2.1.4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

Процессы депарафинизации предназначены для получения масел с требуемыми температурой застывания и низкотемпературными свойствами путем удаления из рафинатов наиболее высокоплавких (в основном парафиновых) углеводородов. Применяются процессы обычной низкотемпературной депарафинизации (для получения масел с температурой застывания от минус 10 до минус 15 °С), глубокой низкотемпературной депарафинизации, карбамидной депарафинизации, адсорбционного разделения сырья на высоко- и низкозастывающие компоненты, микробиологического воздействия, а также гидродепарафинизации для получения масел с температурой застывания минус 30 °С и ниже. В данном разделе описаны обычная и глубокая низкотемпературные депарафинизации путем кристаллизации, которые вместе с гидродепарафинизацией получили наиболее широкое промышленное применение.

Одним из основных требований к маслам любого назначения является их подвижность при низких температурах. Потеря подвижности топлив и масел объясняется способностью высокомолекулярных твердых углеводородов (парафинов и церезинов) при понижении температуры кристаллизоваться из растворов нефтяных фракций, образуя структурированную систему, связывающую жидкую фазу. Для получения нефтяных масел с низкой температурой застывания в технологию их производства включен процесс депарафинизации, цель которого — удаление высокоплавких или твердых углеводородов. В то же время твердые углеводороды, нежелательные в маслах и топливах, являются ценным сырьем для производства парафинов, церезинов и продуктов на их основе.

Твердые углеводороды нефтяных фракций, так же как и жидкие, представляют собой сложную смесь алканов нормального строения разной молекулярной массы; изоалканов, различающихся по числу атомов углерода в молекуле, по степени разветвленности и положению заместителей; циклоалканов, аренов и циклоалканоаренов с разным числом колец и длинными боковыми цепями, как нормального, так и изостроения. Температура плавления высокомолекулярных углеводородов зависит от структуры их молекул, что видно на примере трех типов углеводородов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле (рис. 3.27), но с разными структурой и положением заместителя. Так, наиболее резко температура плавления углеводородов снижается при перемещении заместителя от первого атома углерода в цепи *n*-алкана ко второму. При дальнейшем

перемещении заместителя к центру молекулы температура плавления продолжает снижаться, причем насыщенные заместители (см. кривые 2 и 3) оказывают более сильное влияние на снижение температуры плавления углеводорода, чем фенильные радикалы.

Химический состав твердых углеводородов зависит от температурных пределов выкипания фракции. В низкокипящих масляных фракциях нефти содержатся в основном твердые парафиновые углеводороды нормального строения. С повышением пределов выкипания содержание *n*-алканов снижается, а концентрация изоалканов и циклических углеводородов, особенно циклоалканов, возрастает. Основными компонентами высокоплавких углеводородов (церезинов), концентрирующихся в остатке от перегонки мазута, являются циклоалканы с боковыми цепями преимущественно изо-строения; в меньшем количестве в них содержатся алканы и арены с длинными алкильными цепями. С повышением температур выкипания фракции растет общее содержание твердых углеводородов и повышается их температура плавления.

Сущность процесса низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки кристаллизацией заключается в отделении твердых углеводородов от жидкой фазы, в связи с чем важную роль играет их кристаллическая структура, т. е. форма и размер кристаллов, которые в значительной мере определяют скорость и четкость разделения фаз. Так как твердые углеводороды нефти являются многокомпонентной смесью, большое значение имеет кристаллическая структура не только углеводородов отдельных гомологических рядов, но и их смесей. Если, например, алканы имеют наиболее крупные и слоистые кристаллы, а у циклоалканов и, особенно, у аренов размер кристаллов меньше, то их смеси при кристаллизации образуют смешанные кристаллы из-за наличия боковых цепей нормального строения в молекулах циклических углеводородов.

При понижении температуры в первую очередь выделяются кристаллы наиболее высокоплавких углеводородов, на кристаллической решетке которых последовательно кристаллизуются углеводороды с меньшими температурами плавления.

Процесс депарафинизации кристаллизацией с избирательными растворителями основан на разной растворимости твердых и жидких углеводородов в некоторых растворителях при низких температурах и может применяться для масляного сырья любого фракционного состава.

Депарафинизации кристаллизацией подвергаются рафинаты селективной очистки дистиллятных и остаточных масляных фракций. Рафинаты селективной очистки дистиллятных масляных фракций содержат в основном твердые высокомолекулярные алканы с нормальной или слаборазветвленной цепью атомов углерода. Эти углеводороды выпадают при

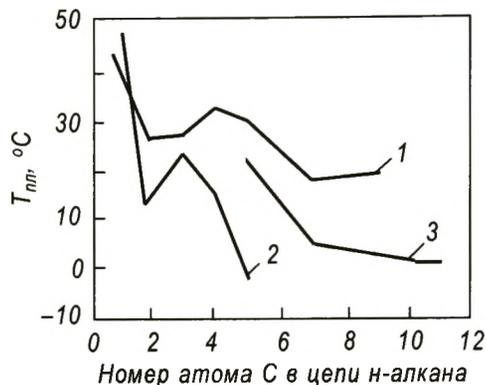


Рис. 3.27. Зависимость температуры плавления $T_{пл}$ монозамещенных *n*-алканов от положения и структуры заместителя:

1 — фенилэйкозаны ($C_{26}H_{46}$); 2 — циклогексилэйкозаны ($C_{26}H_{52}$); 3 — бутилдокозаны ($C_{26}H_{54}$)

охлаждении в виде крупных кристаллов. Твердый продукт, выделяемый на установках депарафинизации дистиллятных масляных фракций, называется *гачем*.

Рафинаты селективной очистки остаточных масляных фракций содержат преимущественно твердые высокомолекулярные циклоалканы и арены с длинными алкановыми радикалами нормального или слабозветвленного строения. Эти соединения осаждаются в виде мелких игольчатых кристаллов. Твердый продукт, выделяемый из остаточных фракций, называется *петролатумом*.

Твердые углеводороды масляных фракций ограниченно растворяются в полярных и неполярных растворителях. Растворимость таких углеводородов подчиняется общей теории растворимости твердых веществ в жидкостях и характеризуется следующими положениями: растворимость твердых углеводородов уменьшается с увеличением температуры плавления; растворимость твердых углеводородов одного гомологического ряда уменьшается с увеличением их молекулярной массы; растворимость твердых углеводородов увеличивается с повышением температуры.

Растворитель, применяемый в процессе депарафинизации, должен:

при температуре процесса растворять жидкие и не растворять твердые углеводороды сырья;

обеспечивать минимальную разность между температурами депарафинизации (конечного охлаждения) и застывания депарафинированного масла и способствовать образованию крупных кристаллов твердых углеводородов. Упомянутая разность температур называется *температурным эффектом депарафинизации* (ТЭД);

иметь не слишком высокую и не слишком низкую температуру кипения, так как высокая температура кипения приводит к повышению энергетических затрат и способствует окислению углеводородов при регенерации растворителя, низкая — вызывает необходимость проведения процесса при повышенном давлении;

иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;

быть коррозионно-неагрессивным;

быть доступным, по возможности, дешевым и приемлемым с точки зрения санитарных норм.

Для депарафинизации предложено большое число как полярных, так и неполярных растворителей, однако только некоторые из них нашли промышленное применение (кетоны, хлорорганические соединения, сжиженный пропан, легкая фракция бензина — нефтя). В настоящее время наиболее распространен процесс депарафинизации с использованием полярных растворителей — низкомолекулярных кетонов, в частности метилэтилкетона и ацетона; иногда применяют метилизобутилкетон или сжиженный пропан. Процесс депарафинизации является наиболее сложным, трудоемким и дорогостоящим в производстве нефтяных масел. Его эффективность и экономичность зависят, в частности, от скорости фильтрования суспензий; последняя определяется структурой кристаллов твердых углеводородов, образующихся в процессе охлаждения сырья с растворителем, так как от их размеров и формы зависят полнота и скорость отделения твердой фазы от жидкой.

Скорость выделения твердой фазы (v , г/с) из раствора на образовавшихся центрах кристаллизации может быть определена по уравнению И. И. Андреева:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{DS}{\delta}(x - x'), \quad (3.1)$$

где $\frac{dx}{dt}$ — количество вещества, выкристаллизовавшегося в единицу времени; D — коэффициент диффузии молекул углеводорода в насыщенном растворе; δ — средняя длина диффузионного пути; S — поверхность выделившейся твердой фазы; x — концентрация пересыщенного раствора; x' — растворимость зародышей кристаллов при данной степени их дисперсности.

Коэффициент диффузии D вычисляют по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi r \eta}, \quad (3.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; N — число Авогадро; T — абсолютная температура кристаллизации; η — динамическая вязкость среды; r — средний радиус молекулы твердого углеводорода.

При подстановке значения D уравнение (3.1) приобретает вид

$$v = \frac{R}{6\pi r \eta} \frac{ST}{N\delta}(x - x'). \quad (3.3)$$

Следовательно, скорость выделения твердой фазы из раствора на образовавшихся центрах кристаллизации зависит от вязкости среды, средней длины диффузионного пути, среднего радиуса молекулы твердого углеводорода и разницы между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре T .

3.2.1.4.1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Для создания оптимальных условий кристаллизации при разработке наиболее эффективных процессов депарафинизации учитывают влияние ряда факторов: фракционного состава сырья, природы, состава и расхода растворителя, способа его подачи, температуры конечного охлаждения (фильтрования), скорости охлаждения раствора, введения присадок и технологических особенностей процесса. От совокупности этих факторов зависит протекание кристаллизации твердых углеводородов, содержащихся в сырье, а следовательно, и основные показатели, характеризующие процесс депарафинизации.

Качество сырья. Полнота отделения твердых углеводородов от жидкой фазы в процессе депарафинизации зависит, прежде всего, от химического состава депарафинируемого сырья. Чем выше температурные пределы выкипания сырья, тем меньше полнота выделения твердых углеводородов и выше температура застывания получаемых масел. В связи с этим процесс депарафинизации остаточных рафинатов по сравнению с дистиллятными характеризуется меньшей скоростью фильтрования, производительностью установок и выходом депарафинированного масла. Это объясняется тем, что при повышении температур выкипания

фракции в составе твердых углеводородов увеличивается концентрация циклических углеводородов. В результате образуются более мелкие кристаллы, трудно отделяемые от жидкой фазы.

При депарафинизации рафинатов узких фракций выход депарафинированного масла с заданной температурой застывания выше, а содержание масла в гаче ниже при одновременном уменьшении продолжительности фильтрования по сравнению с депарафинизацией более широких фракций. Это связано также и с характером кристаллов, образующихся в процессе охлаждения растворов масляных фракций, различающихся по температурным пределам выкипания.

Наличие в дистиллятном рафинате компонентов, выкипающих выше 500 °С, приводит к повышению содержания циклических структур в составе твердых углеводородов. В результате их совместной кристаллизации с парафиновыми углеводородами кристаллическая структура последних изменяется — образуются мелкие кристаллы, ухудшающие процессы фильтрования. Углеводороды, выделяемые из сырья широкого фракционного состава, наряду со смешанными кристаллами образуют также и эвтектические смеси недоразвитых кристаллов. Это объясняется различием структуры молекул твердых углеводородов, содержащихся во фракциях, выкипающих в широком интервале температур и кристаллизующихся из раствора при одной и той же температуре. Наличие в дистиллятном сырье высококипящих фракций отрицательно влияет и на качество получаемых парафинов, поэтому при производстве среднеплавкого парафина температура конца кипения рафината обычно не превышает 460 °С.

С повышением температурных пределов выкипания фракции растет ее вязкость, что существенно влияет на процесс кристаллизации твердых углеводородов, затрудняя их диффузию к образовавшимся центрам кристаллизации. В результате образуются новые зародыши кристаллов, уменьшая тем самым размеры конечных кристаллов. Таким образом, для обеспечения нормального роста кристаллов необходим оптимум концентрации твердых углеводородов в растворе и вязкости последнего.

Поскольку рост кристаллов твердых углеводородов происходит постадийно, этот оптимум должен достигаться на каждой стадии охлаждения, что обеспечивает образование крупных кристаллов и, как следствие, увеличение скорости фильтрования и выхода депарафинированного масла и уменьшение содержания масла в твердой фазе. Это достигается порционной подачей растворителя при разных температурах в процессе охлаждения сырья. При порционной подаче растворителя создаются условия для отдельной кристаллизации высоко- и низкоплавких углеводородов, причем при первом разбавлении сырья расход растворителя должен быть таким, чтобы из раствора выделились высокоплавкие углеводороды, в первую очередь парафины нормального строения, имеющие кристаллы наибольших размеров.

При дальнейшем охлаждении суспензии кристаллизация низкоплавких компонентов, в состав которых входят изопарафиновые и циклические углеводороды, происходит на уже образовавшихся кристаллах. Такой способ подачи растворителя позволяет не только повысить скорость фильтрования и выход депарафинированного масла, но и проводить процесс с большей скоростью охлаждения. Порционная подача растворителя

эффективна при депарафинизации и обезмасливания дистиллятного сырья широкого фракционного состава. При депарафинизации рафинатов узкого фракционного состава или остаточных рафинатов такой способ менее эффективен из-за большей однородности состава углеводородов и сравнительно низкого содержания в остаточном сырье углеводородов парафинового ряда. Однако с учетом характера перерабатываемого сырья на некоторых заводах порционную подачу растворителя применяют и при депарафинизации остаточных рафинатов.

Характер кристаллизации твердых углеводородов зависит от вида и содержания в сырье смол, в присутствии которых происходит агрегатная кристаллизация. Смолы, не растворимые в феноле, благодаря наличию в молекулах достаточно длинных парафиновых цепей образуют с твердыми углеводородами крупные, компактные, не связанные между собой, смешанные кристаллы неправильной формы, вследствие чего скорость фильтрования увеличивается. Смолы, растворимые в феноле, и высокомолекулярные арены адсорбируются на кристаллах твердых углеводородов и в силу высокой полярности способствуют их агрегации, в результате скорость фильтрования тоже несколько возрастает.

Однако существует оптимальное содержание смол, выше которого рост кристаллов затрудняется и показатели процесса депарафинизации ухудшаются. В связи с этим большое влияние на показатели депарафинизации оказывает глубина очистки рафинатов, которая зависит от количества неудаленных смол и аренов. Кроме того, при высоком содержании в рафинате смол и полициклических углеводородов увеличивается его вязкость при понижении температуры, что затрудняет кристаллизацию твердых углеводородов в процессе депарафинизации.

Природа и состав растворителя. В процессах депарафинизации, осуществляемых при охлаждении и кристаллизации твердых углеводородов из растворов в избирательных растворителях, основную роль играет растворимость в них углеводородов с высокой температурой плавления. Выделение этих углеводородов из растворов в неполярных и полярных растворителях носит различный 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. Этим объясняется высокий ТЭД (15–25 °С) при депарафинизации в растворе нефти и сжиженного пропана, что делает этот процесс неэкономичным из-за больших затрат на охлаждение раствора.

В полярных растворителях, применяемых для депарафинизации (ацетоне, метилэтилкетоне, метилизобутилкетоне), твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. При низких температурах такие растворители, как кетоны, спирты, хлоралканы, не растворяют твердые углеводороды, но плохо растворяют и жидкие компоненты рафината. Поэтому при температурах депарафинизации вместе с твердыми углеводородами механически захватываются 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 смесь его с бензолом. В такой смеси растворителей кетон является осадителем твердых углеводородов, а толуол — растворителем масляной части сырья, при этом в зависимости от содержания твердых углеводородов в рафинате и их температуры плавления, а также от требуемой температуры застывания депарафинированного масла состав растворителя может изменяться. Данные о растворимости твердых углеводородов в различных растворителях на примере двух парафинов с различными температурами плавления приведены в табл. 3.7. Следует отметить, что растворимость парафинов в данных растворителях невысока и снижается с увеличением температуры плавления.

Таблица 3.7. Растворимость парафинов, имеющих различные температуры плавления, в кетонах и их смесях с бензолом и толуолом при 0–15 °С

Растворитель (объемные части)	Растворимость парафина, % (мас.)					
	Температура плавления 44 °С			Температура плавления 64 °С		
	0 °С	10 °С	15 °С	0 °С	10 °С	15 °С
Ацетон	0,03	0,12	0,24	—	—	0,01
Ацетон : бензол						
80 : 20	0,5	0,21	0,44	—	—	0,04
40 : 60	0,45	1,90	4,00	0,03	0,07	0,17
20 : 80	1,00	7,00	10,00	0,11	0,25	0,56
Ацетон : толуол (40 : 60)	—	—	—	0,05	0,12	0,32
МЭК	0,06	0,27	0,56	—	0,01	0,03
МЭК : бензол						
70 : 30	0,40	1,45	2,70	0,01	0,04	0,05
50 : 50	—	—	—	0,03	0,14	0,33

При увеличении содержания ароматического растворителя в смеси с кетоном увеличиваются продолжительность фильтрования, ТЭД и выход депарафинированного масла, но повышается его температура застывания (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Влияние состава растворителя на показатели депарафинизации дистиллятного рафината 350–420 °С

Растворитель (объемные части)	Продолжительность фильтрования, с	Выход депарафи- нированного масла, % (мас.)	Температура застывания депарафинированного масла, °С	ТЭД, °С
Ацетон : толуол				
15 : 85	442	76	–2	16
25 : 75	310	74	–5	13
35 : 65	160	73	–8	10
45 : 55	152	68	–11	7
МЭК : толуол				
40 : 60	170	75	–7	13
50 : 50	160	72	–13	7
60 : 40	130	72	–14	6
80 : 20	100	68	–15	5

При одном и том же выходе депарафинированного масла, например 68 % (мас.), продолжительность фильтрования, ТЭД и температура застывания масла ниже в случае применения МЭК в смеси с толуолом; при этом добавка толуола к МЭК меньше, чем к ацетону. Метилэтилкетон по сравнению с ацетоном обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и при его содержании более 40 % в растворителе (рис. 3.28) выход депарафинированного масла и скорость фильтрования при депарафинизации с применением его в качестве осадителя больше, чем с ацетоном, а температура застывания выше и содержание масла в твердой фазе меньше. Это объясняется тем, что с увеличением числа углеродных атомов в молекуле кетонов повышается их дисперсность, а следовательно, и растворяющая способность. Поэтому к таким растворителям, как метилпропилкетон и метилизобутилкетон, не нужно добавлять толуол. Использование таких кетонов обеспечивает быструю фильтруемость суспензий твердых углеводородов и низкий температурный эффект депарафинизации.

Кетоны с семью и более атомами углерода в молекуле не используют в качестве растворителей для депарафинизации из-за их высокой вязкости при низких температурах, затрудняющей процесс кристаллизации твердых углеводородов. Кроме того, более высокая температура кипения высокомолекулярных кетонов усложняет их регенерацию.

Следовательно, экономичнее тот растворитель, который позволяет проводить процесс депарафинизации при более высокой температуре конечного охлаждения и обеспечивает при этом достаточно высокий выход депарафинированного масла с требуемой температурой застывания.

Соотношение сырья и растворителя. Снижение вязкости депарафинируемого сырья и создание условий для образования крупных кристаллов твердых углеводородов, хорошо отделяемых от масла, достигаются разбавлением сырья определенным количеством растворителя. Для этого сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость

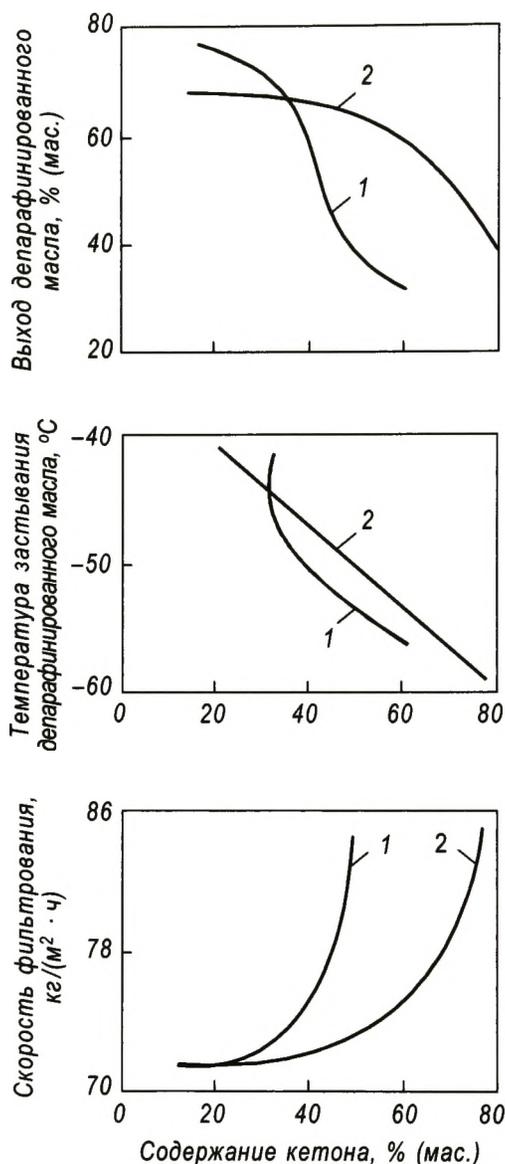


Рис. 3.28. Влияние содержания кетона в растворителе (кетон + толуол) на показатели депарафинизации маловязкого рафината:

1 — ацетон; 2 — МЭК

при температурах депарафинизации. Соотношение сырья и растворителя зависит от фракционного и химического состава сырья, его вязкости и природы растворителя. Степень разбавления сырья растворителем существенно влияет на кристаллизацию твердых углеводородов, а размер и агрегация кристаллов — на выход депарафинированного масла, четкость разделения низко- и высокоплавких компонентов, ТЭД, конечную температуру охлаждения, скорость охлаждения и фильтрования. При выборе оптимальной кратности растворителя учитывают ее влияние на перечисленные показатели.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость последнего снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. Слишком большое разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе, при этом образуются новые зародыши, в результате чего уменьшаются конечные размеры кристаллов и скорость фильтрования.

Чем выше температурные пределы выкипания фракции, тем больше ее вязкость, а следовательно, при прочих равных условиях требуется большая кратность разбавления сырья растворителем. Она повышается с 3 : 1 при депарафинизации дистиллятных рафинатов до 5 : 1 для остаточного сырья.

Данные о влиянии кратности разбавления сырья растворителем на показатели депарафинизации в растворе ацетон—толуол приведены ниже:

	Дистиллятный рафинат 300–400 °С		Остаточный рафинат	
Кратность растворителя к сырью, по массе	3 : 1	5 : 1	3 : 1	5 : 1
Температура охлаждения, °С	–55	–55	–20	–20
Скорость фильтрования, кг/(м ² · ч)	70	90	100	140
Выход депарафинированного масла, % (мас.)	65	69	68	70
Температура застывания депарафини- рованного масла, °С	–47	–45	–10	–8

При глубокой депарафинизации для повышения выхода депарафинированного масла и улучшения фильтрования кратность разбавления сырья растворителем увеличивают. Однако, чрезмерное повышение расхода растворителя приводит к повышению температуры застывания депарафинированного масла и к увеличению эксплуатационных расходов. От кратности растворителя к сырью в большой мере зависят выход депарафинированного масла и содержание масла в гаче или петролатуме. При увеличении кратности разбавления содержание масла уменьшается не только во всем растворе, но и в той его части, которая удерживается твердой фазой; выход депарафинированного масла и четкость отделения его от высокоплавких компонентов несколько повышаются. Выбор оптимальной кратности растворителя к сырью зависит и от конечной температуры охлаждения раствора: чем ниже эта температура, тем выше степень разбавления сырья растворителем.

Конечная температура охлаждения раствора сырья, при которой осуществляется процесс фильтрования, зависит от требуемой температуры застывания депарафинированного масла и природы растворителя. Для подавляющего большинства применяемых растворителей эта температура ниже температуры застывания получаемого масла, и чем эта разность меньше (меньше ТЭД), тем экономичнее процесс. Значение ТЭД зависит от растворимости твердых углеводородов в растворителе при температурах депарафинизации и от кратности разбавления сырья растворителем. Твердые углеводороды обладают разной растворимостью в различных растворителях, в связи с чем для достижения требуемой температуры застывания депарафинированного масла требуется разная степень охлаждения раствора. Чем выше растворимость твердых углеводородов, тем больше их остается в депарафинированном масле, что приводит к возрастанию температуры застывания $T_{заст}$ последнего и к увеличению ТЭД. При депарафинизации в растворе неполярных растворителей ТЭД составляет 22–25 °С, в то время как при использовании полярных растворителей — от 0 до 8 °С (температура фильтрования — 20 °С, кратность растворителя к сырью 3,5 : 1):

Растворитель	Продолжительность фильтрования 100 мл, с	Содержание масла в гаче, % (мас.)	$T_{заст}$ депарафинированного масла, °С	ТЭД, °С
Метилциклогексан	620	48	+5	25
<i>n</i> -Гептан	590	45	+3	22
Толуол	500	41	+1	21
Ацетон : толуол (25 : 75)	100	23	-12	8
МЭК : толуол (40 : 60)	60	18	-15	5
Метилизобутилкетон	30	12	-20	0

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из основных факторов, определяющих образование крупных кристаллов твердых углеводородов, легко отделяемых от жидкой фазы. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинированного масла (рис. 3.29).

Кроме того, в гаче или петролатуме повышается содержание масла. Обычно, чем выше температура выкипания фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора. При прочих равных условиях последняя для дистиллятного сырья выше, чем для остаточного (табл. 3.9).

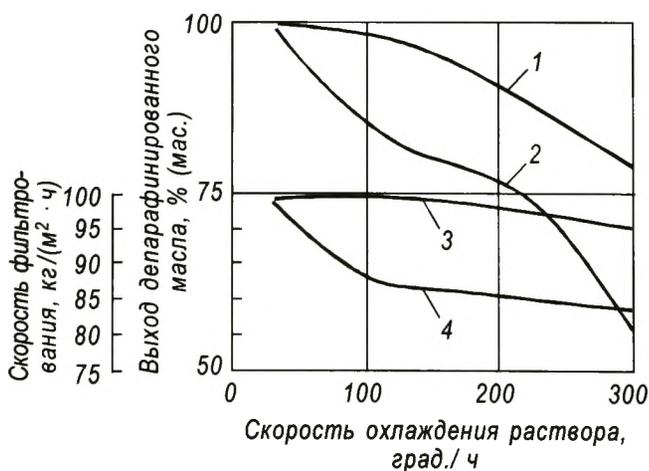


Рис. 3.29. Влияние скорости охлаждения раствора МЭК-толуол на выход депарафинированного масла (1, 2) и скорость фильтрования (3, 4):

1, 3 — для дистиллятного и 2, 4 — для остаточного рафинатов

Таблица. 3.9. Влияние скорости охлаждения на показатели процесса депарафинизации (растворитель МЭЖ : бензол : толуол = 40 : 30 : 30, разбавление 3 : 1 (мас.), конечная температура охлаждения минус 35 °С; выход депарафинированного масла и скорость фильтрования при скорости охлаждения 300 °С/ч приняты за 100 %)

Средняя скорость охлаждения, °С/ч	Выход депарафинированного масла, % (мас.)	Скорость фильтрования, кг/(м ² · ч)	T _{заст} депарафинированного масла, °С
Дистиллятный рафинат (420–480 °С)			
30	100	100	–28
125	99	100	–25
250	85	97,5	–25
300	80	97	–24
Остаточный рафинат (> 500 °С)			
30	100	100	–30
100	86	89	–30
200	78	88	–30
300	54	87	–30

Растворимость твердых углеводородов в неполярных растворителях больше, чем в полярных, и поэтому наиболее полное их выделение из раствора возможно только при низких скоростях охлаждения.

Увеличение скорости охлаждения приводит к экстремальному изменению температуры застывания масла (рис. 3.30) — сначала наблюдается снижение температуры застывания, а затем — ее рост. Минимальное значение зависит от природы растворителя, поэтому для высококипящих фракций и остаточного сырья скорость охлаждения, как правило, ниже. Охлаждение раствора сырья первоначально проводят в регенеративных кристаллизаторах, для более глубокого охлаждения используют сжиженные газы — аммиак, этан и пропан.

Заметное влияние на процесс формирования дисперсных систем и процесс кристаллизации твердых углеводородов оказывают специально вводимые технологические присадки (модификаторы структуры) или присутствующие в сырье в малых количествах смолы. Применение модификаторов структуры реализовано в промышленном масштабе на ряде НПЗ.

Максимальный эффект выявлен при депарафинизации остаточных рафинатов. В наибольшей степени этот эффект проявляется в увеличении скорости фильтрования сырьевой суспензии.

Для присадок разной химической природы (полимерные и металлсодержащие присадки, высокомолекулярные алканы и др.) существует оптимальная концентрация, выше которой эффект заметно снижается. Эта концентрация, как правило, не превышает 0,005–0,01 % (мас.), причем одновременно повышается на 3–7 % выход депарафинированного масла с заданной температурой застывания и снижается



Рис. 3.30. Влияние скорости охлаждения на температуру застывания масла

на 2–5 % содержание масла в гаче или петролатуме. Механизм действия присадок в процессе кристаллизации алканов связывают с ориентацией молекул ПАВ на энергетически неоднородной поверхности образующихся твердых частиц. Образование тончайших адсорбционных слоев ПАВ (присадок) в зависимости от природы и концентрации меняет кинетику и характер непрерывного процесса кристаллизации и может приводить как к положительным, так и к отрицательным результатам.

В связи с тем, что на процесс депарафинизации из числа технологических процессов (деасфальтизация, селективная очистка) производства масел из парафинистых нефтей приходится основная доля затрат (40–45 %), вопросам его интенсификации и усовершенствования давно уделяется значительное внимание. Существует много вариантов различных схем установок депарафинизации, аппаратурного оформления отделений кристаллизации, фильтрования и регенерации растворителей. На разных этапах развития и совершенствования процесса эффективным оказалось использование порционной подачи растворителя на разбавление сырья, замена ацетона на более высокомолекулярные кетоны (МЭК, МИБК и др.), создание комбинированных установок, объединяющих депарафинизацию и обезмасливание парафинов. С целью обеспечения образования крупных кристаллов углеводородов, с высокой скоростью фильтрования отделяемых от жидкой фазы, предложено несколько путей: обработка сырьевой суспензии ультразвуком; кристаллизация твердых углеводородов в среде барботирующего инертного газа (азот или диоксид углерода); добавление к сырью для достижения стабильной скорости фильтрования инертного несжимаемого материала (глина, бумажная пульпа, диоксид кремния и др.); воздействие на углеводородные дисперсии электрических, магнитных и электромагнитных полей разных параметров, а также гидрооблагораживание рафинатов.

3.2.1.4.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Технологические схемы установок депарафинизации подразделяются в зависимости от растворителя. В промышленности используют кетонотолуольную смесь, пропан и дихлорэтан-метилхлорид. Рассмотрим схемы, в которых применяются эти растворители.

3.2.1.4.2.1. СХЕМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ В КЕТОНОТОЛУОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

В промышленности наиболее широкое применение нашли процессы депарафинизации в растворе низкомолекулярных кетонов — метилэтилкетона (МЭК) или ацетона — в смеси с бензолом и толуолом, а в последнее время — только с толуолом. На ряде зарубежных заводов используется метилизобутилкетон.

Характеристика растворителей приведена ниже:

	Ацетон	МЭК	Метил- изобутилкетон	Толуол
Молекулярная масса	58,08	72,1	100,16	92,13
Плотность при 25 °С, кг/м ³	788,5	799,7	—	862,3
Температура, °С:				
кипения	56,1	79,6	116,9	110,6
застывания	−94,3	−86,3	−84,7	−95,0
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	522	443,5	—	361,8
Характеристика азеотропной смеси с водой:				
температура кипения, °С	—	73,45	87,90	84,1
содержание растворителя, % (мас.)	—	89,0	75,7	84,4

Использование смесей растворителей с разной растворяющей способностью по отношению к жидким и твердым углеводородам позволяет, изменяя соотношение кетона и ароматического компонента в смеси, применять их для депарафинизации сырья любой вязкости и фракционного состава при различных температурах процесса и получать масла с широким диапазоном температур застывания. В настоящее время этот процесс проводят по двухступенчатой схеме с отмывкой гача на второй ступени фильтрования при более высокой температуре. Такая схема дает возможность повысить выход депарафинированного масла и скорость фильтрования суспензии, а также снизить содержание масла в гаче или петролатуме по сравнению с одноступенчатым процессом.

Технологическая схема установки двухступенчатой низкотемпературной депарафинизации в кетонотолуольном растворе приведена на рис. 3.31. Установка состоит из двух технологических отделений: 1) кристаллизации и фильтрования; 2) регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача (петролатума).

Отделение кристаллизации и фильтрования (рис. 3.31, а). Сырье 1 подвергают термообработке в паровом подогревателе 2. Если температура сырья, подаваемого на установку, выше 60 °С, то термообработку не проводят. Далее сырье охлаждается сначала в водяном холодильнике 3, потом в регенеративных кристаллизаторах 4, где хладогентом служит раствор депарафинированного масла (фильтрат), и, наконец, в аммиачном кристаллизаторе 5, в котором хладогентом является аммиак. Если температура конечного охлаждения раствора сырья ниже минус 30 °С, то в качестве хладогента на последней стадии охлаждения используют этан.

Сырье после кристаллизаторов 4 и 5 каждый раз разбавляют холодным растворителем.

Суспензия поступает в емкость первой ступени фильтрования 6, откуда перетекает в барабанный фильтр первой ступени 7. Барабан разбит на секции и вращается. Твердые углеводороды осаждаются в виде лепешки на поверхности фильтровальной ткани, намотанной на барабан, а фильтрат просачивается на поверхность барабана через трубки, приваренные к его поверхности, поступает во внутреннюю трубу, соответствующей секции барабана. Трубы собраны в пучок и вращаются вместе с барабаном. далее фильтрат собирается в емкости депарафинированного масла 17, откуда через теплообменник 15, кристаллизаторы 4 и 12, теплообменники

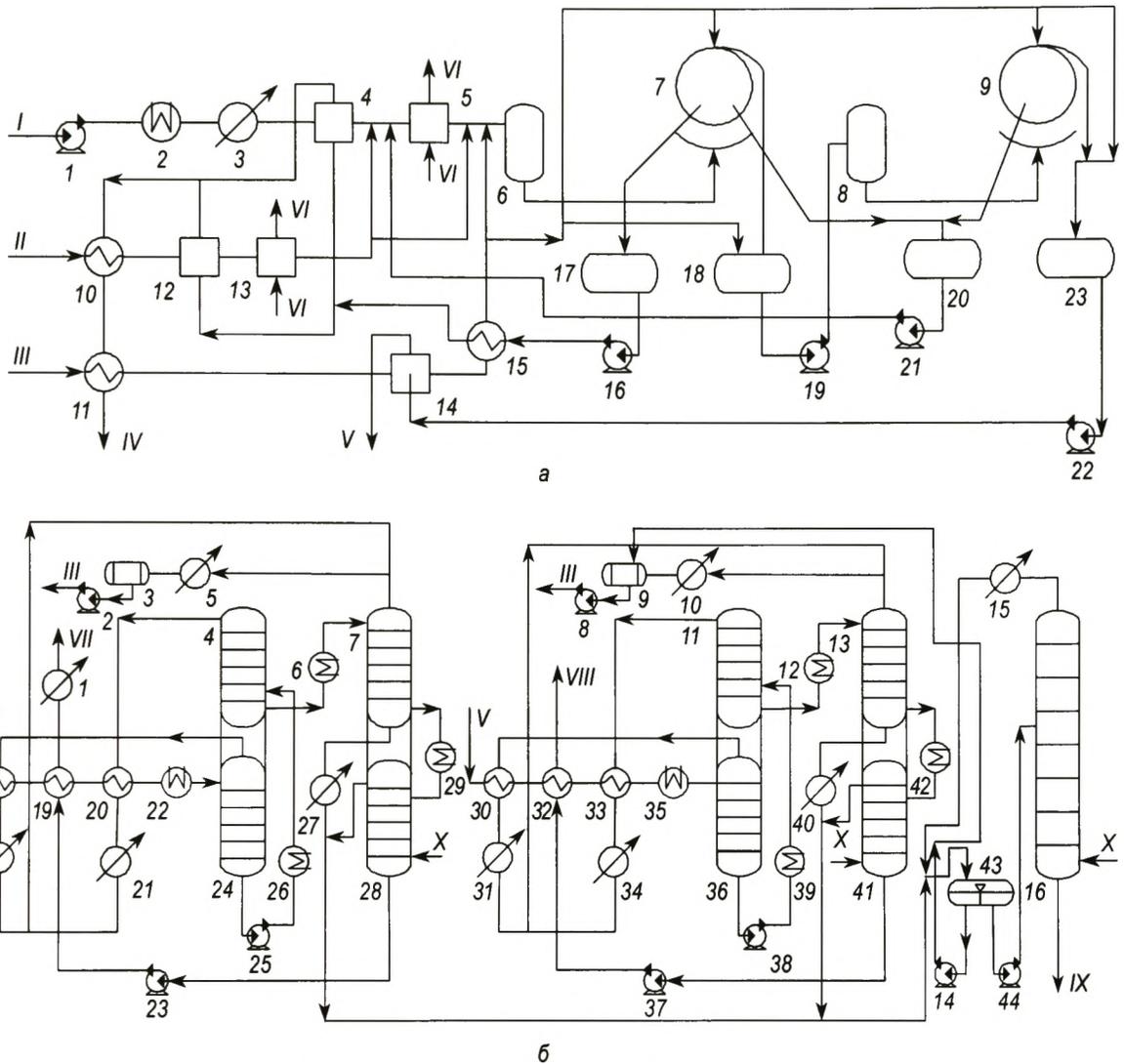


Рис. 3.31. Технологическая схема установки низкотемпературной депарафинизации рафинатов в кетонотолуольном растворе:

a — отделение кристаллизации и фильтрования: 1, 16, 19, 21, 22 — насосы; 2 — пароподогреватель; 3 — холодильник; 4, 5, 12, 13, 14 — кристаллизаторы; 6, 8, 17, 18, 20, 23 — емкости; 7, 9 — фильтры; 10, 11, 15 — теплообменники;

b — отделение регенерации растворителя: 1, 5, 10, 15, 17, 21, 27, 31, 34, 40 — холодильники; 2, 8, 14, 23, 25, 37, 38, 44 — насосы; 3, 9, 43 — емкости; 4, 7, 11, 13, 16, 24, 28, 36, 41 — колонны; 6, 12, 22, 26, 29, 35, 39, 42 — пароподогреватели; 18, 19, 20, 30, 32, 33 — теплообменники;

I — сырье; *II* — влажный растворитель; *III* — сухой растворитель; *IV* — раствор депарафинированного масла; *V* — раствор гача или петролатума; *VI* — аммиак; *VII* — депарафинированное масло; *VIII* — гач или петролатум; *IX* — вода; *X* — водяной пар

10, 11 поступает в отделение регенерации растворителя. Лепешку гача или петролатума промывают на барабане фильтра 7 от увлеченного масла порцией обезвоженного растворителя, а фильтрат подают в емкость 20.

Гач или петролатум отдувают с поверхности ткани барабана фильтра и шнеком продавливают в емкость 18, куда также подается порция растворителя. Раствор гача или петролатума из емкости 18 направляется в емкость фильтра второй ступени 8, а затем на фильтр второй ступени 9. Твердые углеводороды остаются в виде лепешки на барабане фильтра 9, а фильтрат — некондиционный депарафинизат — собирается в емкости 20.

Лепешка промывается сухим растворителем, а некондиционный депарафинизат добавляется к свежему сырью перед кристаллизатором 5. Гач или петролатум удаляются шнеком, смешиваются с растворителем и собираются в емкости 23. Из емкости 23 раствор направляется через кристаллизатор 14 в отделение регенерации растворителя.

Отделение регенерации растворителя (рис. 3.31, б). Удаление растворителя из депарафинированного масла проводится в четыре ступени. Сначала раствор депарафинированного масла нагревается в теплообменниках 18–20 и паровом подогревателе 22, а затем последовательно проходит колонны 24, 4, 7, 28. Для улучшения условий отгонки растворителя в низ колонны 28 подается водяной пар. Депарафинированное масло выходит с низа колонны 28 и через теплообменник 19 и холодильник 1 отводится с установки. Пары обезвоженного растворителя уходят с верха колонн 4, 24 и 7, конденсируются и охлаждаются в соответствующих конденсаторах-холодильниках и подаются в емкость сухого растворителя 3, из которой насосом 2 сухой растворитель возвращается в отделение кристаллизации.

Отгон растворителя от гача также организован по четырехступенчатой схеме — в колоннах 11, 36, 13 и 41. С верха колонн 11, 36 и 13 отводятся пары влажного растворителя, после конденсации и охлаждения они собираются в емкости 9, из которой возвращаются в отделение кристаллизации.

С верха колонн 28 и 41 уходит смесь паров растворителя и водяного пара, которая после конденсации и охлаждения поступает в емкость 43, где происходит сепарация воды от растворителя.

Верхний слой — влажный растворитель — перекачивается в емкость 9.

Нижний слой, который содержит 15 % МЭК, подается в кетоную колонну 16.

С низа колонны выводится в канализацию 16 вода, а с верха уходит азеотропная смесь МЭК и воды, направляемая через конденсатор 15 обратно в емкость 43.

Принципиальные схемы холодильного отделения. На большинстве установок депарафинизации и обезмасливания в качестве хладагента применяют аммиак, а в последнее время — пропан, циркулирующий по замкнутой системе холодильной установки.

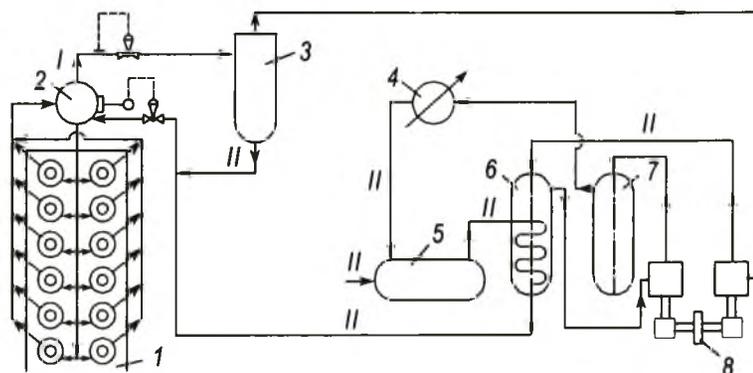


Рис. 3.32. Принципиальная схема аммиачного холодильного отделения установок депарафинизации и обезмасливания:

1 — кристаллизатор; 2 — аккумулятор; 3 — отделитель жидкости; 4 — конденсатор-холодильник; 5 — ресивер; 6 — промежуточный сосуд; 7 — маслоотделитель; 8 — компрессор; I — пар аммиака; II — жидкий аммиак

Принципиальная схема холодильного отделения с использованием аммиака приведена на рис. 3.32. Пары аммиака, выходящие из кристаллизатора 1 (испарительная система), через аккумулятор 2 поступают в отделитель жидкости 3 (попадание жидкости в цилиндры компрессора может вывести его из строя), а затем — в компрессор 8 и под давлением 0,25–0,3 МПа нагнетаются в промежуточный сосуд 6, в котором они доохлаждаются за счет испарения жидкого аммиака, подаваемого из рабочего ресивера 5. Из промежуточного сосуда 6 пары аммиака поступают в цилиндр высокого давления компрессора 8, где сжимаются до давления конденсации (1–1,2 МПа). После этого пары через маслоотделитель 7 вводят в вертикальный кожухотрубчатый водяной конденсатор-холодильники 4.

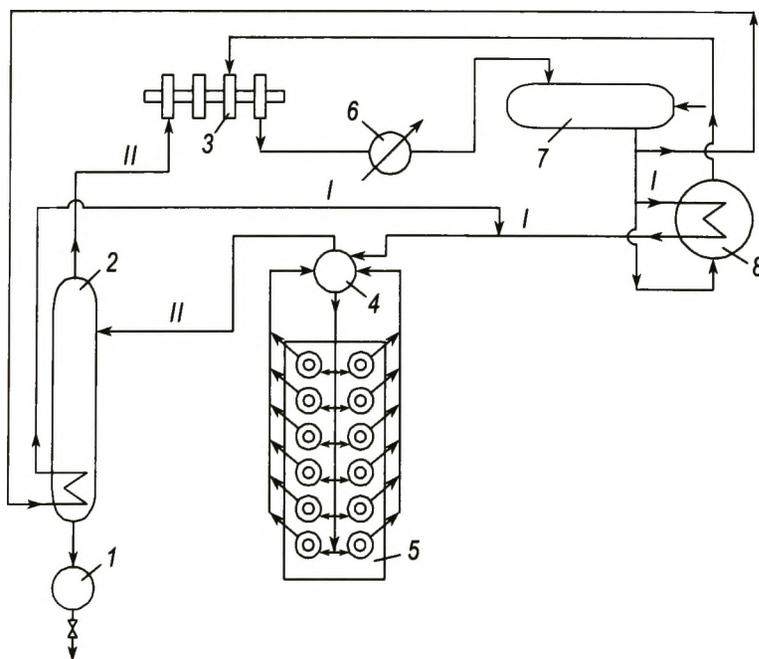
Сконденсировавшийся аммиак стекает в ресивер 5, откуда поступает в змеевик промежуточного сосуда 6, где переохлаждается от 34–36 °С (температура конденсации) до 0–5 °С за счет испарения аммиака, содержащегося в сосуде. Переохлажденный аммиак поступает в аккумулятор 2 через клапан, связанный с регулятором уровня, а затем в кристаллизатор 1, где за счет его испарения происходит охлаждение суспензии углеводородов в растворе масла. Температура охлаждаемой смеси на выходе из кристаллизатора регулируется при помощи клапана на линии отсоса паров аммиака из аккумулятора.

Если необходимо увеличить производительность и снизить температуру на линии паров, направляемых на компрессию, то устанавливают дополнительный компрессор. При давлении на приеме 30 кПа и на выходе 90 кПа можно снизить температуру паров аммиака до минус 57 °С. Для обеспечения нормальной работы любой аммиачной холодильной установки необходимо герметизировать сальники компрессора и всасывающих магистралей, чтобы воздух не попадал в систему. Все холодные части холодильной установки снабжают пробковой изоляцией.

Принципиальная схема холодильного отделения с использованием жидкого пропана дана на рис. 3.33.

Рис. 3.33. Принципиальная схема пропанового холодильного отделения установок депарафинизации и обезмасливания:

1 — дренажная емкость; 2 — отделитель жидкости; 3 — турбокомпрессор; 4 — аккумулятор; 5 — кристаллизатор; 6 — водяной конденсатор-холодильник; 7 — приемник жидкого пропана; 8 — промежуточный сосуд (переохладитель);
I — жидкий пропан; II — пары пропана; III — вода



Пары пропана из аккумулятора 4 через отделитель жидкости 2 поступают в турбокомпрессор 3, далее в конденсатор-холодильник 6, где конденсируются, после чего жидкий пропан стекает в приемник 7 и оттуда поступает в трубное пространство промежуточного сосуда 8, где переохлаждается за счет испарения пропана, подаваемого в межтрубное пространство и отсасываемого турбокомпрессором. Часть жидкого пропана, минуя промежуточный сосуд, поступает в змеевик отделителя жидкости 2, где охлаждается и далее, смешиваясь с потоком жидкого пропана, охлажденного в промежуточном сосуде, направляется в кристаллизатор 5. Из нижней части отделителя жидкости 2 пропан стекает в дренажную емкость 1, откуда периодически выдавливается в приемник 7 и возвращается в систему.

При замене аммиачного охлаждения на пропановое к установке предъявляются более высокие требования по соблюдению правил техники безопасности, которые обусловлены низкими пределами взрываемости пропана, отсутствием характерного запаха и возможностью скопления его в низких местах территории установки. Даже незначительное нарушение герметичности системы может вызывать сильное переохлаждение участка трубопровода (до минус 40 °С) и, как следствие, его разрушение.

На установках глубокой (низкотемпературной) депарафинизации, чтобы охладить растворы до минус 60–62 °С, температура хладагента в кристаллизаторах должна составлять минус 62–минус 65 °С. Для этого при использовании аммиака требуется значительный вакуум (температура кипения аммиака при атмосферном давлении равна минус 33,4 °С, при 17,3 кПа — около минус 70 °С, а при минус 77,3 °С аммиак кристаллизуется). Поэтому при глубокой депарафинизации конечное охлаждение проводят в этановых кристаллизаторах, выполненных из легированной стали.

Условия низкотемпературной депарафинизации (дистиллятного (I) и деасфальтисатного (II) рафинатов селективной очистки в кетоно-толуольном растворе приведены ниже:

	I	II
Состав растворителя, % (об.):		
метилэтилкетон	60	40
толуол	40	60
Соотношение растворитель : сырье, по массе:		
на разбавление	3 : 1	4 : 1
на промывку	1 : 1	1 : 1
Температура, °С:		
термообработки	50–60	70–80
фильтрования	–20	–24
холодной промывки	От –10 до	–20
подачи инертного газа	От –15 до	–20
Остаточное давление на фильтрах, кПа:		
в нижней линии	От 34,6 до	37,2
в средней линии	От 39,9 до	42,6
в верхней линии	От 0 до	74,5
Давление инертного газа при отдуве осадка, кПа	От 125 до	135

Ниже приведен режим в колоннах регенерации растворителя кетон-толуол:

Колонна (рис. 3.31, б)	Температура на входе, °С	Избыточное давление, кПа	Количество выделяемого растворителя, % (мас.) от общего количества
4	90–105	70–80	35–45
7	145–165	200–300	35–50
11	155–165	40–50	До 10
13	150–160	10–30	До 5

В зависимости от качества исходного сырья и требуемой глубины депарафинизации выход депарафинированного масла составляет обычно 65–85 % (мас.) на рафинат.

Ниже приведен *материальный баланс* [% (мас.)] двухступенчатой низкотемпературной депарафинизации дистиллятного (I) и деасфальтизатного (II) рафинатов в растворе МЭК–толуол для западносибирских нефтей:

	I	II
<i>Взято</i>		
Сырье	100	100
Растворитель:		
на разбавление	300	400
на промывку осадка	100	100
Всего	500	600
<i>Получено</i>		
Раствор депарафинированного масла:		
масло	80	71
растворитель	320	411
Раствор гача (петролатума):		
гач (петролатум)	20	29
растворитель	80	89
Всего	500	600

Данные о качестве сырья и продуктов депарафинизации приведены ниже:

Показатель	Маловязкий рафинат	Депарафинированное масло	Средне- вязкий рафинат	Депарафинированное масло	Высоковязкий рафинат	Депарафинированное масло
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	7,6	8,5	9,8	11,6	19,3	21,5
Плотность при 20 °С, кг/м ³	881	885	890	898	915	920
Температура застывания, °С	38	–16	42	–16	48	–18

Применение МЭК в качестве осадителя твердых углеводородов вместо ацетона позволяет повысить выход депарафинированного масла на 2–5 % (мас.), снизить температурный эффект депарафинизации в среднем на 5 °С, расширить пределы оптимальных концентраций

кетона, снизить потери растворителя и улучшить расходные показатели (на 1 т депарафинированного масла), что видно из следующий данных:

	МЭК–толуол	Ацетон–толуол
Пар, т.....	1,31	1,37
Электроэнергия, кВт.....	142	148
Вода, м ³	41	82

Глубокая депарафинизация применяется при производстве низкозастывающих маловязких масел, таких как авиационное (МС–8), трансформаторное, арктическое, конденсаторное и др. Этот процесс проводят в растворе кетон–толуол при температурах конечного охлаждения и фильтрования суспензий от минус 62 до минус 64 °С. Такая низкая температура охлаждения не может быть достигнута за счет испарения сжиженного аммиака, поэтому в процессе глубокой депарафинизации на конечной стадии охлаждения в качестве хладоагента используют сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются только рафинаты низкокипящих масляных фракций, твердые углеводороды которых — это в основном *n*-алканы, образующие крупные кристаллы, что позволяет при фильтровании с достаточной полнотой отделять твердую фазу от жидкой и получать масла с температурами застывания от минус 45 до минус 55 °С.

В результате этого процесса показатели качества депарафинированного масла изменяются более резко, чем при обычной депарафинизации. Технологическая схема процесса глубокой депарафинизации аналогична схеме депарафинизации в кетонoarоматическом растворителе за исключением того, что после регенеративных и аммиачных (или пропановых) кристаллизаторов предусмотрено охлаждение до требуемой температуры в этановых кристаллизаторах. Глубокую депарафинизацию обычно проводят с двухступенчатым фильтрованием, а иногда и с трехступенчатым, последовательно повышая температуру.

В последние годы в процессе низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки в кетонотолуольном растворе вместо пяти-шести регенеративных горизонтальных скребковых кристаллизаторов типа «труба в трубе» стали применять колонные кристаллизаторы диаметром от 1 до 1,5 м и высотой до 20 м. Этот кристаллизатор был назван кристаллизатором Dilchill.

Сырье (рис. 3.34) вводят в колонный кристаллизатор 4, куда под давлением в высокотурбулентном состоянии вспыскивают по высоте колонны до 20 порций растворителя с температурой минус 20–30 °С. Суспензию затем доохлаждают до конечной температуры в аммиачном кристаллизаторе 5 и подают на фильтрование (фильтр 6). Гач процесса содержит 2–10 % (мас.) масла, и для снижения его содержания до 0,2–0,5 % (мас.) дополнительно проводят обезмасливание. В колонне кристаллизатора имеется роторная мешалка с дисками.

При таком оригинальном методе смешения сырья с растворителем в кристаллизаторе 4 образуются разрозненные компактные кристаллы, являющиеся агломератами смешанных кристаллов твердых углеводородов, разных по структуре и молекулярной массе. Это слоистые кристаллы

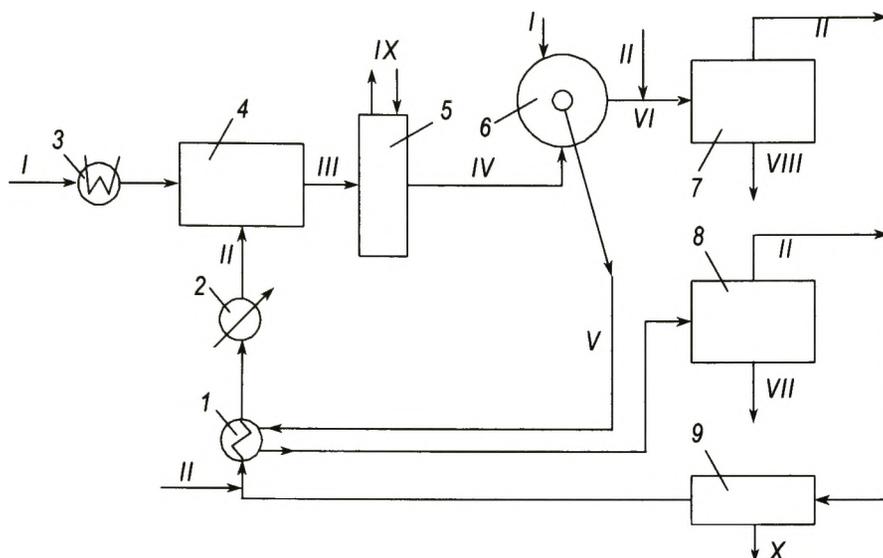


Рис. 3.34. Принципиальная схема депарафинизации методом «Dilchill»:

1 — теплообменник; *2* — аммиачный холодильник; *3* — паровой подогреватель; *4* — кристаллизатор Dilchill; *5* — аммиачный кристаллизатор; *6* — вакуумный фильтр; *7* — отделение регенерации растворителя из раствора гача или петролатума; *8* — отделение регенерации растворителя из раствора депарафинированного масла; *9* — секция обезвоживания растворителя; *I* — сырье; *II* — растворитель; *III* — охлажденная смесь сырья с растворителем; *IV* — суспензия твердых углеводородов; *V* — раствор депарафинированного масла; *VI* — раствор гача или петролатума; *VII* — депарафинированное масло; *VIII* — гач или петролатум; *IX* — аммиак; *X* — вода

сферической формы, внутри которых высокоплавкие, а на внешнем слое — низкоплавкие углеводороды, легко смываемые растворителем.

Благодаря такой форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать больших выходов депарафинированного масла при одновременном снижении вдвое содержания масла в гаче. Фильтр работает в одну или более ступеней в зависимости от заданного содержания масла в парафине. Холодный раствор депарафинированного масла используют для охлаждения в теплообменнике *1* растворителя, поступающего на разбавление сырья. Регенерацию растворителя из растворов депарафинированного масла и гача (петролатума) проводят по обычной схеме в отделениях *7* и *8*. Для предотвращения образования льда в оборудовании, работающем с холодным растворителем, применяют систему обезвоживания растворителя *9*.

По сравнению с обычной низкотемпературной депарафинизацией применение этого кристаллизатора позволяет в 1,5 раза увеличить скорость фильтрования, в 2 раза снизить содержание масла в гаче, на 25 % — расход растворителя.

Однако данная технология широкого распространения не получила, в частности из-за сложной подачи растворителя (20 точек разбавления со специальными форсунками), отложений парафина на поверхности дисков ротора, громоздкой системы управления, а также, вероятно, из-за некоторого увеличения затрат энергоресурсов по сравнению с установками депарафинизации фирмы Техасо.

3.2.1.4.2.2. СХЕМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ В РАСТВОРЕ ПРОПАНА

При депарафинизации в растворе сжиженного пропана существуют два варианта охлаждения раствора сырья: с хладагентом, обычно используемым в последней стадии охлаждения, — аммиаком или за счет испарения из раствора самого пропана, которое осуществляется в вертикальных или горизонтальных аппаратах, действующих попеременно. Скорость охлаждения растворов в них регулируется скоростью снижения давления. Следовательно, в данных аппаратах испарение пропана зависит от отсоса его паров, для чего на установках этого типа предусмотрены компрессоры. Необходимую кратность пропана к сырью поддерживают, непрерывно добавляя пропан по мере его испарения или добавляя охлажденный пропан в конечной стадии охлаждения.

Основным достоинством этого процесса являются его простота и экономичность, так как пропан одновременно является и растворителем, и хладагентом. Кроме того, пары пропана используют и для отдувки осадка на фильтре. Это позволяет исключить из схемы линию инертного газа. При депарафинизации пропаном вследствие малой вязкости раствора при низких температурах скорость охлаждения значительно выше, чем при использовании кетонов. В процессе охлаждения, особенно остаточного сырья, совместная кристаллизация твердых углеводородов и смолистых веществ приводит к образованию крупных дендритных кристаллов, что обеспечивает высокую скорость фильтрования — от 600 до 1000 кг/(м² · ч) по сырью из расчета на полную поверхность фильтра.

При депарафинизации дистиллятного сырья скорость фильтрования снижается в 10–15 раз из-за образования мелкокристаллической структуры твердых углеводородов. Повысить эффективность процесса в этом случае можно добавлением некоторых присадок, приводящих к образованию более крупных кристаллов. Вследствие высокой растворяющей способности пропана кратность его к сырью небольшая — от 0,8 : 1 до 2 : 1 (об.). В то же время высокая растворимость твердых углеводородов в пропане требует при депарафинизации низких температур охлаждения для достаточно полного выделения кристаллизующихся компонентов, т. е. процесс проходит с высоким ТЭД (15–20 °С), что является его недостатком.

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации в растворе пропана приведена на рис. 3.35. Сырье подается насосом 20 в диафрагмовый смеситель 2, где смешивается со сжиженным пропаном, поступающим из сборника 1. Смесь подвергается термической обработке в паровом нагревателе 3 до 50–70 °С, а затем раствор охлаждается в холодильнике 4 водой и в холодильнике 5 раствором депарафинированного масла. Далее раствор поступает в промежуточную емкость 9, откуда насосом 21 подается в один из попеременно действующих кристаллизаторов 10 и 11, где за счет снижения давления происходит испарение пропана, подаваемого в кристаллизатор из сборника 15 непосредственно в раствор, охлажденный до минус 30–минус 45 °С.

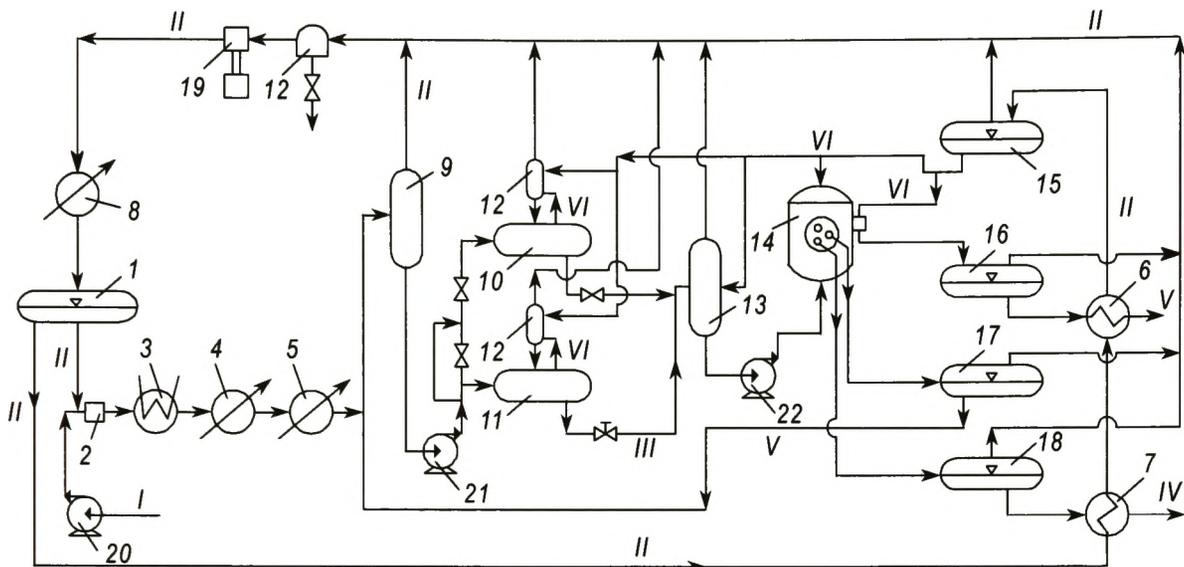


Рис. 3.35. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации в растворе пропана:

1 — сборник жидкого пропана; 2 — смеситель; 3 — паровой подогреватель; 4, 5, 8 — холодильники; 6, 7 — теплообменники; 9 — промежуточная емкость для раствора сырья; 10, 11 — пропановые кристаллизаторы самоохлаждения периодического действия, работающие попеременно; 12 — каплеотбойники; 13 — приемник суспензии петролатума; 14 — барабанный фильтр, работающий под давлением; 15 — емкость для охлажденного пропана; 16 — приемник суспензии петролатума; 17 — приемник пропана от промывки осадка на фильтрах; 18 — приемник раствора депарафинированного масла; 19 — компрессор; 20–22 — насосы;

I — сырье; II — пропан; III — суспензия гача или петролатума; IV — раствор депарафинированного масла на регенерацию растворителя; V — раствор гача или петролатума на регенерацию растворителя; VI — охлажденный пропан

В сборнике 15 пропан охлаждается в результате частичного испарения. Суспензия собирается в приемнике 13 и далее насосом 22 подается в барабанный фильтр 14, работающий под избыточным давлением 25–50 кПа. Раствор депарафинированного масла поступает в приемник 18, откуда, пройдя теплообменник 7, направляется в секцию регенерации растворителя. Раствор от промывки осадка собирается в приемнике 17 и затем добавляется к охлаждаемому раствору сырья перед кристаллизаторами 10 и 11. Осадок на фильтре промывается охлажденным пропаном, поступающим из сборника 15. Кроме того, пропан добавляется к гачу или петролатуму для разжижения осадка, облегчения транспортирования его шнеком и подачи в приемник 16, откуда через теплообменник 6 раствор гача или петролатума поступает в регенерационную часть установки. Осадок с барабана фильтра отдувается циркулирующим газообразным пропаном, подаваемым газодувкой. Пары пропана, пройдя брызгоотделитель 12, отсасываются компрессором 19, охлаждаются в холодильнике 8 и поступают в сборник жидкого пропана 1.

Основная масса пропана как из раствора депарафинированного масла, так и из раствора гача или петролатума отгоняется под давлением 1,5–1,7 МПа в паровых испарителях, аналогичных используемым на установках деасфальтизации масел. Остатки пропана удаляют в отпарных

колоннах, работающих под давлением, близким к атмосферному. Из отпарных колонн смесь паров пропана и воды поступает в конденсатор смешения, затем — в брызгоотделитель и на компрессор. Примерный *материальный баланс* депарафинизации деасфальтизата пропаном приведен ниже [% (мас.) от сырья]:

	% (мас.) от сырья
<i>Поступило</i>	
Сырье	100
Пропан:	
на разбавление	175
на промывку осадка	50
на разжижение осадка	75
Всего	400
<i>Получено</i>	
Раствор депарафинированного масла:	
масло	74
пропан	211
Итого	285
Раствор петролатума:	
петролатум	26
пропан	89
Итого	115
Всего	400

3.2.1.4.2.3. СХЕМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ В РАСТВОРЕ ДИХЛОРЭТАН-МЕТИЛЕНХЛОРИДА

Этот процесс, названный Di–Me, используется на зарубежных заводах для производства низкозастывающих масел, как дистиллятных, так и остаточных. Растворителем служит смесь дихлорэтана (50–70 %) — осадителя твердых углеводородов и метиленхлорида (50–30 %) — растворителя масла.

Их характеристики приведены ниже:

	Дихлорэтан	Метиленхлорид (дихлорметан)
Молекулярная масса	98,97	84,93
Плотность при 25 °С, кг/м ³	1250	1330
Температура, °С:		
кипения	83,7	40,1
застывания	–35,3	–96,7
Показатель преломления n_D^{20}	1,4164	1,4237
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	323,9	—
Теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·К)	1,263	—
Характеристика азеотропной смеси с водой:		
температура кипения, °С	—	38,10
содержание растворителя, % (мас.)	—	98,5

При использовании такого растворителя депарафинизацию рафинатов можно проводить при температурах конечного охлаждения и фильтрования, близких к температуре застывания депарафинированного масла (ТЭД от 0 до минус 1 °С), что приводит к экономии холода. Общая кратность разбавления сырья растворителем 1 : 3–1 : 5 (об.). При депарафинизации в одну ступень можно получить масло с температурой застывания минус 20 °С и парафин с содержанием масла 2–6 % (мас.). При работе установки по двухступенчатой схеме фильтрования можно получать парафины с содержанием масла менее 2 % (мас.). Одним из достоинств процесса является высокая скорость фильтрования суспензии твердых углеводородов — до 200 кг/(м² ч) по сырью на полную поверхность фильтра. Растворители не образуют взрывчатых смесей и являются негорючими веществами, поэтому на установках отсутствует система инертного газа.

К недостаткам этого процесса относится термическая нестабильность растворителей при 130–140 °С с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения. Депарафинизацию в растворе дихлорэтан–метилхлорид проводят на такой же установке, как депарафинизацию в растворе кетоноароматического растворителя.

Процесс Di–Me проводят при следующих условиях:

Соотношение растворителей в смеси, % (мас.)	35–65
Расход растворителя, % (об. на сырье)	300–600
Температура фильтрования, °С	–20

3.2.1.4.2.4. СХЕМЫ УСТАНОВОК ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ ГАЧА ИЛИ ПЕТРОЛАТУМА

Процесс обезмасливания гача и петролатума предназначен для получения парафинов и церезинов. Обезмасливание можно проводить двумя методами: депарафинизацией без применения растворителей, которая осуществляется фильтр-прессованием с последующим потением полученного гача, или депарафинизацией гача в избирательных растворителях.

Установка обезмасливания гача или петролатума методом потения состоит из специальных теплоизолированных камер, имеющих по стенам паровые змеевики. Внутри камер устанавливают аппараты для потения, которые состоят из неглубоких прямоугольных железных тарелок, установленных одна над другой. Дно каждой тарелки имеет форму обращенной вниз пирамиды, из вершины которой выходит сливная труба. Все сливные трубы собираются в общий коллектор. В тарелке установлена горизонтальная металлическая решетка, на которую укладывают сетку и водяной змеевик. Кроме того, под тарелками расположены паровые змеевики. Общий вид этажерки, которая обычно состоит из десяти тарелок, приведен на рис. 3.36 (показаны три тарелки).

Перед началом процесса потения тарелки б заполняют водой из трубы 3, на воду из трубы 2 наливают слой в 15 см расплавленного гача, подают воду в змеевик и охлаждают гач до температуры на 5–6 °С ниже температуры полного затвердевания. Воду с тарелок спускают, камеру закрывают и начинают нагревать при помощи змеевиков 1, расположенных на стенах камеры, примерно до 40 °С. При этом из гача

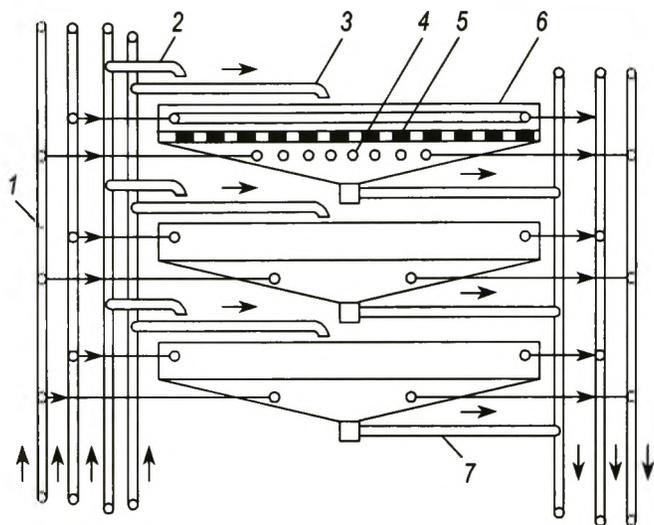


Рис. 3.36. Этажерка для потения парафина:

1 — подвод пара; 2 — трубы для подвода расплавленного парафина; 3 — трубы для подвода воды; 4 — водяной змеевик; 5 — решетка; 6 — тарелки; 7 — отвод масла

через отвод 7 и решетку 5 вытекает смесь масла и низкоплавкого парафина. Этот продукт называется *отек*. Отек возвращают в дистиллят перед первой ступенью охлаждения. Оставшийся на тарелках высокоплавкий парафин расплавляют, используя паровой змеевик под тарелкой, и собирают в товарный резервуар. Из 100 % гача получают примерно 50 % парафина.

В последние годы обезмасливание без применения растворителей, как процесс устаревший, в промышленности не используется.

Установка обезмасливания гача или петролатума в избирательных растворителях. При производстве парафинов и церезинов наиболее распространенным и универсальным процессом является обезмасливание методом кристаллизации из раствора в избирательных растворителях. Этот процесс позволяет выделять низкоплавкие парафины из низкокипящих масляных дистиллятов без предварительной очистки, а также обезмасливать гачи и петролатумы, полученные при депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов. При этом выделяются твердые парафины с температурой плавления 45–65 °С и содержанием масла 2,3–0,5 % (мас.) и церезины с температурой плавления 80 °С и выше, содержащие до 1 % (мас.) масла. Этот процесс принципиально не отличается от депарафинизации рафинатов с применением растворителей и проводится на таком же оборудовании.

Как и в случае депарафинизации, наибольшее распространение в промышленности получил процесс обезмасливания в растворе кетонароматического растворителя, который по сравнению с депарафинизацией рафинатов характеризуется более высокими температурами конечного охлаждения и фильтрования (от минус 10 до 25 °С), большими кратностью растворителя к сырью и содержанием кетона в смеси с ароматическим компонентом [до 65–75 % (об.) при использовании МЭК]. Эффективность этого процесса зависит от тех же факторов, которые влияют на процесс депарафинизации. Процесс обезмасливания можно проводить в одну или несколько ступеней. При одноступенчатом обезмасливании сырье смешивается с растворителем, нагревается в паровом подогревателе до полного растворения, а затем постепенно охлаждается в кристаллизаторах до требуемой температуры. Суспензия твердых углеводородов поступает в вакуумные барабанные фильтры, где обезмасленный гач отделяется от раствора. Образующийся парафиновый осадок промывается холодным растворителем, отдувается от фильтровальной ткани инертным газом, срезается ножом и по наклонной плоскости опускается

в желоб со шнековым транспортёром. Отсюда смесь направляется в приемник, а затем — в секцию регенерации растворителя. Фильтрат от обезмасливания также поступает в секцию регенерации растворителя. При одноступенчатом процессе не удастся получить парафин и церезин с низким содержанием масла, поэтому на большинстве заводов обезмасливание проводят по двухступенчатой схеме по гачу (петролатуму). Это позволяет получать глубокообезмасленные парафины (церезины) с высокой температурой плавления при больших скоростях фильтрования по сравнению с одноступенчатой схемой.

На рис. 3.37 дана принципиальная технологическая схема кристаллизационного и фильтровального отделений двухступенчатой установки обезмасливания гача. Сырье — гач — смешивается с растворителем в соотношении 1 : (6–9), нагревается в подогревателе 1 до температуры на 10–20 °С выше температуры плавления сырья, затем последовательно охлаждается в холодильнике 2 водой, в регенеративном кристаллизаторе 3 — раствором фильтрата первой ступени от минус 10 до 0 °С и до конечной температуры — в аммиачном кристаллизаторе 4. Раньше в качестве промежуточной охлаждающей среды применяли рассол (раствор хлорида кальция), требующий дополнительного охлаждения. Использование рассола малоэффективно

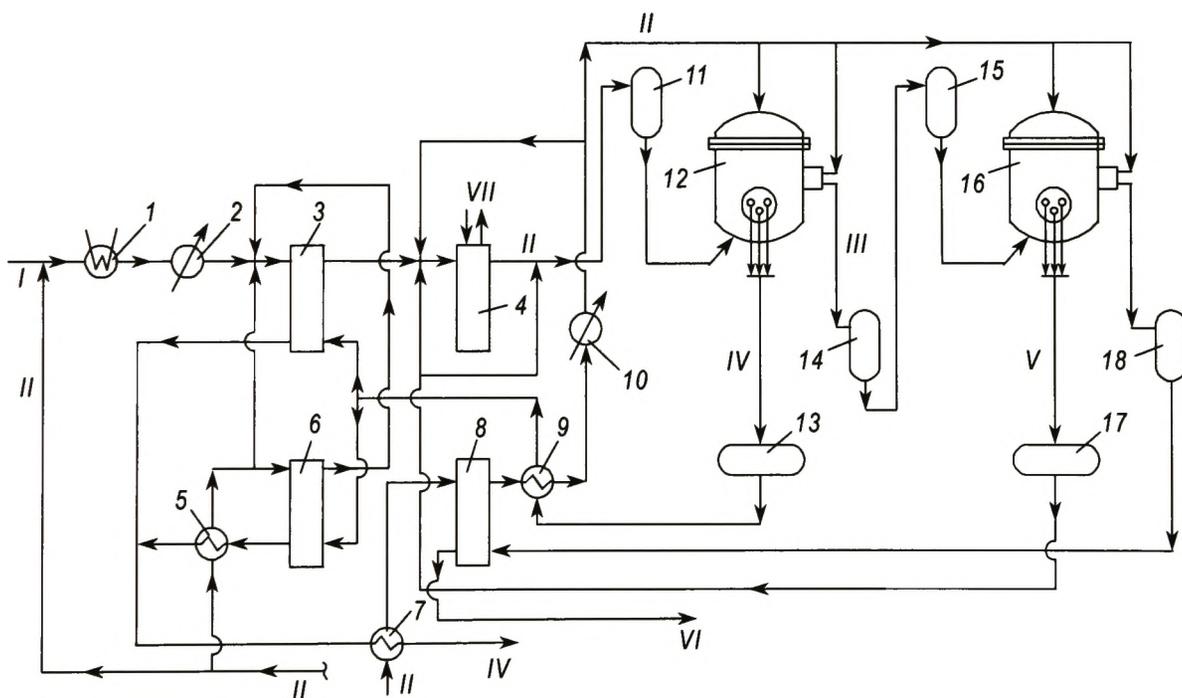


Рис. 3.37. Принципиальная технологическая схема кристаллизационного и фильтровального отделений установки обезмасливания в кетоноароматическом растворителе:

1 — подогреватель; 2 — холодильник; 3 — регенеративный кристаллизатор; 4 — аммиачный кристаллизатор; 5, 7, 9 — теплообменники; 6, 8 — регенеративные кристаллизаторы для охлаждения растворителя; 10 — аммиачный холодильник; 11 — приемник суспензии для фильтра первой ступени; 12 — фильтр первой ступени; 13 — сборник раствора фильтрата первой ступени; 14 — сборник суспензий парафина первой ступени; 15 — приемник суспензии для фильтров второй ступени; 16 — фильтр второй ступени; 17 — сборник раствора фильтрата второй ступени; 18 — сборник суспензии парафина второй ступени;
 I — сырье; II — растворитель; III — суспензия твердых углеводов; IV — раствор фильтрата первой ступени; V — раствор фильтрата второй ступени; VI — раствор парафина на регенерацию растворителя; VII — аммиак

и вызывает коррозию оборудования. В связи с этим в настоящее время рассольная система охлаждения на установках обезмасливания не применяется. На некоторых установках хладагентом служит растворитель, который тоже нужно предварительно охлаждать.

На установке предусмотрены порционное разбавление сырья растворителем и направление раствора фильтрата второй ступени в суспензию сырья. Фильтрат второй ступени можно вводить в суспензию как до аммиачного кристаллизатора 4, так и после него. Суспензия поступает в приемник 11, а оттуда — на фильтр 12 первой ступени. Холод фильтрата первой ступени используется в аппаратах 5, 7, 9, 10 и регенеративных кристаллизаторах 3, 6, 8. Пройдя их, фильтрат первой ступени поступает в секцию регенерации растворителя. Осадок, образующийся на поверхности барабана фильтра первой ступени после промывки растворителем и отдувки инертным газом, сбрасывается в шнековое устройство, где разбавляется растворителем, а затем суспензия поступает в сборник 14. Отсюда смесь подается в приемник 15, питающий фильтр 16 второй ступени, работающий при повышенной температуре, обеспечивающей получение парафина с требуемой температурой плавления. Раствор фильтрата второй ступени из сборника 17 подается на разбавление охлаждаемой суспензии сырья. Осадок на фильтре 16 второй ступени промывается растворителем, а затем после отдувки и разбавления растворителем суспензия поступает в сборник 18, откуда, пройдя кристаллизатор 8, раствор парафина направляется на регенерацию растворителя.

Регенерацию растворителя из раствора фильтрата проводят в четыре ступени, а из раствора парафина (церезина) — в три ступени. Кроме того, растворитель регенерируют из водных растворов в кетоновой колонне. Регенерация растворителя при обезмасливании принципиально не отличается от схемы этого процесса для депарафинизации.

Ниже приведен примерный *материальный баланс* процесса двухступенчатого обезмасливания [в % (мас.)]:

	Гач фракции		Петролатум
	350–420 °С	420–500 °С	
<i>Взято</i>			
Сырье	100	100	100
Растворитель*	600	800	900
Всего	700	900	1000
<i>Получено</i>			
Раствор парафина:			
парафин-сырец	56	45	35
растворитель	150	240	270
Итого	206	285	305
Раствор фильтрата от обезмасливания:			
фильтрат	44	55	65
растворитель	450	560	630
Итого	494	615	695
Всего	700	900	1000

* Включая расход растворителя на промывку осадка и его разжижение.

3.2.1.4.2.5. СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ И ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ

Так как при депарафинизации и обезмасливания используют одни и те же растворители и однотипное оборудование, то совмещение процессов экономически выгодно. При этом сокращается число операций по регенерации растворителя и уменьшаются расходы на перемещение жидкостей. Существует несколько вариантов совмещенных схем депарафинизации и обезмасливания, различающихся по числу ступеней и температурам фильтрования, а также по ассортименту получаемой продукции.

В качестве примера на рис. 3.38 приведена принципиальная схема отделения трехступенчатого фильтрования при депарафинизации дистиллятного и остаточного рафинатов. В первой ступени при температуре, обеспечивающей получение масла с требуемой температурой застывания, раствор депарафинированного масла отделяется от твердой фазы и направляется в секцию регенерации растворителя. Осадок гача или петролатума после промывки на фильтре разбавляется теплым растворителем и направляется во вторую ступень фильтрования. Во второй ступени фильтрования после промывки и регенерации растворителя получается твердый парафин (церезин), а фильтрат охлаждается и полученная суспензия направляется в фильтры третьей ступени, где выделяются мягкие парафины или церезины. Фильтрат используется для разбавления сырья. Получение твердого парафина после второй ступени фильтрования определяется повышенной температурой на этой ступени, а возможность выделения мягкого парафина на третьей ступени — низкой температурой охлаждения фильтрата второй ступени. Для этой схемы характерны: противоток растворителя и сырья; получение масла с низкой температурой застывания при одновременном выделении двух сортов парафина или церезина, различающихся по температуре плавления и содержанию масла.

Для производства масел с низкой температурой застывания и глубокообезмасленных парафинов при переработке высокопарафинистых нефтей разработана четырехступенчатая совмещенная схема установки депарафинизации и обезмасливания. По этой схеме (рис. 3.39) одна ступень фильтрования предназначена для депарафинизации и три ступени — для обезмасливания, причем третью ступень используют только при производстве глубокообезмасленных парафинов (не более 0,5 % масла). Обезмасливание петролатумов с целью получения церезинов проводят по двух- и трехступенчатым схемам на установках обезмасливания или совмещенных установках с использованием кетоно-

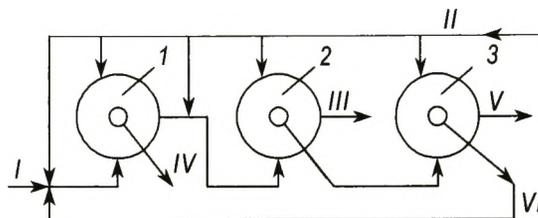


Рис. 3.38. Принципиальная схема отделения фильтрования на совмещенных установках депарафинизации и обезмасливания:

1—3 — фильтры первой, второй и третьей ступеней соответственно;
I — сырье; II — растворитель; III — твердый парафин; IV — депарафинированное масло; V — мягкий парафин; VI — фильтрат третьей и второй ступеней

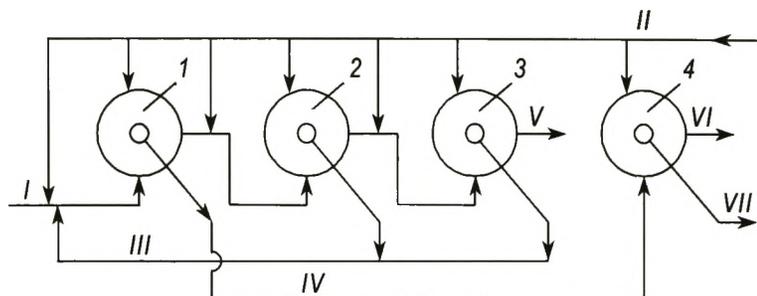


Рис. 3.39. Принципиальная схема отделения фильтрации совмещенной четырехступенчатой установки депарафинизации и обезмасливания:

I–3 — фильтры первой, второй и третьей ступеней обезмасливания; *4* — фильтр ступени депарафинизации;
I — сырье; *II* — растворитель; *III* — раствор фильтратов второй и третьей ступеней фильтрования; *IV* — раствор фильтрата первой ступени фильтрования; *V* — раствор глубокообезмасленного парафина; *VI* — раствор гача; *VII* — раствор депарафинированного масла

ароматического растворителя. Принципиально этот процесс аналогичен процессу обезмасливания гачей. Так как в петролатуме содержится больше циклических углеводородов, образующих мелкокристаллические труднофильтруемые осадки, обезмасливание петролатумов проходит при меньших скоростях фильтрования, повышенных температурах (от 5 до 30 °С) и более высокой кратности разбавления сырья растворителем, чем у парафинов.

Ниже приведены примерные условия получения церезина из петролатума волгоградских нефтей по двухступенчатой схеме:

Температура сырьевой смеси на выходе из кристаллизаторов, °С	20–23
Содержание растворителя в смеси после кристаллизаторов, % (мас.)	82–86
Кратность разбавления сырья растворителем:	
первая порция при 60 °С	1 : 2
вторая порция при 50 °С	1 : 1
третья порция при 40 °С	1 : (2–3)
Содержание:	
ацетона в смеси с толуолом, % (об.)	25–30
растворителя в смеси перед второй ступенью фильтрования, % (мас.)	84–90
Расход растворителя на холодную промывку осадка на фильтрах, мас. ч.:	
в первой ступени	1 : 2
во второй ступени	1 : 1,5

Характеристики петролатума и продуктов, полученных при его обезмасливании, приведены ниже:

	Петролатум	Церезин	Фильтрат обезмасливания
Выход, % (мас.)	100	25	75
Температура, °С:			
плавления (по Жукову)	64	77	48
каплепадения (по Убеллоде)	75	80	48,5
Пенетрация при 25 °С	—	10	—
Содержание масла, % (мас.)	22,0	2,0	28,0

Производство низкозастывающих масел и парафинов может быть осуществлено по трехступенчатой схеме, предусматривающей перекристаллизацию гача перед третьей ступенью фильтрования.

Технологический режим получения масел из различных рафинатов с температурой застывания в пределах от минус 27 до минус 20 °С и твердых углеводов, содержащих до 2 % (мас.) масла, приведен ниже:

	Рафинат из фракции			Остаточный рафинат
	мало-вязкой	средне-вязкой	высоко-вязкой	
Температура фильтрования, °С:				
первой ступени	-35	-25	-25	-25
второй ступени	-35	-35	-25	-25
третьей ступени	0	0	0	15
Кратность растворителя к сырью, мас. части:				
перед первой ступенью (фильтратом второй ступени):				
до термообработки	—	—	—	2 : 1
при 30 °С	—	0,5 : 1	0,5 : 1	—
при 15 °С	0,5 : 1	—	—	—
при 0 °С	1 : 1	1 : 1	1 : 1	—
перед фильтрованием: Оставшееся количество фильтрата				
перед второй ступенью	2,8 : 1	2,8 : 1	2,8 : 1	2,8 : 1
(чистым растворителем)				
перед третьей ступенью	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
(чистым растворителем)				
при промывке (чистым растворителем):				
первая ступень	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
вторая ступень	0,8 : 1	0,8 : 1	0,8 : 1	0,8 : 1
третья ступень	0,4 : 1	0,4 : 1	0,4 : 1	0,4 : 1
Общая кратность чистого растворителя к сырью, мас.				
	8 : 1	8 : 1	8 : 1	8 : 1
Выход, % (мас.):				
депарафинированного масла	70	72	68	72
парафина	14,9	22,1	24,0	16,5
продукта из фильтрата третьей ступени ...	5,1	5,9	8,0	11,5

На совмещенных установках, работающих по различным вариантам, получают три конечных раствора — депарафинированного масла, парафина и фильтрата от обезмасливания (или мягкого парафина). В связи с этим в технологическую схему таких установок включены три секции регенерации растворителя. Регенерацию растворителя из раствора депарафинированного масла осуществляют в четыре ступени, а из растворов парафина и фильтрата от обезмасливания — в три ступени.

На установках депарафинизации и обезмасливания кетонами используют инертный газ, получаемый сжиганием газообразного топлива, очищенного от серосодержащих соединений, в генераторах в атмосфере воздуха. Инертным газом заполнено пространство над жидкостью в фильтрах, вакуум-приемниках фильтрата, приемниках раствора гача и емкостях для растворителя или растворов. Инертный газ предназначен для: предотвращения образования взрывоопасной смеси низкокипящих растворителей с кислородом воздуха; предохранения продуктов от окисления; уменьшения потерь растворителя; отдувки осадка на фильтрах.

3.2.1.4.2.6. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ

Микробиологическая депарафинизация (МБД) предназначена для получения низкозастывающих масел. Процесс депарафинизации при помощи микроорганизмов основан на способности некоторых видов микробов избирательно окислять парафиновые углеводороды преимущественно нормального строения. Биомасса, накопленная микроорганизмами в результате процесса окисления парафиновых углеводородов, является побочным продуктом процесса, и после выделения в чистом виде может использоваться в качестве основы для получения кормового белка БВК. Производство низкозастывающих продуктов осуществляется в две стадии: собственно микробиологическая депарафинизация и выделение депарафинизата из стойкой водно-эмульсионной смеси с микробной массой.

Депарафинизация проводится в водной среде с добавками питательных солей в депарафинизаторе, который является основным аппаратом установки. В депарафинизаторе при соблюдении всех условий культивирования (рН, температура, аэрирование и др.) происходит окисление непрерывно поступающей нефтяной фракции. Выделение депарафинированного продукта из стойкой эмульсионной смеси с микробной массой и водой проводится при добавлении «комплекса» АСК-2, представляющего собой 10%-ный водный раствор кальцинированной соды (2 %) и аммиака (8 %), и отстаивания.

Принципиальная схема установки микробиологической депарафинизации приведена на рис. 3.40. Сырье, масляный дистиллят фр. 350–420 °С, дрожжи, водный раствор солей, свежая вода и вода после отстаивания и сепарации поступают в депарафинизатор 1, куда для перемешивания и аэрирования поступает воздух.

Процесс проводят при температуре 28–32 °С. Образовавшаяся стойкая нефтяная эмульсия с микробной смесью и водой поступает в отстойник 2, снизу которого дренируется вода. Сгущенную эмульсию («нефтяные сливки») обрабатывают раствором АСК-2, и далее она поступает в сепаратор 3, где происходит её разделение на депарафинизат (верхний слой), биомассу (средний слой) и воду (нижний слой).

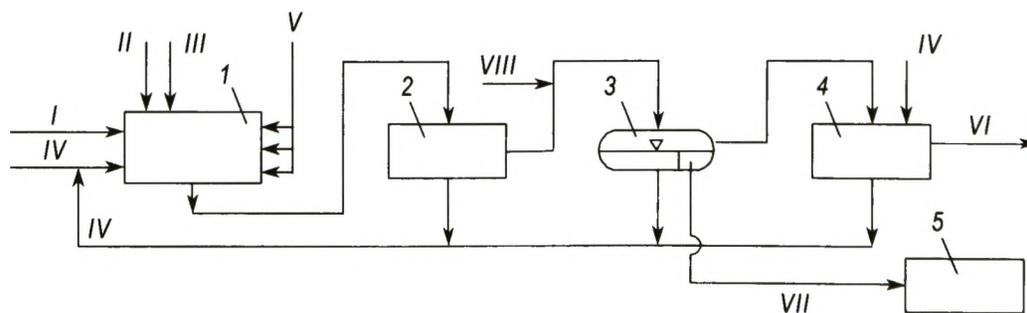


Рис. 3.40. Принципиальная схема установки микробиологической депарафинизации:

1 — депарафинизатор; 2, 4 — отстойники; 3 — сепаратор; 5 — сборник белково-витаминного концентрата (БВК);
I — сырье; II — дрожжи; III — водный раствор солей; IV — вода; V — воздух;
VI — депарафинизат; VII — биомасса; VIII — раствор АСК-2

Депарафинизат направляют на промывку в отстойник 4 и выводят с установки. Биомасса проходит специальную очистку и сушку (на схеме не показано), после чего направляется в сборник для белково-витаминного концентрата 5.

Технологический режим процесса микробиологической депарафинизации масляного дистиллята фр. 350–420 °С приведен ниже:

Депарафинизация

Концентрация <i>n</i> -алканов в депарафинизаторе, % (мас.)	0,5–1,5
Температура, °С	28–32
Длительность пребывания в депарафинизаторе, ч	16–24
Скорость подачи, м ³ /ч:	
сырья	3–6
воды	6–12
Расход воздуха на 1 м ³ среды, м ³ /ч	70–100
Концентрация дрожжей, г/л	12–24
Реакция среды рН	3,5–4,5

Отстаивание

Температура, °С	60–70
Длительность, ч	1,0–1,5

Отделение

Температура, °С	60–80
Длительность расслоения «нефтяных сливок», ч	0,5–1,0
Реакция среды рН	9–10
Расход, % (мас.):	
АСК-2	0,8–1,0
воды на промывку	20–30

Данные о качестве получаемого продукта — депарафинизата масляного дистиллята фр. 350–420 °С — приведены ниже:

Вязкость при 50 °С, мм ² /с	10–14
Температура, °С:	
застывания, не выше	–30
вспышки, не ниже	165
Кислотность, мг КОН/100 мл	1,0–1,8
Содержание, % (мас.):	
серы	0,8–1,0
воды	Отсутствует
<i>n</i> -алканов	Отсутствуют

Дальнейшая переработка депарафинизата масляного дистиллята может идти по двум направлениям: получение компонента индустриального масла ИС-12 фенольной очисткой с последующей контактной доочисткой рафината; получение масел ИГП-2, 4, 6 путем гидродоочистки.

Данный процесс в настоящее время не используется из-за отказа от введения микроорганизмов в качестве белково-витаминного концентрата для добавки в пищу животным.

3.2.1.4.2.7. ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ УСТАНОВОК ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

К основным аппаратам установок депарафинизации относят кристаллизаторы и фильтры.

3.2.1.4.2.7.1. КРИСТАЛЛИЗАТОРЫ

Скребковые кристаллизаторы. На установках депарафинизации с применением избирательных растворителей процесс кристаллизации твердых углеводородов обычно осуществляется в горизонтальных многосекционных скребковых кристаллизаторах, представляющих собой теплообменники типа «труба в трубе» (рис. 3.41). Кристаллизаторы делятся на регенеративные, в межтрубных пространствах которых движется охлаждающая жидкость—фильтрат, а также на аммиачные, пропановые и этановые, в которых охлаждение происходит за счет испарения аммиака, пропана и этана соответственно. В регенеративных скребковых кристаллизаторах суспензия сырья 5 проходит по внутренним трубам 2, а хладагент 3 движется противотоком к раствору сырья по межтрубному кольцевому пространству (между наружной трубой 1 и внутренней трубой 2). Для устранения отложения кристаллов твердых углеводородов 6, снижающих коэффициент теплопередачи и уменьшающих свободное сечение внутренних труб 2, в них расположен вращающийся вал с металлическими скребками 4.

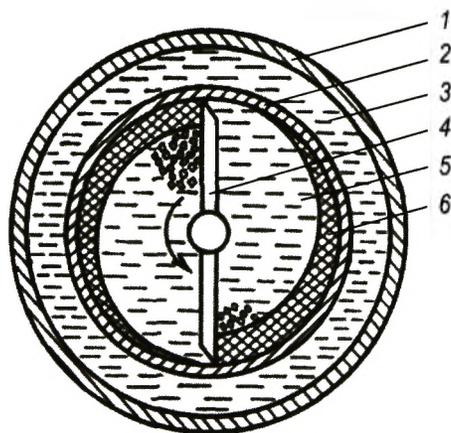


Рис. 3.41. Схема сечения скребкового кристаллизатора:

1 — наружная труба; 2 — внутренняя труба; 3 — хладагент; 4 — скребок; 5 — суспензия сырья; 6 — слой твердой фазы

Вал приводится в движение при помощи электромотора. Привод — общий для всех валов кристаллизатора. Частота вращения скребков $10-12 \text{ мин}^{-1}$. В скребковых кристаллизаторах может быть разное число секций (10 или 12), каждая из которых состоит из одной наружной и одной внутренней трубы. Поверхность охлаждения одного кристаллизатора равна 70 или 84 м², считая по наружному диаметру внутренней трубы. Кристаллизаторы, в которых охлаждение осуществляется в результате испарения

хладагента, устанавливаются под углом 7° и отличаются от регенеративных кристаллизаторов способом подвода последнего.

Аммиачный кристаллизатор (рис. 3.42) представляет собой теплообменный аппарат типа «труба в трубе». Аммиак подается во внешние трубы 1 кристаллизатора из расположенного сверху бака и испаряется; полученные пары по отводным коллекторам поступают в верхнюю часть бака 5, откуда направляются в холодильное отделение. В штуцер 7 подается охлаждаемый раствор сырья. Для предотвращения прилипания гача к стенкам внутри каждой трубы размещен вал со скребками. Поверхность охлаждения кристаллизаторов составляет 70–85 м².

Кристаллизаторы смешения. В кристаллизаторе смешения кристаллизация твердых углеводородов осуществляется при непосредственном

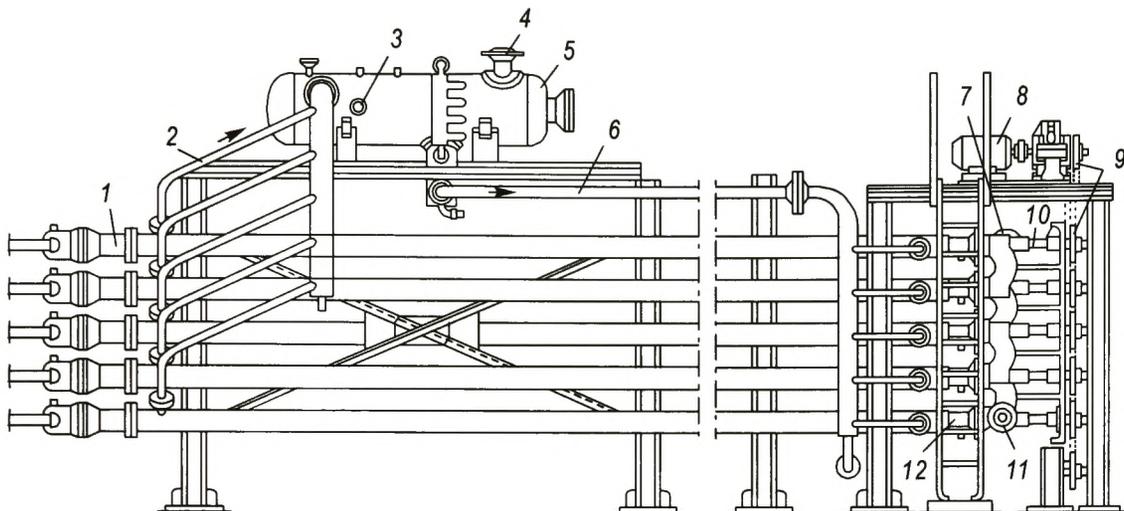


Рис. 3.42. Аммиачный кристаллизатор:

1 — трубы для аммиака (внешние); 2 — трубы для ввода паров аммиака в бак; 3 — штуцер для ввода жидкого аммиака в бак; 4 — штуцер для вывода паров аммиака; 5 — бак для аммиака; 6 — коллектор для ввода аммиака в трубы кристаллизатора; 7 — штуцер для ввода раствора сырья; 8 — электродвигатель; 9 — муфта привода вала; 10 — вал со скребками; 11 — штуцер для вывода раствора сырья; 12 — трубы для продукта (внутренние)

смешении сырья с предварительно охлаждёнными порциями растворителя. Кристаллизатор смешения представляет собой колонну (рис. 3.43), разделенную перегородками 4 на секции, в каждую из которых подается охлажденный растворитель. Сырье и первая порция растворителя вводятся в нижнюю часть кристаллизатора. Обе жидкости контактируют при помощи перемешивающих устройств 3; приводом вала служит электромотор. К корпусу 1 прикреплены отражатели 2, способствующие лучшему перемешиванию сырья с растворителем. Сверху кристаллизатора выводится суспензия твердых углеводородов. При таком способе кристаллизации образуются крупные разобщенные кристаллы твердых углеводородов, что увеличивает скорость разделения суспензии на фильтрах и уменьшает содержание масла в твердой фазе. Кроме того, скорость охлаждения раствора сырья в кристаллизаторах смешения может быть увеличена в 2–2,5 раза по сравнению со скоростью в скребковых кристаллизаторах.

Кристаллизаторы пульсационного смешения. Принцип действия пульсационного кристаллизатора основан на многопорционном смешении парафинсодержащего сырья с хладогентом, в качестве которого используется охлажденный

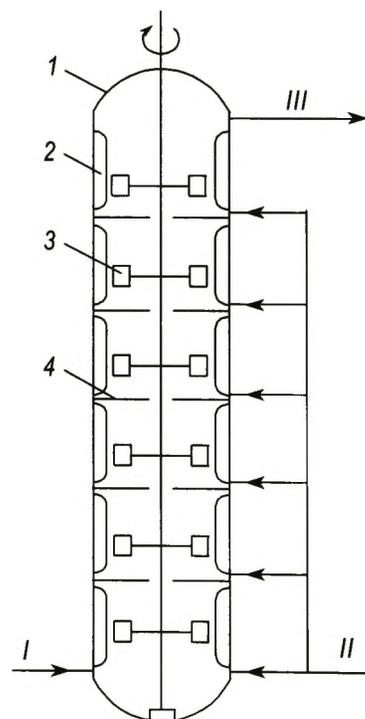


Рис. 3.43. Схема кристаллизатора смешения:

1 — корпус; 2 — отражатель; 3 — перемешивающее устройство; 4 — перегородка;
I — сырье; II — холодный растворитель; III — суспензия

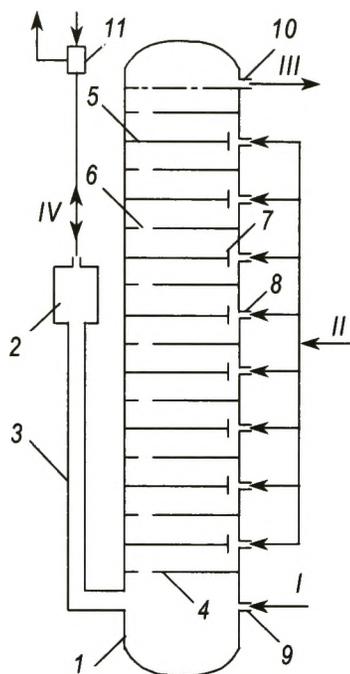


Рис. 3.44. Схема кристаллизатора пульсационного смешения:

1 — корпус кристаллизатора; *2* — пульсационная камера; *3* — трубопровод; *4, 5* — перегородки; *6* — перетоки; *7* — сопла; *8* — штуцеры входа хладоагента; *9* — штуцер входа сырья; *10* — штуцер выхода суспензии; *11* — пульсатор;
I — сырье; *II* — хладоагент; *III* — суспензия; *IV* — импульсы инертного газа

растворитель, фильтраты или их смеси. Смешение сырьевого потока с порциями хладоагента осуществляется за счет пульсационного воздействия сжатым инертным газом.

Аппарат работает при атмосферном давлении, в нем отсутствуют движущиеся части и приспособления для их уплотнения, что в значительной мере упрощает его конструкцию и повышает надежность в эксплуатации.

Схема аппарата показана на рис. 3.44. Кристаллизатор представляет собой вертикальную колонну *1*, соединенную с пульсационной камерой *2* (полый цилиндрической емкостью) трубопроводом *3*. Аппарат оснащен перегородками *4* с перетоками *6* и перегородками *5* с соплами специальной конфигурации *7*. Чередование перегородок образует секции. Корпус *1* оснащен штуцерами подачи хладоагента *8*, ввода сырья *9* и вывода суспензии *10*.

Сырье (рафинат), разогретое до температуры, превышающей температуру насыщения парафином, подается насосом в штуцер *9*. Аппарат заполнен жидкостью до уровня штуцера выхода суспензии *10*. Специальное устройство — пульсатор *11* — соединен с линией сжатого инертного газа и линией выхлопа, в которой поддерживается атмосферное давление, и пульсационной камерой *2*. С заданной частотой и продолжительностью пульсатор *11* поочередно соединяет полость пульсационной камеры *2* с линией сжатого инертного газа и выхлопа, создавая в пульсационной камере пневматические импульсы (пульсацию).

Уровень и размах колебаний жидкости в пульсационной камере *2* регулируются настройкой соответствующего режима пульсации — давления в линии сжатого газа, частоты пульсации, соотношения между продолжительностью импульса и выхлопа. При этом размах колебаний жидкости в пульсационной камере и частота пульсации обеспечивают заданную интенсивность перемешивания в секциях аппарата. Во время импульса движение вытесняемой из пульсационной камеры жидкости обеспечивает переток сырьевой смеси вверх по колонне, а интенсивное перемешивание хладоагента, поступающего в штуцеры *8*, в верхних частях секций — высокоскоростное течение в соплах *7*.

При выхлопе газа из пульсационной камеры происходит переток сырьевой смеси (за счет перепада уровней в колонне и пульсационной камере) в обратном направлении — вниз по колонне. В течение этого периода поток в соплах перемешивает хладоагент в нижних частях секций.

Параметры пульсационного воздействия, конфигурация и размеры перетоков 6 и сопел 7, геометрические параметры секций обеспечивают требуемую интенсивность перемешивания хладоагента с сырьевым потоком. Сырьевой поток, движение которого вверх от секции к секции обусловлено непрерывной подачей в аппарат сырья и хладоагента, охлаждается по мере разбавления.

Образующаяся суспензия перетекает через штуцер 10 в приемную емкость, откуда насосом подается в испарительные скребковые кристаллизаторы для доохлаждения до температуры фильтрования. Температура суспензии на выходе из пульсационного кристаллизатора, как правило, составляет (плюс 5—минус 5) °С в зависимости от кратности разбавления сырья хладоагентом, его температуры и начальной температуры сырья. В свою очередь, эти параметры зависят от вида сырья, применяемого растворителя и определяются при разработке технологии процесса в целом.

Кристаллизаторы пульсационного смещения позволяют увеличить отбор депарафинированного масла на 3—5 % (мас.), заменить регенеративные скребковые катализаторы, снизить потери растворителей.

3.2.1.4.2.7.2. ФИЛЬТРЫ

Для отделения кристаллов парафина и церезина от раствора масла применяют барабанные вращающиеся фильтры двух типов: вакуумные и работающие под давлением. Вакуумные фильтры состоят из вращающегося барабана (частота вращения 0,5—2 мин⁻¹), обтянутого фильтровальной тканью, и распределительного устройства. Барабан вмонтирован в корпус фильтра. Между фильтровальной тканью и поверхностью барабана имеется кольцевая полость, разделенная по окружности продольными перегородками на 30 секций, не соединяющихся между собой. Каждая секция несколькими трубками соединена с распределительным приспособлением, при помощи которого и осуществляется смена циклов процесса фильтрования. Между барабаном и тканью в каждой секции уложены два слоя сетки с крупными и мелкими ячейками, что способствует равномерному стоку фильтрата через трубки. Фильтровальная ткань закреплена в специальных пазах продольных перегородок. По окружности она прижата к барабану прочной проволокой. Корпус фильтра тщательно изолирован пробкой.

Охлажденная суспензия (рис. 3.45) поступает в фильтр 1 через штуцеры в днище его корпуса. Уровень жидкости в корпусе поддерживают таким, чтобы в неё было догружено до 60 % поверхности барабана. При работе фильтра его барабан вращается, следовательно, вся его фильтрующая поверхность последовательно погружается в суспензию сырья.

В той части барабана, которая погружена в суспензию, за счет вакуума, создаваемого в секциях барабана вакуум-компрессором 4, отсасывающим инертный газ из вакуумного приемника 3, происходит фильтрование. Фильтрат (раствор депарафинированного масла) проходит через ткань, а кристаллы отлагаются на поверхности ткани, образуя осадок, слой которого (лепешка) увеличивается по мере приближения к поверхности раздела фаз. Образовавшийся на фильтрующей поверхности барабана осадок промывается холодным растворителем. Поскольку внутри секции поддерживается вакуум, растворитель просачивается через

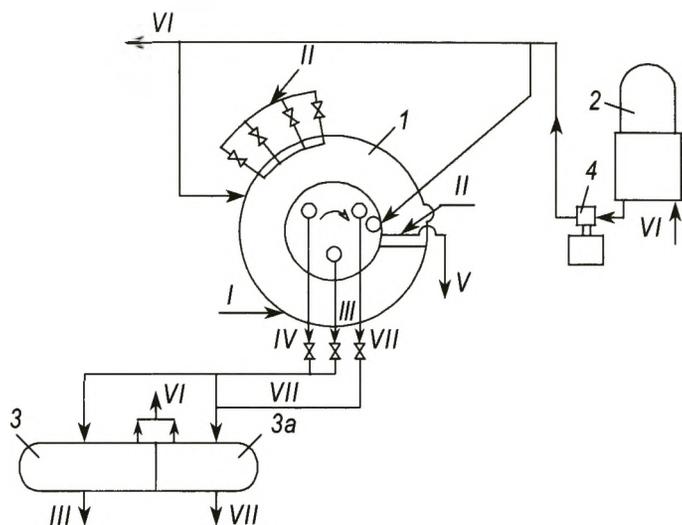


Рис. 3.45. Схема вакуумного фильтра непрерывного действия:

1 — вакуумный фильтр; 2 — газгольдер; 3 — вакуумный приемник раствора депарафинированного масла; 3а — вакуумный приемник фильтрата горячей промывки; 4 — вакуумный компрессор; I — суспензия сырья в растворителе; II — растворитель; III — раствор депарафинированного масла; IV — промывной раствор (фильтрат от холодной промывки осадка); V — раствор гача или петролатума; VI — инертный газ; VII — фильтрат горячей промывки

слой твердых углеводородов, растворяя оставшееся в нем масло. Промывной раствор проходит через ткань внутрь секции, а оттуда через коллектор — в вакуумный приемник 3.

Промытый осадок при дальнейшем вращении барабана отдувается инертным газом, который подается с обратной стороны фильтровальной ткани под избыточным давлением 30–50 кПа через отверстие в распределительном устройстве внутрь секций, а затем через ткань, отделяя от нее образовавшийся осадок. В корпусе вакуумного фильтра над поверхностью фильтруемой суспензии поддерживается избыточное давление инертного газа 1 кПа. После отдувки осадок срезается ножом, скользящим по крепежной проволоке, попадает в желоб, откуда вместе с добавленным растворителем направляется шнеком в приемник для гача или петролатума. По мере необходимости (когда ткань забивается кристаллами твердых углеводородов и льда, о чем судят по уменьшению производительности фильтра) подачу сырья прекращают и проводят горячую промывку. Фильтрат горячей промывки проходит в секцию барабана, а оттуда — в вакуумный приемник 3, а. Горячая промывка может быть запрограммирована по времени и температуре промывки и на большинстве установок осуществляется автоматически в период рабочего цикла.

Принцип действия фильтров, работающих под давлением, подобен описанному выше. Эти фильтры используют для депарафинизации масляных фракций из раствора в пропане, при работе с которым применять вакуум невозможно. Частота вращения барабана фильтра 5–20 ч⁻¹. Разность давлений внутри фильтра от 1 до 70 кПа (в среднем около 30 кПа) поддерживается циркуляцией паров пропана при помощи специального компрессора.

3.2.1.5. ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Твердые углеводороды подразделяются на парафины, церезины, вазелины и воски.

Процесс получения *парафинов* — обезмасливание гачей, являющихся побочными продуктами процессов депарафинизации дистиллятных нефтяных масел, аналогичен процессу депарафинизации дистиллятных

нефтяных масел, описанному выше. Для более полного удаления из гачей масла применяют более высокую кратность кетонароматических растворителей к сырью.

Для получения товарных парафинов применяют контактную доочистку отбеливающей глиной (в настоящее время очень редко) или гидродоочистку, которая способствует улучшению цвета и резкому снижению ненасыщенных углеводородных соединений в продукте.

Процесс получения *церезинов* — обезмасливание петролатумов — также аналогичен процессу депарафинизации остаточных масел. Церезины подвергают контактной или гидрогенизационной очистке.

Вазелины представляют собой смеси парафинов, церезинов, петролатумов и нефтяных масел, полученные путем сплавления. По внешнему виду вазелины — однородные мазеобразные вещества, их применяют в медицине, ветеринарии и в промышленности.

Воски получают сплавлением парафинов, церезинов, петролатумов и их смесей с полимерами, смолами и другими компонентами.

3.2.1.6. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Процесс адсорбции применяют для очистки или доочистки масел. При невысоком содержании в масляном сырье извлекаемых компонентов процесс адсорбции часто бывает более предпочтительным, чем экстракция.

Для более эффективной адсорбции извлекаемого вещества и быстрого установления сорбционного взаимодействия предпочтительнее, чтобы жидкая фаза имела малую вязкость (использование растворителей), а раздел фаз — развитую поверхность (высокая дисперсность адсорбента).

Структура и размеры молекул углеводородов оказывают существенное влияние на адсорбируемость веществ, которая возрастает с увеличением их молекулярной массы. В наибольшей степени адсорбируются смолы и полициклические арены. Наличие гетероатомов в молекуле (сера, кислород) увеличивает их адсорбируемость.

В качестве адсорбентов используются твердые пористые вещества природного (естественного) и синтетического происхождения с развитой поверхностью пор. Наибольшее распространение получили активированный уголь, алюмосиликаты, силикагель, алюмогель, природные глины, цеолиты (молекулярные сита). Активированный уголь (неполярный адсорбент) используется для разделения нефтяных фракций на компоненты и исследования химического состава и структуры парафиновых углеводородов как дистиллятного, так и остаточного масляного сырья.

На результаты адсорбционной очистки оказывают влияние природа адсорбента, степень его измельчения и кратность по отношению к сырью. Полярные компоненты масла, удаляемые при адсорбционной очистке, хорошо извлекаются именно полярными адсорбентами, в частности природными и синтетическими алюмосиликатами. Размеры пор на поверхности адсорбента должны соответствовать размерам молекул адсорбируемого вещества, процесс ускоряется при увеличении диаметра пор. Кратность адсорбента к сырью, как правило,



Рис. 3.46. Влияние соотношения адсорбент : сырье на эффективность процесса контактной очистки

при низкой температуре. В то же время в зависимости от содержания парафиновых углеводородов в сырье эта температура не должна быть ниже 30–35 °С, чтобы обеспечить растворение парафинов в очищаемом масле. При адсорбционной очистке полярным адсорбентом в качестве растворителей используют обычно неполярные вещества, например деароматизированный бензин (нефрасы С₂ или С₃, алкилат или изооктан). Желательно, чтобы температура кипения растворителя была на 10–15 °С выше температуры десорбции и чтобы он имел узкий фракционный состав. Избирательность адсорбента при адсорбции нежелательных компонентов из раствора выше, чем в таком же процессе без растворителя. Это, как правило, несколько уменьшает выход масла на очищаемое сырье.

Компоненты масляных фракций по адсорбируемости на природном алюмосиликате располагаются в следующий ряд: смолы > гетероатомные соединения (O, S, N) > алкены > арены > циклоалканы > алканы. При увеличении числа циклов в молекуле и степени разветвленности боковых цепей адсорбция возрастает. В процессе адсорбционной очистки желательные компоненты практически полностью остаются в очищаемом сырье, которое освобождается от продуктов, ухудшающих эксплуатационные свойства товарных масел.

С помощью адсорбентов проводят такие процессы очистки и разделения нефтяного сырья, как:

контактная доочистка депарафинированных масел высокодисперсным адсорбентом (отбеливающие глины) при повышенных температурах с получением базовых масел разного состава и свойств;

перколяция — очистка или доочистка очищаемого продукта (парафин-, церезин-сырец, депмасло и др.) фильтрованием через неподвижный или подвижный слой адсорбента (при высокой вязкости сырья его разбавляют растворителем);

депарафинизация нефтяных фракций (преимущественно топливных) с помощью молекулярных сит-цеолитов (этот процесс рассматривается во II части учебного пособия «Технология переработки нефти»).

Рассмотрим первые два процесса.

Контактная доочистка. Сырьем служат депарафинированные масла, целевая продукция — доочищенные базовые масла, побочный продукт —

возрастает с повышением температуры кипения масляных фракций, а также увеличения содержания в них смол, полициклических аренов и гетероатомных соединений. Изменением расхода адсорбента можно регулировать количество и качество получаемого продукта очистки (рис. 3.46).

Существенно влияют на адсорбционную очистку (разделение) температура, состав и количество растворителя, используемого для разбавления высоковязкого сырья. Поскольку адсорбция — экзотермический процесс, то более эффективна адсорбционная очистка, проводимая

отгон. Ниже проводятся характеристики дистиллятного (I) и остаточного (II) базового масел до и после очистки:

	I		II	
	Исходное	Доочищенное	Исходное	Доочищенное
Плотность при 20 °С, кг/м ³	885	889	895	898
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	8,0	8,3	20,5	20,4
Индекс вязкости	85	86	87	87
Цвет по шкале ЦНТ	7	4,5	8	6

Технологическая схема установки контактной доочистки базовых масел дана на рис. 3.47.

Сырье в смеси с растворителем (бензиновым алкилатом) проходит через теплообменник 2, смешивается с молотой глиной (адсорбентом) и подается в смеситель 4, оборудованный турбомешалкой, где все компоненты тщательно перемешиваются. Далее смесь поступает в печь 6 и испарительную колонну 7. Для улучшения условий отпарки и перемешивания в низ колонны 7 вводится острый пар. Циркуляция суспензий осуществляется при помощи насоса 9.

Пары отгона с верха колонны поступают в конденсатор 8, в котором происходит конденсация углеводородной части; углеводородный конденсат и пары следуют в сепаратор 11, с низа которого часть отгона возвращается

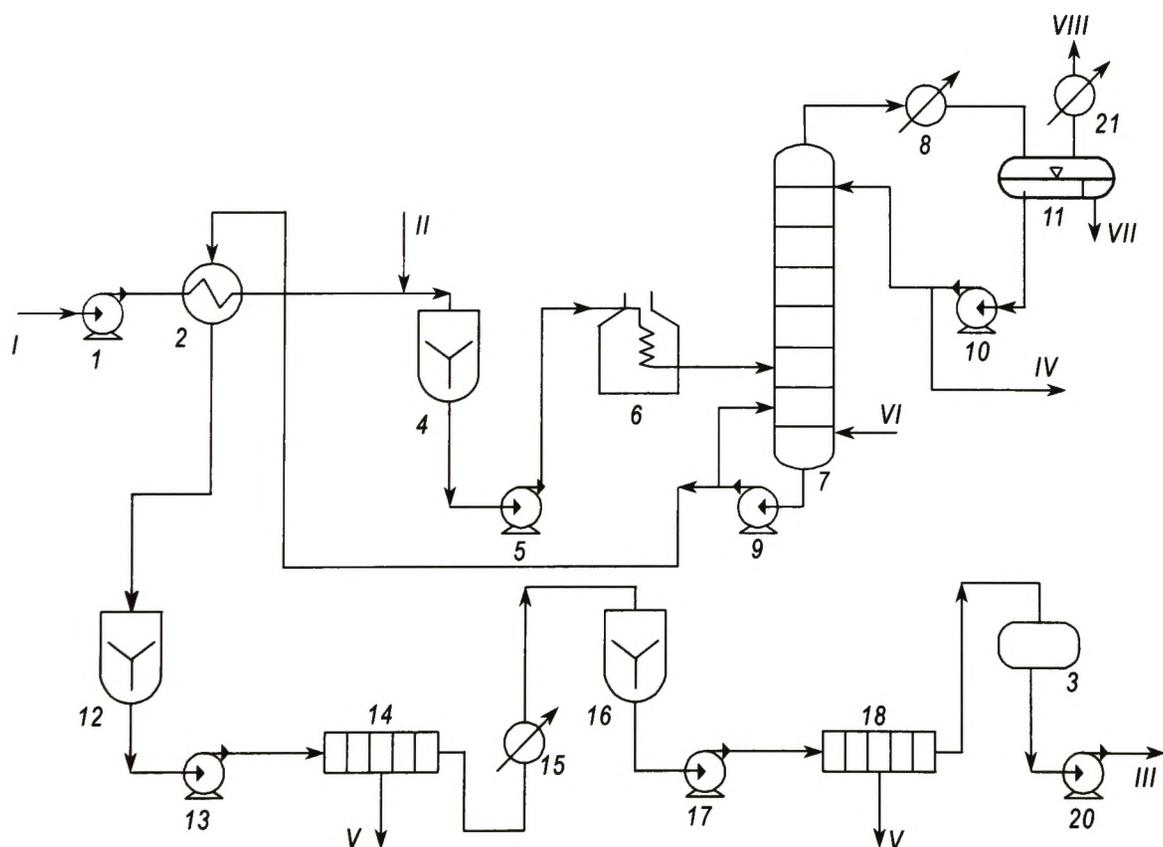


Рис. 3.47. Технологическая схема установки доочистки базовых масел:

1, 5, 9, 10, 13, 17, 20 — насосы; 2 — теплообменник; 3 — емкость; 4, 12, 16 — смесители; 6 — печь; 7 — колонна; 8, 15, 21 — холодильники; 11 — сепаратор; 14, 18 — фильтры; 19 — емкость; I — сырье; II — адсорбент; III — очищенное масло; IV — отгон; V — отработанный адсорбент; VI — водяной пар; VII — вода; VIII — несконденсированные газы

на орошение колонны 7, а остаток выводится с установки. Водяные пары конденсируются в конденсаторе 21, и водяной конденсат сбрасывается в канализацию.

Суспензия масла и адсорбента с низа колонны 7 через теплообменник 2 направляется в пневматический смеситель 12, а затем на дисковый фильтр 14, где происходит грубое отделение масла от адсорбента. Масло через холодильник 15 поступает в пневматический смеситель 16, а затем насосом 17 продавливается через рамный фильтр тонкой очистки масла 18, откуда через емкость 3 отводится с установки. Адсорбент периодически удаляется из фильтров 14 и 18 и направляется на регенерацию (за пределами установки) или в отвал.

Технологические показатели процесса представлены ниже:

Температура, °С:	
суспензии:	
в смесителе 12.....	70–80
на выходе из печи 6.....	70–170
Давление в фильтрах, МПа.....	0,4
Расход адсорбента, % (мас.).....	5–10
Длительность контактирования с адсорбентом, мин.....	30

Материальный баланс доочистки дистиллятных (I) и остаточных масел (II) [% (мас.)]:

	I	II
<i>Поступило</i>		
Масло.....	100	100
Сухая глина.....	5	10
Растворитель.....	2	2
И т о г о	107	112
<i>Получено</i>		
Очищенное масло.....	95	91,5
Отмытое масло.....	3,8	7,8
Отгон.....	1,0	0,2
Растворитель.....	2,0	2,0
Вода.....	0,5	1,0
Глина в отвал.....	4,7	9,5
И т о г о	107	112

Перед подачей масла в товарные резервуары из емкости 3 отбирают пробы, которые анализируют, определяя следующие показатели: содержание механических примесей, цвет, температуру вспышки и разность температур вспышки в открытом и закрытом тиглях, прозрачность и содержание влаги. Если хотя бы один из указанных показателей не соответствует требованиям к базовому маслу, его направляют на повторную очистку.

Выход масла при контактной очистке в основном определяется потерями с отработанным адсорбентом и в значительно меньшей степени — с легкими фракциями, образовавшимися при разложении очищаемого масла и выходящими из контактной колонны.

Дисковый фильтр используется для грубого отделения масла от адсорбента. Он представляет собой горизонтальный цилиндр, состоящий из верхней и нижней частей. Нижняя часть жестко закреплена на стойках, а верхняя откидывается на шарнирах. Внутри к верхней крышке крепятся фильтрующие элементы (диски), состоящие из обруча, на который натянута крупная и мелкая железные сетки, ткань из монель-металла. Внутри каждого диска имеется выводная трубка. Масло в смеси с адсорбентом поступает в кожух, откуда просачивается внутрь дисков и по трубкам выводится в коллектор масла.

К серьезным недостаткам контактной доочистки по сравнению с другими процессами очистки, используемыми в масляном производстве, относятся:

большое количество образующегося отработанного адсорбента с высоким содержанием масла (30–40 %), представляющее существенную экологическую опасность;

разложение части желательных компонентов очищаемого сырья при высокой температуре в присутствии алюмосиликатных адсорбентов.

Из-за этих недостатков данный процесс практически не применяется и заменен на более эффективный — гидродоочистку, который мы рассмотрим далее.

Перколяция — процесс адсорбционной доочистки депарафинированного масла путем фильтрования через стационарный (или неподвижный) слой адсорбента. Фильтрование проводят при температурах не выше 100 °С в зависимости от вязкости сырья. Высоковязкие продукты перед фильтрованием разбавляют легкими растворителями (бензином или нефтью). В качестве адсорбента используется алюмосиликат (часто с установок каталитического крекинга) с размером частиц от 0,2 до 2,0 мм (зависит от вязкости очищаемого продукта). Основным аппаратом установки со стационарным слоем адсорбента является адсорбер (фильтр) — вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный рядом внутренних устройств для облегчения проведения процесса. В адсорбер очищаемый продукт может подаваться сверху вниз или снизу вверх. Последний способ подачи обеспечивает лучшее контактирование жидкости с адсорбентом (без образования мертвых зон), и это повышает эффективность процесса. Процесс периодический, его непрерывность в промышленных условиях достигается увеличением количества фильтров, один из которых обычно работает на регенерацию адсорбента (проводится при температурах 500–600 °С).

Способ доочистки (очистки) в неподвижном слое адсорбента, как и контактная доочистка, имеет ряд существенных недостатков, основные из которых следующие:

периодичность и громоздкость установок;

высокая трудоемкость и продолжительность циклов загрузки и разгрузки адсорбентов, их регенерации;

большое количество сырья, растворителя и адсорбента, циркулирующих на установке.

Непрерывный процесс адсорбционной очистки масляного сырья имеет заметные преимущества перед очисткой в стационарном слое адсорбента.

Непрерывную очистку (доочистку) в движущемся слое адсорбента применяют для разных целей: для доочистки масел от малых количеств полярных нежелательных веществ как завершающий процесс в поточной схеме масляного производства; глубокой очистки дистиллятного и остаточного сырья взамен селективной очистки; для получения масел узкого углеводородного состава — нафтеновых, ароматических и т. п. В случае высокой вязкости сырье разбавляется растворителем (как правило, бензином). При глубокой очистке можно получать белые масла. Кратность адсорбента к сырью для высоковязкого сырья значительно выше (в 5–8 раз), чем для маловязкого. На промышленных установках непрерывной адсорбционной очистки получают трансформаторные, гидравлические и некоторые технологические масла (наполнители каучуков и мягчители для резин). Эффективность адсорбционной очистки уменьшается с увеличением коксуемости очищаемого сырья (особенно остаточного). В присутствии смол и асфальтенов извлечение ароматических и сернистых соединений проходит менее полно. Из дистиллятов широкого фракционного состава одновременно с высокомолекулярными нафтенопарафиновыми углеводородами адсорбируются и низкомолекулярные арены, т. е. влияние строения и молекулярной массы может быть определяющим в конечном результате адсорбционного процесса. Изменением расхода адсорбента можно регулировать качественные и количественные показатели адсорбции. В случае адсорбционной очистки остаточного сырья, как правило, используется предварительная неглубокая деасфальтизация. Адсорбционная очистка деасфальтизата второй ступени более эффективна, чем использование избирательных растворителей. Депарафинированное масло адсорбционной очистки отличается более высоким выходом и лучшими показателями физико-химических свойств. Для непрерывной адсорбционной очистки с движущимся слоем адсорбента применяют синтетические алюмосиликатные катализаторы — мелкосферический и молотый.

Сырьем установки непрерывной адсорбционной очистки являются маловязкие масляные дистилляты и деасфальтизаты, а продукцией — рафинаты I и II. Рафинат I представляет собой очищенный продукт, а рафинат II — десорбированный с поверхности адсорбента обессмоленный ароматизированный концентрат (ароматизированное масло). Из рафината I получают масла различной вязкости (трансформаторные, специальные электроизоляционные), из рафината II — наполнители каучука и мягчители резиновых смесей. Органические соединения и смолистые вещества, остающиеся на адсорбенте, выжигаются при регенерации.

Свойства сырья и рафинатов приводятся ниже:

	Сырье	Рафинаты	
		I	II
Плотность при 20 °С, кг/м ³	890–950	875–890	900–920
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	7,8–9,0	7,5–8,3	8,2–9,2
Показатель преломления при 20 °С	1,4950–1,4490	1,4840–1,4980	1,4990–1,5080

Технологическая схема. Технологическая схема процесса непрерывной адсорбционной очистки с окислительной регенерацией адсорбента приводится на рис. 3.48.

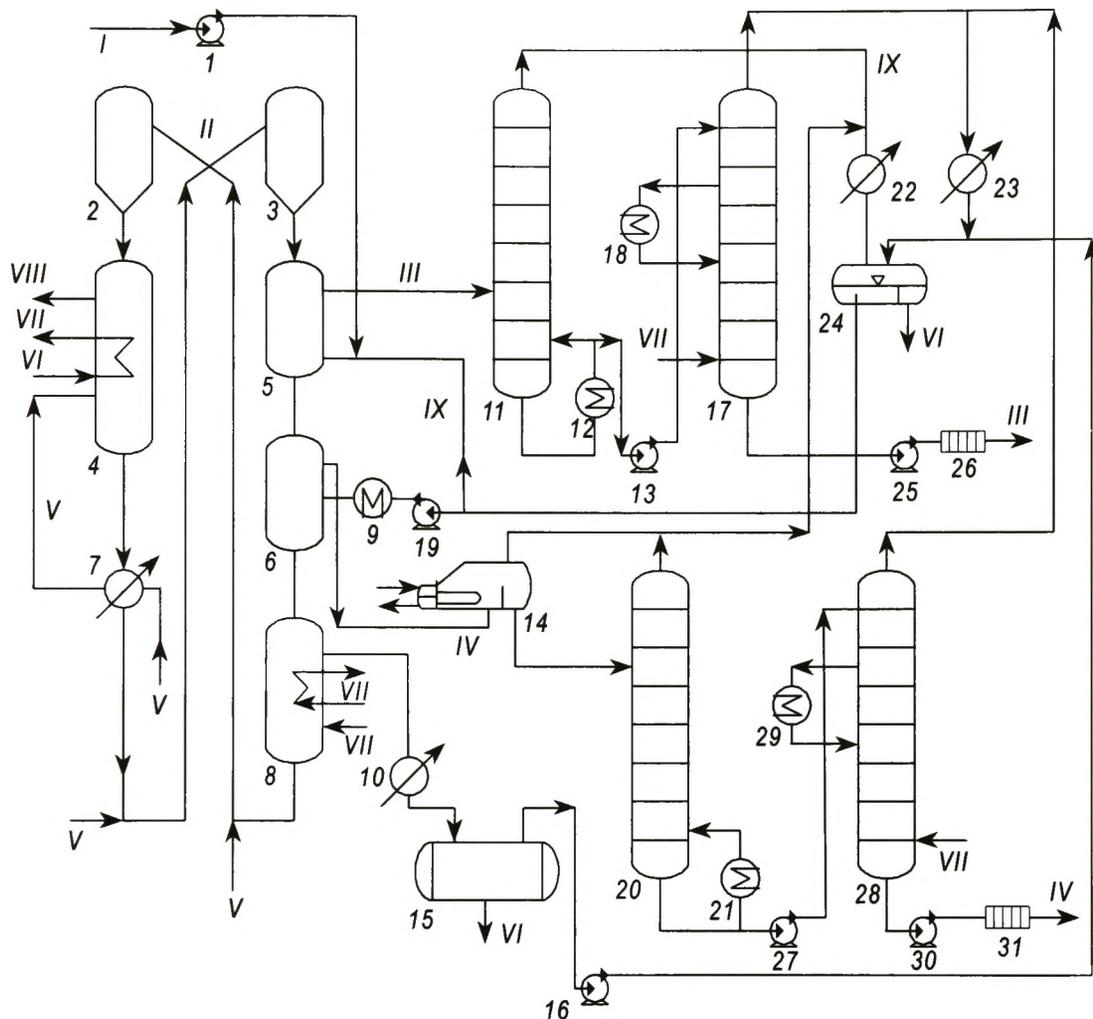


Рис. 3.48. Технологическая схема установки непрерывной адсорбционной очистки масляного сырья:

1, 13, 16, 19, 25, 27, 30 — насосы; 2, 3 — бункеры-сепараторы; 4 — регенератор; 5 — адсорбер; 6 — десорбер; 7, 10, 22, 23 — холодильники; 8 — сушилка адсорбента; 9, 18, 21, 29 — подогреватели; 11, 17 — колонны для отгона растворителя от рафината I; 12, 14, 21 — кипятильники; 15, 24 — емкости; 20, 28 — колонны для отгона растворителя от рафината II; 26, 31 — фильтры; I — сырье; II — адсорбент; III — рафинат I; IV — рафинат II; V — воздух; VI — вода; VII — водяной пар; VIII — дымовые газы; IX — растворитель

Для облегчения условий адсорбционной очистки используют растворитель, в качестве которого применяют нефрас или бензин-алкилат. Сырье и растворитель смешиваются на входе в нижнюю часть адсорбера 5, при этом раствор движется снизу вверх, а сверху в адсорбер входит циркулирующий адсорбент и опускается вниз противотоком к раствору сырья. Адсорбент извлекает из сырья смолы и полициклические арены. Раствор очищенного масла (раствор рафината I) с верха адсорбера 5 направляется на регенерацию растворителя, осуществляемую в две ступени в колоннах 11 и 17. Суспензия адсорбента, насыщенного извлеченными веществами, из адсорбера 5 поступает нисходящим потоком в десорбер 6, где промывается восходящим потоком теплого растворителя, который вытесняет с поверхности адсорбента ароматизированный рафинат II. Раствор рафината II уходит с верха десорбера 6 и подвергается

трехступенчатой отгонке от растворителя, которая проводится в кипятильнице 14, колоннах 20 и 28. С низа десорбера 6 суспензия адсорбента, насыщенного смолами, перетекает в паровую сушилку с кипящим слоем 8, где от адсорбента водяным паром отпаривается растворитель.

Высушенный адсорбент подается при помощи пневмотранспорта в сепаратор 2, откуда стекает в ступенчато-противоточный регенератор 4. В регенераторе смола выжигается с поверхности адсорбента. Воздух нагнетается противотоком адсорбенту в низ регенератора, дымовые газы уходят с верха регенератора 4 в котел-утилизатор.

С низа регенератора 4 адсорбент направляется в холодильник 7, где охлаждается в результате отвода тепла водой через змеевик, а также нагрева воздуха, поступающего на регенерацию через холодильник 7 в регенератор 4. С низа холодильника 7 адсорбент при помощи пневмотранспорта подается в сепаратор 3, откуда вновь направляется в адсорбер 5.

Технологический режим процесса зависит от природы и концентрации в сырье адсорбируемых веществ, состава и свойств адсорбента. Ниже приведены показатели *технологического режима* при очистке дистиллята, предназначенного для получения трансформаторного масла:

Температура в основных аппаратах, °С:

в адсорбере 5.....	35–40
в десорбере 6.....	70–90
в сушилке 8.....	130–150
в регенераторе 4.....	620–650

Скорость восходящего потока в адсорбере, м/ч..... 1,5–2,5

Кратность адсорбента к сырью (по массе)..... (0,5–5,0) : 1

Разбавление растворитель : сырье (по объему) 1 : (0,5–4,0)

Давление процесса, МПа..... 0,1–0,14

Материальный баланс процесса непрерывной адсорбционной очистки различного масляного сырья приведен ниже (*I* — деасфальтизат; *II* — дистиллят 300–400 °С; *III* — дистиллятное депарафинированное масло; *IV* — остаточное депарафинированное масло):

	I	II	III	IV
<i>Взято</i>				
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0
<i>Получено</i>				
Рафинат I	59,3	72,7	92,0	91,7
Рафинат II	24,4	16,8	4,0	3,8
Органический остаток (выжигаемый) ...	15,8	10,0	3,5	4,0
<i>Потери</i>	0,5	0,5	0,5	0,5
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

Процесс непрерывной адсорбционной очистки уступает в сравнении с термогидрокаталитическими процессами и в настоящее время в промышленности практически не применяется.

3.2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

К химическим способам очистки следует отнести как старые способы, такие как, очистка щелочью или кислотой, так и новые способы — улучшение качества масляного сырья термогидрокаталитической очисткой.

3.2.2.1. ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ ЩЕЛОЧЬЮ

Очистку масляного сырья раствором щелочи применяют для удаления кислородсодержащих (нафтеновых кислот, фенолов) соединений, а также для нейтрализации серной кислоты и продуктов ее взаимодействия с углеводородами (сульфокислот, эфиров серной кислоты), остающихся после сернокислотной очистки.

Водный раствор щелочи образует с кислыми соединениями соли, растворимые в воде. Часть этих соединений задерживается нефтепродуктом и удаляется при промывке водой. Щелочные соли нафтеновых кислот, а также феноляты при растворении в воде подвергаются гидролизу с образованием органических кислот, фенолов и щелочи. Так как кислоты и фенолы хорошо растворяются в очищенном продукте, то его практически не удается полностью освободить от них. Степень гидролиза щелочных солей нафтеновых кислот и фенолятов зависит от концентрации щелочи и температуры: с повышением концентрации она снижается, с повышением температуры — возрастает. При очистке масляных дистиллятов пользуются слабым раствором едкого натра (1–3%-ным) и процесс ведут при повышенной температуре во избежание образования эмульсии, разрушение которой весьма затруднительно. Образованию эмульсии способствуют соли нафтеновых кислот и сульфокислот.

Таким образом, при обработке масляных фракций раствором едкого натра извлекаются нафтеновые кислоты и фенолы.

Принципиальная схема установки очистки масляного сырья раствором щелочи под давлением приведена на рис. 3.49. Сырье насосом 10 подается в трубное пространство теплообменника 2, где нагревается до 40–50 °С за счет тепла выщелоченного дистиллята, идущего из отстойника 7. Из теплообменника дистиллят поступает в трубчатую печь 3 под избыточным давлением 0,6–1 МПа, где нагревается до 150–170 °С; затем он направляется в смеситель 4, в который насосом 12 подается 1,2–2,5%-ный раствор едкого натра. В этом смесителе протекает процесс выщелачивания масляного дистиллята. Смесь масляного сырья с раствором щелочи из смесителя 4 подается в отстойник 5, в котором сырье отделяется от щелочных отходов (нафтеновых мыл и щелочи). Щелочные отходы, уходящие снизу отстойника, охлаждаются до 70–80 °С в холодильнике 8 и поступают в приемник для выделения нафтеновых кислот.

Сверху отстойника 5 выщелоченное масляное сырье с температурой 130–140 °С поступает на промывку в смеситель 6, куда насосом 13 подается вода с температурой 60–65 °С. После промывки смесь масла с водой поступает в отстойник 7. Уходящая снизу промывная вода охлаждается до 70–80 °С в холодильнике 9 и направляется в приемник для выделения нафтеновых кислот. Выщелоченное и промытое масляное сырье

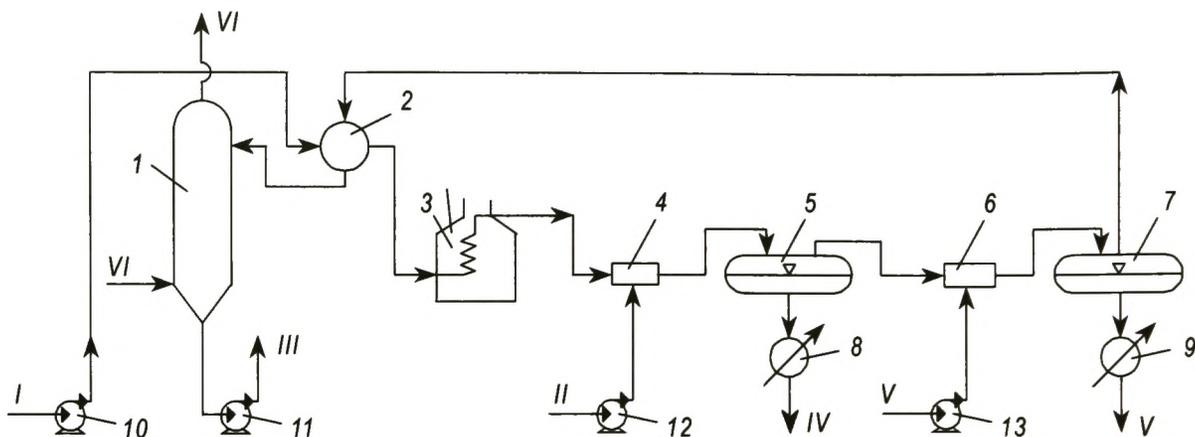


Рис. 3.49. Принципиальная технологическая схема установки очистки масляного сырья раствором щелочи под давлением:

1 — колонна (для осушки); *2* — теплообменник; *3* — печь; *4, 6* — смесители; *5, 7* — отстойники; *8, 9* — холодильники; *10–13* — насосы;
I — неочищенное масляное сырье; *II* — раствор щелочи; *III* — выщелоченное масляное сырье;
IV — щелочные отходы; *V* — промывная вода; *VI* — воздух

с температурой 90–100 °С с верха отстойника *7* направляется в теплообменник *2*, охлаждается в нем до 70–80 °С и поступает в колонну *1* для осушки сжатым воздухом и далее насосом *11* откачивается в резервуары.

В настоящее время очистка масляного сырья щелочью применяется крайне редко, только если отсутствуют на НПЗ термогидрокаталитические процессы.

3.2.2.2. ОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Очистку масляных фракций серной кислотой проводят для удаления из них непредельных, серо-, азотсодержащих и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), которые обуславливают малую стабильность при хранении и ухудшают эксплуатационные свойства.

Арены не одинаково легко подвергаются сульфированию. Степень их сульфирования зависит от расположения алкильных групп. Трудность сульфирования аренов возрастает с увеличением длины и числа боковых цепей. Полициклические нафтеноароматические углеводороды подвергаются сульфированию при большом расходе кислоты.

Алкены реагируют с серной кислотой, образуя кислые, средние эфиры и продукты полимеризации, которые при нейтрализации переходят в соли.

При действии воды и, особенно, водного раствора щелочи они легко гидролизуются с образованием соответствующих спиртов.

Кислые эфиры концентрируются в гудроне. В нем также накапливаются нерастворимые в очищаемом дистилляте продукты реакции серной кислоты с углеводородами и их серо- и кислородсодержащие производные.

При действии концентрированной серной кислоты на тиофен и его гомологи образуются тиофенсульфо кислоты. Дисульфиды, сульфиды, тиофаны и сульфоны с серной кислотой не реагируют, но хорошо растворяются в ней, особенно при низких температурах. Часть нафтеновых кислот

также растворяется в серной кислоте, другая — сульфuriруется. Чем выше молекулярная масса нафтенных кислот, тем легче они сульфuriруются. Смолистые вещества реагируют с серной кислотой в трех направлениях: одна часть смол растворяется в серной кислоте, другая конденсируется с образованием веществ, подобных асфальтенам, из третьей части образуются сульфокислоты. Все эти виды смол переходят в кислый гудрон.

Серная кислота как реагент находит применение в производстве трансформаторных и белых масел, при регенерации отработанных нефтяных масел, а также для очистки парафинов, используемых в пищевой промышленности и при производстве белковых веществ. Из масляных фракций при очистке серной кислотой в основном удаляются непредельные соединения и САВ. Вид реакций и результаты очистки зависят от температуры, длительности контактирования, расхода и концентрации серной кислоты, а также от порядка ее введения.

Для получения высококачественных масел кислотную обработку необходимо проводить при более низких температурах. С повышением температуры увеличивается растворимость кислых и, главным образом, полимерных соединений гудрона в масле.

Очистку масляных дистиллятов вязкостью 18–25 мм²/с при 50 °С проводят при температуре 55–80 °С, дистиллятов вязкостью 3–5 мм²/с при 50 °С — при 30–35 °С. Остаточные продукты (гудроны и полугудроны) очищают серной кислотой при 60–70 °С.

При снижении концентрации кислоты уменьшается ее растворяющая и полимеризующая способность, при повышении ее концентрации увеличивается образование сульфокислот, которые переходят в кислый гудрон. Обычно для очистки применяют 92–96%-ную кислоту. Очистка серной кислотой ниже 75%-ной концентрации вообще не дает результатов. Для получения бесцветных масел (медицинских, парфюмерных) применяют дымящую серную кислоту (олеум).

Кислый гудрон содержит от 25 до 65–70 % H₂SO₄ в зависимости от условий очистки и качества обрабатываемого дистиллята.

Степень удаления из масла смолисто-асфальтеновых веществ возрастает с увеличением расхода кислоты. Требуемый расход определяют экспериментально: для очистки трансформаторных дистиллятов он составляет 6–15 % (мас.); для очистки гудронов и полугудронов — 12–25 % (мас.). Расход дымящей серной кислоты для получения бесцветных масел составляет 50–60 % (мас.) на исходный дистиллят.

При продолжительном перемешивании возможно растворение некоторых компонентов кислого гудрона в масле, что ухудшает цвет последнего. Обычно перемешивание воздухом продолжается от 30 до 70 мин в зависимости от емкости мешалки и свойств дистиллята.

Серная кислота взаимодействует с составными частями дистиллятов не только при перемешивании, но и при отстаивании кислого гудрона. Осаждению частиц кислого гудрона способствуют осадители (6–9%-ный раствор едкого натра, раствор жидкого стекла и др.); их добавляют по окончании перемешивания масла с кислотой. Отстаивание кислого гудрона при использовании осадителей для дистиллятных масел продолжается от 2 до 8 ч, при очистке вязких остаточных масел отстаивание более длительно — до 20 ч.

Основным аппаратом для серно-кислотной очистки является вертикальная цилиндрическая мешалка с коническим дном, снабженная горловиной с задвижкой для выпуска кислого гудрона.

На крышке мешалки имеется труба для отвода сернистого газа, образующегося в процессе очистки, и смотровой люк для отбора проб масла. Корпус мешалки покрыт изоляцией. Под конусом мешалки устанавливается ковш с железным желобом, в который для разбавления кислого гудрона подают горячий мазут.

Очищаемое сырье закачивают в мешалку через теплообменник и перемешивают его струей воздуха. При этом в масло подают первую порцию кислоты для подсушки. Перемешивание ведут в течение 0,5–1,0 ч в зависимости от емкости мешалки. По окончании перемешивания образовавшийся кислый гудрон отстаивают в течение 1,5–2,0 ч и выводят из мешалки.

Очистка масляного сырья серным ангидридом. Для получения высококачественных белых масел нафтенового компрессорного масла, парафина для пищевой и белково-витаминной промышленности проводят очистку сырья олеумом. При получении белых масел сульфуррующий агент — серный ангидрид — либо растворен в серной кислоте (очистка олеумом), либо смешан с газом — носителем (очистка газом).

На установке непрерывного действия (рис. 3.50) для получения белого масла с использованием серного ангидрида сырье до поступления в реактор 2 смешивается с циркулирующим кислым маслом. Очищаемое сырье и газ-носитель серного ангидрида вводят в верхнюю часть реактора.

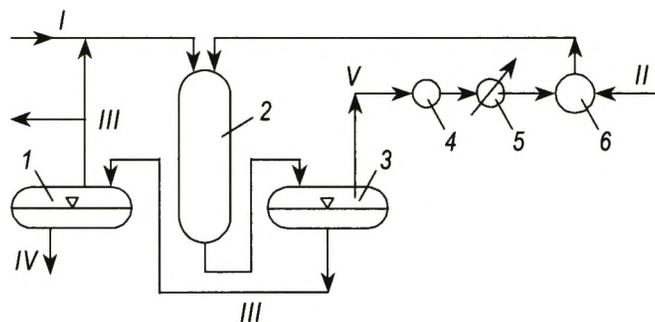


Рис. 3.50. Принципиальная схема установки непрерывного действия для очистки масляного сырья серным ангидридом:

1 — отстойник; 2 — реактор; 3 — сепаратор;
4 — газодувка; 5 — холодильник; 6 — испаритель серного ангидрида;
I — сырье; II — жидкий SO_3 ; III — кислотное масло;
IV — кислотный гудрон; V — газообразный SO_3

Затем смесь поступает в сепаратор 3. Кислое масло снизу сепаратора 3 направляется через отстойник 1 в систему нейтрализации. По выходе из сепаратора 3 газ-носитель газодувкой 4 через холодильник 5 нагнетается в испаритель 6, где он вновь насыщается серным ангидридом с температурой 35°C . Продукт — кислотное масло — с верха отстойника 1 выводят с установки, а часть возвращается в сырье. Кислый гудрон с низа отстойника выводится с установки.

3.2.2.3. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ЩЕЛОЧНОЙ И СЕРНО-КИСЛОТНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Отходы щелочной очистки. Щелочные отходы от выщелачивания легких и средних масляных фракций используют для производства эмульсола — продукта, применяемого для охлаждения режущих инструментов в машиностроении. Эмульсол представляет собой смесь натриевых мыл нафтенных кислот с минеральными маслами.

Щелочные отходы применяют также как деэмульгаторы в процессах выщелачивания масляных дистиллятов. Водные растворы гипосульфида (NaHS) и сульфида натрия (Na_2S) находят применение в цветной металлургии и на предприятиях химической и легкой промышленности.

Отходы кислотной очистки. Кислые гудроны, получаемые в результате сернокислотной очистки, содержат кроме органической части (представляющей собой смесь смолистых веществ, продуктов полимеризации непредельных углеводородов и компонентов целевого продукта) также свободную, не использованную в процессе очистки серную кислоту. Предложено довольно много способов утилизации кислых гудронов, в частности:

переработка кислого гудрона в серную кислоту (высокотемпературным разложением кислого гудрона получают SO_2 , который далее окисляют и превращают в серную кислоту);

получение из кислого гудрона битума (при нагревании кислого гудрона до $280\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ происходят расщепление свободной серной кислоты и окисление органической массы с образованием продуктов уплотнения — смол и асфальтенов);

переработка кислого гудрона методом коксования с получением SO_2 и высокосернистого кокса, используемого в цветной металлургии и химической промышленности;

использование серной кислоты, получаемой в результате отстаивания кислого гудрона, для производства железного купороса, сульфата аммония, в кожевенной и других отраслях промышленности.

Однако, ни один из описанных способов не получил промышленного применения. Утилизация кислого гудрона остается проблемой на НПЗ.

3.2.2.4. ТЕРМОГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

В учебном пособии «Технология переработки нефти», часть II, подробно рассмотрены термогидрокаталитические процессы для всех фракций нефти, кроме масляного сырья. В этой книге будут рассмотрены только термогидрокаталитические процессы переработки масляного сырья, которые в настоящее время могут полностью заменить процессы с применением растворителей и адсорбентов.

Большое развитие гидрокаталитические процессы за последние 20 лет получили в результате резкого ужесточения требований по вязкостно-температурным и экологическим характеристикам базовых масел на фоне непрерывного ухудшения качества нефтей.

Основные сведения о термогидрокаталитических процессах приведены в главе 5 книги «Технология переработки нефти», часть II.

Так, под термокаталитическими процессами понимают процессы переработки нефтяного сырья в среде водорода и в присутствии катализатора. Их также называют гидрогенизационными.

Эти процессы протекают при высоких температурах и давлениях.

В настоящее время гидрогенизационные процессы можно условно разделить на две группы: гидроочистка и гидрокрекинг, хотя в производстве

масел эти процессы имеют большее многообразие, чем в производстве топлив. Так как при гидроочистке кроме очистки фракций от серы, азота, кислорода, непредельных и полициклических углеводородов, тяжелых металлов в небольших количествах происходит деструкция углеводородов, условились, что основное отличие гидроочистки от гидрокрекинга состоит в степени деструкции углеводородов. Если деструкция (конверсия) исходного сырья составляет менее 10 % (мас.), то такой термогидрокаталитический процесс называют гидроочисткой, если конверсия составляет 10–50 % (мас.), процесс называют легким гидрокрекингом, а если более 50 % (мас.) — глубоким гидрокрекингом. На рис. 3.51 представлена классификация термогидрокаталитических процессов применительно к производству масел.

Мягкий гидрокрекинг применяют вместо селективной очистки, каталитическая депарафинизация или гидроизомеризация заменяет сольвентную депарафинизацию, гидроочистка — очистку природными или синтетическими адсорбентами, гидроочистка облегчает процессы традиционной очистки растворителями. Самое главное при этом то, что внедрение гидрогенизационных процессов в схемы современных маслблоков позволяет получать широкий ассортимент высококачественных масел (прежде всего, с высоким ИВ) независимо от состава и свойств нефтяного сырья.

Основное различие процессов гидроочистки дистиллятного сырья и нефтяных остатков заключается в том, что нефтяные остатки необходимо очистить от тяжелых металлов, таких как никель, ванадий, железо, то есть провести деметаллизацию нефтяного сырья. Гидрирование вакуумных дистиллятов вторичного происхождения в основном направлено



Рис. 3.51. Классификация термогидрокаталитических процессов, применяемых в производстве масел

на повышение степени насыщения водородом масляных дистиллятов и деасфальтизаторов, что позволяет улучшить цвет продукта, его устойчивость к окислению при хранении, его стабильность и деэмульгирующие свойства. Вакуумные фракции гидрокрекинга нефтяных остатков могут служить основой для производства масел. Легкий гидрокрекинг вакуумных дистиллятов используют в производстве масел, если установки такого процесса имеются на НПЗ. Установки масляного глубокого гидрокрекинга строятся на НПЗ, если необходимо получать большие количества масел II и III группы. К легкому гидрокрекингу следует отнести гидродепарафинизацию (каталитическую депарафинизацию), а к глубокому — гидроизомеризацию высокопарафинистого сырья.

Основное назначение термогидрокаталитических процессов — удаление смол, гетероорганических, ароматических *n*-парафиновых углеводородов и увеличение масляного сырья за счет химических преобразований на катализаторе в присутствии водорода при высокой температуре.

3.2.2.4.1. ГИДРООЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Процессы гидроочистки при производстве масел можно разделить на процессы гидроочистки масел, парафинов, масляных рафинатов и гидрирования масляного сырья.

Рассмотрим сначала процессы гидроочистки.

3.2.2.4.1.1. ГИДРОДОЧИСТКА МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ И ПАРАФИНОВ

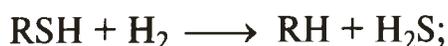
Этот процесс является самым мягким с точки зрения режимов и протекающих реакций термогидрокаталитическим процессом.

3.2.2.4.1.1.1. ХИМИЗМ, КАТАЛИЗАТОРЫ И УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДОЧИСТКИ

Химизм процессов гидроочистки сводится к деструкции связей C—S, C—N, C—O и C—Me (где S — сера, N — азот, O — кислород, Me — металл, C — углерод) и практически не затрагивает связи C—C. Среди сернистых углеводородных соединений нефти наиболее легко гидрируются меркаптаны, затем сульфиды, дисульфиды, тиофены, тиофаны и, наконец, бенз- и дибензтиофены.

Гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу быстрее, чем углеводороды, удаляются из сырья в виде сероводорода, аммиака и воды. Легче всего удаляется сера, далее следует кислород, наиболее устойчив азот. Металлы, освобожденные из углеводородов, осаждаются на катализаторе, снижая его активность.

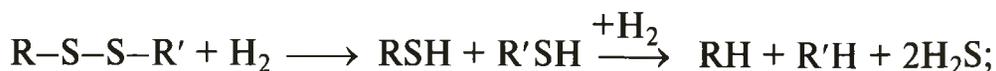
Меркаптаны гидрируют до сероводорода и соответствующего углеводорода



сульфиды — через образование меркаптанов до сероводорода и соответствующего углеводорода



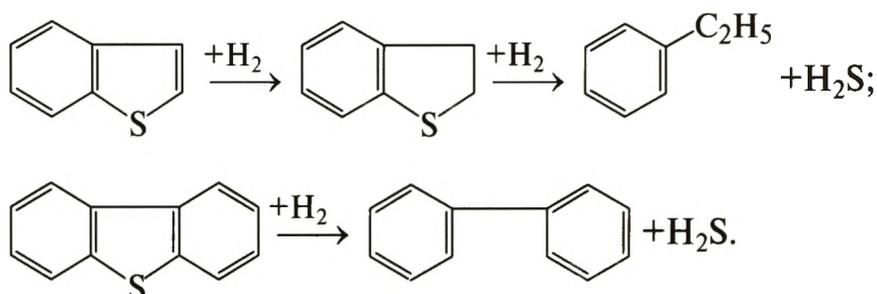
дисульфиды — до сероводорода и соответствующего углеводорода



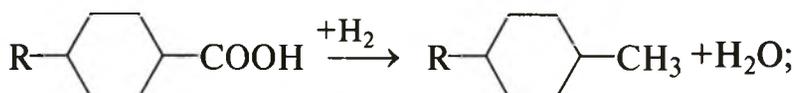
тиофен и тиофан (циклические сульфиды) — до соответствующих алифатических углеводородов и сероводорода



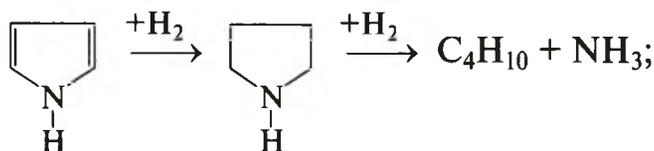
Бенз- и дибензтиофены — по схеме:



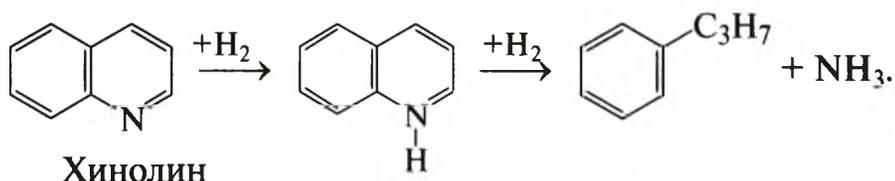
При гидрировании кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода



азотсодержащих соединений — углеводороды и аммиак:

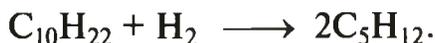


Пиррол



Хинолин

Кроме того, в небольших количествах может идти процесс гидрокрекинга



Условно все входящие в состав масляной фракции группы углеводородов и соединений можно разделить на желательные и нежелательные. Желательные компоненты: изоалканы, циклоалканы, моно- и бициклические

арены с длинными боковыми цепями, которые обеспечивают оптимальное сочетание эксплуатационных свойств и хорошую стабильность в процессе эксплуатации. Нежелательные компоненты: высокомолекулярные твердые *n*-алканы, полициклические арены, смолистые и смолисто-асфальтеновые вещества, гетероатомные соединения.

Реакции гидрогенолиза гетероорганических углеводородов экзотермичны и протекают либо без изменения объёма, либо в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (производных тиофена) — с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. С увеличением числа аренов и циклоалканов в молекуле сераорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в следующем ряду гетероатомных соединений:



Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Преобладающей реакцией аренов является гидрирование бензольных колец. Для этой реакции требуется невысокая температура, обычно не выше 400 °С. Углублению гидрирования способствует повышение давления водорода.

При исчерпывающем гидрировании полициклических аренов образуются циклоалканы с тем же числом колец в молекуле. Конденсированные циклоалканы могут подвергаться далее гидродециклизации.

Кроме описанных основных реакций протекают и сопутствующие реакции: изомеризация, перераспределение боковых цепей и гидродеалкилирование. В процессах, направленных на получение масел, эти превращения стремятся подавить подбором условий реакции и применением селективных катализаторов. Кроме того, арены, особенно полициклические, способны вступать в реакцию поликонденсации, которая ведет к образованию кокса.

При гидрировании циклоалканоаренов образуются циклоалканы. Продуктом гидродециклизации циклоалканоаренов являются арены, способные вступать во все реакции, описанные выше. Помимо перечисленных, возможны реакции изомеризации, крекинга, дегидрирования. Расщепление и дегидрирование циклоалканоаренов удается свести к минимуму, проводя процесс при невысоких температурах и повышенном давлении водорода.

В масляных фракциях нефтяного сырья циклоалканы представлены преимущественно конденсированными структурами. В мягких условиях гидроочистки эти углеводороды довольно устойчивы и почти не претерпевают изменений. В более жестких условиях для них наиболее характерна реакция гидродециклизации. При этом образующиеся циклоалканы с меньшим числом колец в молекуле подвергаются дальнейшей дециклизации с присоединением атомов водорода по местам разрыва углерод-углеродных связей. Уменьшение содержания полициклических циклоалканов сопровождается

увеличением колец в их молекулах, т. е. наиболее глубоким превращениям подвергается наименее ценная, с точки зрения вязкостных свойств, часть циклоалканов. Кроме того, часть моноциклических алкенов также подвергается гидродециклизации с образованием алканов.

В процессах гидроочистки, используемых для производства масел, алкены довольно легко гидрируются при любых условиях. Продукты гидроочистки — соответствующие алканы — могут вступать во все основные и побочные реакции, рассмотренные выше. Изомеризация алканов протекает через промежуточные стадии: дегидрирования до алкена, изомеризации алкена и последующего его гидрирования, гидроизомеризации, возможны превращения алкенов в последовательности изомеризация—гидрирование. Специфическими побочными реакциями алкенов являются реакции циклизации (с образованием нафтенов) и поликонденсации.

Поликонденсация алкенов приводит к образованию легко коксующихся полимерных продуктов и потому нежелательна. В условиях невысоких температур процесса, повышенного давления водорода и активного гидрирующего катализатора реакцию поликонденсации алкенов удастся свести к минимуму.

Рассмотренные взаимодействия компонентов тяжелого нефтяного сырья с водородом показывают, что все виды гетеросоединений и все группы углеводородов могут подвергаться глубоким химическим превращениям в процессе каталитической переработки под давлением водорода. При переработке различных видов сырья глубина превращения каждого из компонентов в значительной мере зависит от состава сырья, т. е. от присутствия в зоне реакции других компонентов. Взаимное влияние присутствующих в сырье соединений связано с их различной способностью адсорбироваться на поверхности катализатора.

Глубина их превращения и направление основных реакций определяются условиями процесса и составом катализатора.

Катализаторы гидроочистки подробно рассмотрены в главе 5 книги «Технология переработки нефти», часть II, однако напомним основные свойства этих катализаторов, применимые к процессам производства масел.

1. Катализаторы гидроочистки состоят из трех основных компонентов.

Первый — это активный компонент, куда входят в первую очередь сульфиды и оксиды молибдена, никеля и кобальта (частично могут входить оксиды хрома, вольфрама и железа). Количество их может колебаться от 18 до 25 % (мас.). Активный компонент обладает гидрирующей-дегидрирующей функцией, но не обладает устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не может быть использован в отдельности в процессах гидроочистки. Молибден в отношении этих реакций малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют молибден, кобальт или никель в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетерогенных соединений нефтяного сырья.

Вторым компонентом являются соединения, выполняющие кислотные функции (это вторая функция катализатора, поэтому его называют бифункциональным). Это оксид алюминия, цеолиты и аморфные алюмосиликаты.

Третьим компонентом являются соединения, выполняющие связующие функции и функции носителя. Это могут быть те же оксид алюминия и аморфные алюмосиликаты или оксид кремния, титана, циркония или цирконий–магнийсиликаты. Связующие носители обладают очень развитой поверхностью и высокой механической прочностью.

Применение связующих и носителей позволяет снизить содержание активного компонента в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. Носители нейтральной природы (оксиды кремния, магния, пемза, кизельгур и др.) не придают катализаторам кислотных каталитических свойств, а только обладают необходимой пористой структурой и механической прочностью.

В настоящее время в мировой практике широко распространены в основном алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) каталитические системы и смешанные: алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) и алюмоникельвольфрамовые (АНВ) катализаторы.

2. Алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы гидроочистки очень активны в реакциях насыщения непредельных углеводородов и гетероатомных соединений и в реакциях разрыва связей С–S и С–O, однако реакции насыщения ароматических колец и разрыва связей С–С в его присутствии практически не протекают.

Алюмоникельмолибденовый (АНМ) катализатор обеспечивает более глубокое гидрирование азотистых соединений и полициклических аренов, что сказывается на лучших показателях по цвету и стабильности масел. Процесс на этом катализаторе протекает более селективно — при относительно низкой температуре и с меньшим выходом продуктов расщепления. Однако АНМ катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных углеводородов и гетероатомных соединений.

Алюмоникельвольфрамовые (АНВ) и алюмокобальтвольфрамовые (АКВ) катализаторы применяются в основном при переработке тяжелого сырья. Такие катализаторы с содержанием до 25 % гидрирующих металлов по своей структуре в оксидной и сульфидной формах близки к АКМ и АНМ системам. Для повышения эффективности использования стандартных катализаторов в процессах гидроочистки при производстве масел в них вводят модифицирующие добавки, позволяющие существенно влиять на активность, селективность и стабильность.

Для повышения активности алюмоникельмолибденового катализатора в него вводят добавку — оксид магния, что позволяет снизить температуру процесса на 15 °С и уменьшить содержание аренов в получаемых масляных фракциях. Существенное повышение активности катализатора достигается за счет введения цеолита.

Специфичность реакции деароматизации нефтяных фракций состоит в том, что гидрирование аренов протекает в присутствии углеводородов других классов, а также органических соединений серы и азота. Состав исходного сырья и требования к качеству продукта определяют выбор катализатора и технологии проведения процесса. Из достаточно широкого круга известных катализаторов гидрирования процесса деароматизации на практике используют металлы VIII группы периодической системы на носителе и оксидные или сульфидные катализаторы.

3.2.2.4.1.1.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ГИДРОДООЧИСТКИ ДЕПАРАФИНИРОВАННЫХ МАСЕЛ, РАФИНАТОВ И ПАРАФИНОВ

Почему появился новый термин — гидроочистка? Как правило, масла получают более высокого качества, если в процессе производства комбинируют селективную очистку вакуумных масляных фракций и деасфальтизаторов, депарафинизацию рафинатов с гидроочисткой рафинатов, депарафинированного масла и парафина. Парафин не является смазочным маслом, однако это сопутствующий продукт масляного производства, который востребован на рынке нефтепродуктов. В случае если гидроочистку проводят после депарафинизации, она называется гидроочисткой, или гидрофинишином по аналогии с контактной доочисткой (например, отбеливающими глинами), так как она выполняет те же функции, а после селективной очистки — гидрооблагораживанием масляных рафинатов.

Гидроочистка применяется в основном для очистки от соединений серы, азота, кислорода, а также смолистых и асфальтовых веществ. Она служит для улучшения таких характеристик, как стабильность, цвет, деэмульгируемость и коксуемость. Индекс вязкости обычно несколько увеличивается (на 1–2 ед.); температура застывания масла может повышаться на 1–3 °С. Сырьем установок гидроочистки являются остаточные и дистиллятные депарафинированные рафинаты, гидроочистке подвергаются также парафины. Выход гидроочищенных рафинатов превышает, как правило, 97 % (мас.). В этом неглубоком процессе образуется небольшое количество побочных продуктов: углеводородных газов, сероводорода, отгона. Расход водорода на реакции, растворение в гидрогенизате и отдув составляют 0,2–0,4 % (мас.) на сырье. Расход технического водорода, поступающего с установки каталитического риформинга и содержащего балластные газы, — от 0,6 до 1,4 % (мас.) на сырье.

Ниже представлены показатели технологического режима и материального баланса процесса гидроочистки депарафинированных рафинатов дистиллятных (I) и остаточных масел (II):

Технологический режим

Температура, °С	300–400
Давление, МПа	3,7–4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5–3,0
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	300–800

Материальный баланс [% (мас.)]:

	I	II
<i>Поступило</i>		
Сырье	100,0	100,0
Водород (100 % на реакцию)	0,3	0,45
В с е г о	100,3	100,45
<i>Получено</i>		
Гидрогенизат	98,5	97,5
Отгон	1,0	1,6
Сероводород	0,3	0,35
Углеводородные газы	0,5	1,0
В с е г о	100,3	100,45

Технологическая схема установки гидроочистки (гидродоочистки) депарафинированного масла или рафината представлена на рис. 3.52. Сырье, нагнетаемое насосом 1, пройдя теплообменник 2, смешивается перед теплообменником 3 с предварительно нагретыми в теплообменнике 4 газами — свежим техническим водородом и водородсодержащим циркулирующим газом (подается компрессором 5). По выходе из змеевиков печи 6 смесь сырья с газами поступает в заполненный катализатором реактор 7, где осуществляется процесс гидроочистки (гидродоочистки). В сепараторе высокого давления 8 охлажденная в теплообменнике 3 смесь разделяется: горячие газы уходят через теплообменник 4 и холодильник 9 в сепаратор низкого давления 10, а горячий гидроочищенный рафинат (масло) после дросселирования поступает в отпарную колонну 11, где из очищенного продукта удаляются растворенные газы и легкие фракции. Под нижнюю тарелку этой колонны вводится водяной пар. Выходящая сверху колонны 11 смесь газов и паров охлаждается в конденсаторе-холодильнике 12. Образовавшийся водный конденсат выводится снизу из левой половины сепаратора 13. Газы поступают из того же сепаратора в топливную линию. С низа колонны 11 отпаренный продукт нагревается в печи 6 и поступает в вакуумную колонну 15.

Тяжелую масляную фракцию откачивают насосом 14 с низа вакуумной колонны 15, работающей под остаточным давлением около 13,3 кПа,

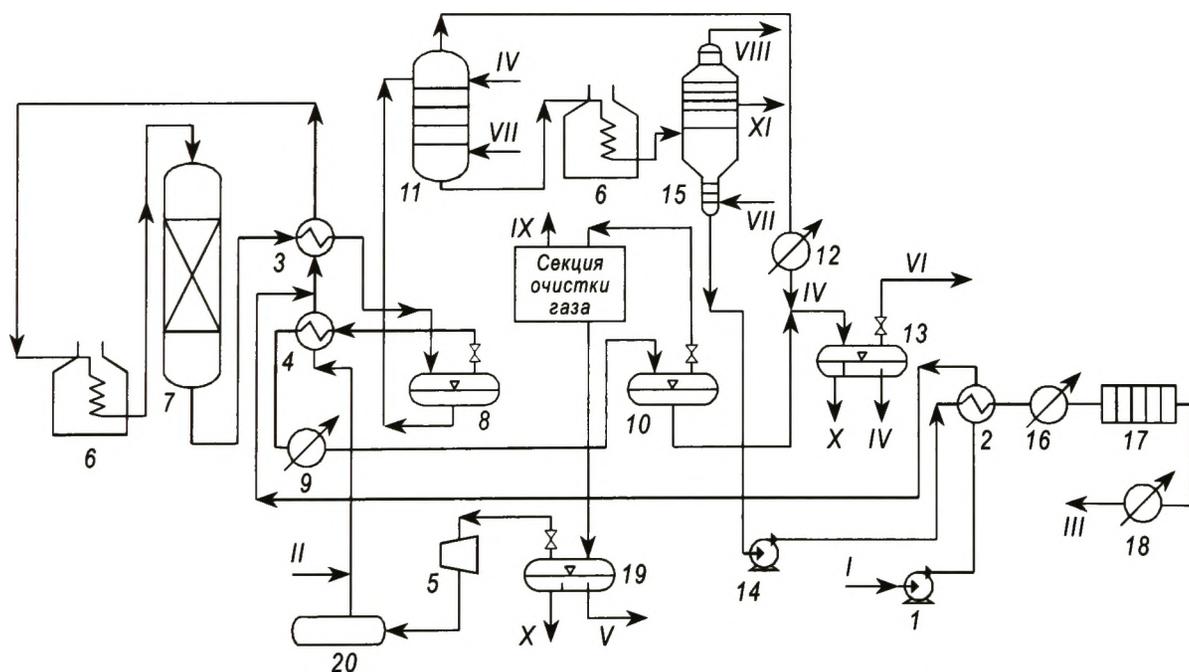


Рис. 3.52. Принципиальная схема установки гидроочистки депарафинированного масла или рафината селективной очистки:

1 — сырьевой насос; 2—4 — теплообменники; 5 — компрессор циркулирующего газа; 6 — трубчатая печь; 7 — реактор; 8 — сепаратор высокого давления; 9 — холодильник циркулирующего газа; 10 — сепаратор низкого давления; 11 — отпарная колонна; 12 — конденсатор-холодильник; 13 — газосепаратор и водоотделитель; 14 — насос для откачки масла; 15 — вакуумная колонна; 16, 18 — холодильники; 17 — фильтр; 19 — сепаратор; 20 — сборник;

I — сырье; II — свежий водородсодержащий газ; III — тяжелая масляная фракция (базовое масло); IV — бензиновый отгон; V — газы отдува; VI — углеводородные газы; VII — водяной пар; VIII — вакуумный отгон; IX — сероводород; X — конденсат; XI — легкая масляная фракция (базовое масло)

охлаждают в теплообменнике 2, холодильнике 16 и через фильтр 17, концевой холодильник 18 подают в резервуар. Фильтр 17 служит для улавливания катализаторной пыли и продуктов коррозии. Конденсат, собирающийся в сепараторе 10, проходит через дроссельный клапан в сепаратор 13. Циркулирующий газ, уходящий из сепаратора 10, очищается от сероводорода регенерируемым поглотителем в секции очистки газа. Часть очищенного газа (отдув) отводится в топливную сеть; основная же его масса по выходе из сепаратора 19 сжимается компрессором 5 и, пройдя сборник 20 и теплообменник 4, присоединяется к потоку сырья.

Температура в сепараторе 8 от 210 до 250 °С, в сепараторе 10 — около 40 °С. Отпарная колонна 11 и сепаратор 13 работают под небольшим избыточным давлением.

Многие установки гидроочистки имеют три параллельные взаимозаменяемые технологические линии для раздельной очистки трех рафинатов или масел разной вязкости. Эти линии обслуживаются общей секцией очистки циркулирующего газа от сероводорода. К каждой линии подведен инертный газ, используемый в периоды регенерации катализатора, а также для продувки трубопроводов и аппаратов. При недостаточно высоком давлении свежего газа его вводят в сепаратор 19, а не в нагнетательную линию. Для установок гидроочистки характерен однократный пропуск сырья через реактор.

Сочетание селективной очистки с гидроочисткой позволяет достигать лучшие показатели качества масел. Режим процесса гидроочистки в значительной мере зависит от вязкости сырья и глубины его очистки селективными растворителями. Доочистку маловязких масел осуществляют при повышенных объемных скоростях. Остаточные масла доочищают при объемных скоростях не более 0,5–1 ч⁻¹. При одинаковой вязкости масла менее глубокой селективной очистки требуют более жесткого режима гидроочистки — повышения температуры и увеличения расхода водорода.

Недостатки процесса — некоторое уменьшение вязкости и повышение температуры застывания масла.

Повышение качества масла при гидрооблагораживании (гидроочистке) рафинатов позволяет осуществлять менее глубокую селективную очистку с большим отбором рафината без ухудшения качества конечного продукта. Гидрооблагораживание остаточного рафината селективной очистки позволяет вследствие снижения содержания смол в 1,5 раза интенсифицировать последующую низкотемпературную депарафинизацию, а также повысить выход депарафинированного масла. При гидрооблагораживании дистиллятных рафинатов селективной очистки значительно улучшаются вязкостные свойства продукта: прирост индекса вязкости по мере углубления очистки селективным растворителем увеличивается. Во всех случаях получаемые масла более светлые, имеют низкую коксуемость, высокую восприимчивость к присадкам.

Гидроочистка рафинатов осуществляется одновременно с глубоким гидрированием серо-, азот- и кислородсодержащих соединений и существенно влияет на групповой углеводородный состав масел.

Гидрооблагороженный рафинат содержит больше алканоциклоалкановых и меньше аренов по сравнению с исходным рафинатом

селективной очистки, который содержит полициклические арены с большим числом ароматических колец.

Ниже приведен *групповой углеводородный состав* [% (мас.)] рафината селективной очистки (PCO) и гидродооблагороженного рафината (ГР):

Группы углеводородов	PCO	ГР
Алканоциклоалканы		
содержание серы	62,2	67,1
Арены:		
I группа:	8,5	13,6
содержание серы	0,06–0,30	0,03–0,11
II группа:	23,0	18,4
содержание серы	0,83–3,43	0,12–0,68
III группа:	3,4	отс.
содержание серы	3,25	отс.
Смолистые соединения	2,9	0,9

К I группе относятся арены, полученные адсорбционным методом после отбора алканоциклоалканов с показателем преломления 1,49–1,53; к II группе — от 1,53 до 1,55; к III группе — от 1,55 до 1,59.

В ГР количество ароматических углеводородов III группы (полициклических аренов) и содержание серы снижено до 0.

Гидродооблагораживание рафинатов позволило существенно улучшить качество базовых масел: повысить индекс вязкости на 4,0–6,0 пунктов, снизить содержание серы до 0,2 % (мас.), резко уменьшить коксуемость, улучшить цвет на 1,0–2,0 ед. ЦНТ.

В случае комбинации депарафинизация–гидродооблагораживание масляных рафинатов (например, при производстве индустриальных масел из легкого и среднего дистиллятов) последнюю проводят при температурах до 380–400 °С и скорости подачи сырья не выше 1,0–1,1 ч⁻¹. Очистка в таком режиме обеспечивает повышение индекса вязкости на 9–12 пунктов, температура застывания повышается на 2–6 °С, что необходимо учитывать на стадии депарафинизации. Однако процесс депарафинизации гидрооблагороженных масляных рафинатов идет эффективнее за счет уменьшения количества смол в сырье, обеспечивая большую скорость фильтрации и выход масла. Глубина очистки от сераорганических соединений достигает 85 % и выше.

Как правило, в промышленных установках процессы гидроочистки масел комбинируют с процессами гидроочистки парафинов, получаемых при депарафинизации масел. В результате такой гидроочистки в парафинах снижается содержание смолистых веществ, сераорганических соединений и алкенов, более светлый цвет продукта и стойкость к воздействию света. Гидроочистку парафинов, церезинов и петролатумов проводят при давлении 3,6–4,0 МПа, температуре 200–350 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5–1,0 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородсодержащего газа 600–800 нм³/м³ сырья с использованием обычных катализаторов гидроочистки (АКМ, АНМ, алюмохроммолибденовых, сульфидного никельвольфрамового и др.).

Зарубежные процессы гидроочистки масел и гидрооблагораживания рафинатов разработаны, прежде всего, компаниями *British Petroleum*, *Texaco*, *Axens*, *Shevron*, *ExxonMobil*.

3.2.2.4.1.2. ГИДРИРОВАНИЕ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Для масляного сырья вторичного происхождения применяется процесс гидрирования алкенов и полициклических аренов.

В результате гидрирования аренов продукт становится светлее, повышается его устойчивость к окислению при хранении, стабильность и деэмульгирующие свойства. Процесс гидрирования при высоком давлении водорода может заменить два процесса — селективную очистку и гидроочистку. Условия процесса гидрирования ароматических углеводородов следующие: давление 15–30 МПа, температура 340–421 °С, скорость подачи сырья 0,5–1,5 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа (500–1500) нм³/м³ сырья. Используют катализаторы, содержащие до 70 % гидрирующих металлов, например никеля, хрома и вольфрама.

Катализатор глубокого гидрирования масляного сырья бифункциональный — гидрирующие функции выполняют такие активные компоненты, как сульфид вольфрама, соединения никеля и хрома или никеля и вольфрама на оксиде алюминия (оксид алюминия придает катализатору кислотные свойства). Для улучшения кислотных свойств вводят промоторы — диоксид кремния, галогены. Это способствует интенсивному гидрированию азотсодержащих соединений и конденсированных аренов. Причем если при селективной очистке нежелательные компоненты удаляются с экстрактом, то при гидрировании они превращаются в целевые продукты. После гидрирования масла превосходят по качеству масла селективной очистки (по индексу вязкости, стабильности и сроку службы).

На установках гидрирования производят такие масла, как индустриальные, турбинные, моторные, гидравлические, веретенные, белые. В России на Ангарском НХК работает установка гидрирования масляного сырья в составе комплекса по производству масел. При повышении температуры или уменьшении скорости подачи сырья можно получить масла с меньшим содержанием ароматических углеводородов и более высоким индексом вязкости.

Ниже приведены данные о качестве получаемых масел среднего (I) и тяжелого (II) вакуумных дистиллятов при гидрировании:

	I	II
<i>Режим процесса</i>		
Давление, МПа	21,5–24	21,5–24
Температура, °С	411–427	420–430
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,54–0,78	0,46–0,64
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм ³ /м ³ сырья	900–1500	1100–1700
<i>Характеристика масла</i>		
Вязкость кинематическая при 98,9 °С, мм ² /с	7–7,5	9,5–10,4
Индекс вязкости	85–93	97–103
Температура застывания, °С, не выше	–12	–12
Цвет (ASTM)	0,5–2,0	1–3

Можно отметить, что индекс вязкости возрастает при переходе от среднего к тяжелому дистилляту, а температура застывания при этом не меняется.

Широкое промышленное внедрение процесса сдерживается потребностью в дорогостоящем оборудовании и больших количествах водорода. Большое значение гидрирование имеет для получения малотоннажных белых масел и гидрожидкостей для особо жестких условий эксплуатации (так называемых суперочищенных, представляющих собой практически чистые алканоциклоалканы). В небольших количествах этим способом получают масла для ракетных комплексов, парфюмерии и медицины.

3.2.2.4.2. ГИДРОКРЕКИНГ ВЫСОКОВЯЗКОГО МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

В соответствии с классификацией термогидрокаталитических процессов, принятой при производстве масел, гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья делится на легкий и глубокий гидрокрекинг. Степень конверсии в первом случае составляет 10–50 %, а во втором — более 50 % соответственно.

В процессе гидрокрекинга происходит изменение структуры сырья в направлении увеличения содержания углеводородов, обладающих высоким индексом вязкости, низкой температурой застывания и высокой термоокислительной стабильностью. Такими свойствами в первую очередь обладают моноциклические арены и циклоалканы с длинными боковыми алифатическими цепями, а также изопарафиновые углеводороды C_{20} – C_{40} с разветвленными боковыми цепями.

В дистиллятных и остаточных фракциях нефти содержатся алканы как нормального, так и изостроения. Первые, обладая наиболее высоким индексом вязкости (около 200), непригодны для смазочных масел из-за высокой температуры застывания и удаляются в процессе депарафинизации. Изопарафиновые углеводороды имеют также очень высокий индекс вязкости (до 170), обладают низкой температурой застывания и являются весьма желательными компонентами масел. Поэтому особое значение в гидрогенизационных процессах производства масел имеет реакция изомеризации алканов. В мягких условиях, характерных для процесса гидроочистки, эта реакция практически не протекает. Интенсивная изомеризация наблюдается в жестких условиях гидрообработки, характерных для процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации, при использовании катализаторов с высокой изомеризирующей активностью. Поскольку для осуществления реакции требуется достаточно высокая температура (до 400 °С и выше), процесс неизбежно сопровождается расщеплением части алканов с образованием легкокипящих продуктов.

3.2.2.4.2.1. ХИМИЗМ И КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

При гидрокрекинге высоковязких масляных фракций протекают такие же химические процессы, что и при гидрокрекинге вакуумного газойля, а именно:

гидрогенолиз гетероорганических соединений с выделением аммиака, воды и сероводорода;

гидрирование полициклических аренов в полициклические нафтеновые (повышение индекса вязкости на 80–90 пунктов) углеводороды;
 дегидроциклизация полициклических нафтеновых, нафтеноароматических углеводородов и ароматических углеводородов в моноциклические (повышение индекса вязкости на 90–120 пунктов, снижение температуры застывания на 20–30 °С);
 крекинг-разрыв цепи алканов;
 изомеризация алканов (снижение температуры застывания на 50–60 °С).

Ниже приведены основные химические реакции и образующиеся углеводороды при гидрокрекинге высоковязкого масляного сырья.

Исходные углеводороды	Реакции	Образующиеся углеводороды
Алканы	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие изопарафины
Циклоалканы:		
моноциклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C ₆ –C ₈ , низкокипящие изопарафины
бициклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C ₆ –C ₈ , низкокипящие изопарафины
Арены	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафины и нафтены
Циклоалканоарены	Раскрытие кольца	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафины и нафтены
Полициклические арены	Гидрирование	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафины и нафтены
Алкены	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие изопарафины

Катализаторы гидрокрекинга высоковязкого масляного сырья бифункциональные и состоят из кислотного носителя, активных компонентов и связующего. В качестве кислотного носителя используется аморфный или кристаллический алюмосиликат (цеолит) и оксид алюминия, которые обеспечивают крекинг и изомеризацию. Для большей кислотности в катализатор иногда вводят галогены. В качестве активных компонентов (гидрирующие металлы) катализаторы могут содержать Ni (Co) и Cr, Mo (W) в оксидной или сульфидной форме. Гидрирующий компонент может также состоять из металлов группы палладия или платины. Эти металлы также оказывают влияние на изомеризующую и расщепляющую функции. Количество активных компонентов может достигать 70 % (мас.) [обычно 10–40 % (мас.)].

Для увеличения активности катализаторов гидрокрекинга используют промоторы. Ими могут быть рений, родий, иридий, редкоземельные элементы, а также ингибиторы, замедляющие реакции расщепления.

В качестве связующих, обеспечивающих механическую прочность и оказывающих влияние на формирование пористой структуры катализатора, применяют обычно те вещества, которые обладают кислотными

свойствами (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, цирконийсиликаты и т. д.

В последние годы наибольшее распространение получили цеолит-содержащие катализаторы гидрокрекинга, обеспечивающие высокую гибкость процесса и возможность проведения процесса в более мягком режиме.

3.2.2.4.2.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ГИДРОКРЕКИНГА ВЫСОКОВЯЗКОГО МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Установки гидрокрекинга масляного сырья подразделяют на установки легкого и глубокого гидрокрекинга. Рассмотрим установки легкого гидрокрекинга масляного сырья.

3.2.2.4.2.2.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

К легкому гидрокрекингу масляных фракций следует отнести два процесса: легкий гидрокрекинг вакуумных масляных фракций и гидродепарафинизацию (каталитическую депарафинизацию) масляных рафинатов.

3.2.2.4.2.2.1.1. ЛЕГКИЙ ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНЫХ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Этот процесс отличается от гидроочистки вакуумного газойля и рафинатов депарафинизации и селективной очистки повышенным давлением (до 7–10 МПа) и конверсией сырья 10–50 % (мас.). Как правило, этот процесс используют для производства керосина и дизельного топлива. Тяжелый газойль или гидроочищенный вакуумный газойль являются сырьем для каталитического крекинга или производства масел (см. раздел 3.2.2.4.1.1.2).

3.2.2.4.2.2.1.2. ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ (КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ) МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ

Гидродепарафинизация масляных фракций направлена на получение высокоиндексных нефтяных масел различного назначения.

Процесс предназначен для получения масел с очень низкими температурами застывания (от минус 18 до минус 68 °С), применяемых в ряде отраслей промышленности (трансформаторные, трансмиссионные, холодильные, электроизоляционные, индустриальные масла и гидравлические жидкости).

Гидродепарафинизация заменяет традиционный способ очистки от высокоплавких углеводородов — сольвентную депарафинизацию. Этот процесс основан на реакциях селективного гидрокрекинга *n*-алканов с образованием масел, имеющих улучшенные низкотемпературные и вязкостно-температурные свойства, что обусловлено катализатором, который селективно отделяет линейные алканы от разветвленных, но не удаляет все алканы. Канальная структура, размеры пор и гибкость изменения физико-химических характеристик катализатора позволяют эффективно осуществлять депарафинизацию масляного сырья различной вязкости.

Алканы в процессе гидродепарафинизации подвергаются крекингу и изомеризации. Преобладающее направление реакций зависит от структуры и состава катализатора. Когда доминирует крекинг алканов, получают продукты с меньшим индексом вязкости и выходом на сырье, причем чем ниже температура застывания продукта, тем ниже его индекс вязкости. Благодаря тому, что реакции крекинга и изомеризации протекают параллельно, выход депарафинированного продукта во всех случаях выше, чем при депарафинизации растворителем.

Процесс гидродепарафинизации тормозится присутствием в зоне реакции аренов, поэтому оптимальные результаты получаются при предварительном снижении их содержания путем селективной очистки, гидрирования или гидрокрекинга. Удаление аренов из сырья дает возможность снизить температуру процесса гидродепарафинизации и повысить скорость подачи сырья. Применение предварительного гидрирования или гидрокрекинга позволяет одновременно повысить выход и снизить температуру застывания масла. Процесс может использоваться после селективной очистки, гидрокрекинга или изомеризации, а также вместо (или в дополнение) традиционной технологии низкотемпературной депарафинизации масел селективными растворителями; при этом если процесс используется в дополнение к традиционной технологии, то снижается потребность в охлаждении и повышается скорость фильтрации на этой стадии.

Условия гидродепарафинизации зависят от природы сырья и требуемой температуры застывания готового продукта. Важнейшими параметрами сырья являются: содержание парафина, серы, азота; пределы выкипания. Если содержание серы и азота велико, то требуется ужесточить условия каталитической депарафинизации.

В качестве катализатора используют металлцеолитные катализаторы, в начале 80-х годов XX в. — морденит и ZSM-5. Затем компания *Chevron Lummus Global* разработала новые катализаторы ISODEWAXING (ICR 404—424), которые отличаются большей активностью и селективностью, меньшей чувствительностью к сере, лучшими выходами при использовании тяжелого сырья.

Серьезным недостатком процесса гидродепарафинизации является снижение индекса вязкости депарафинированных продуктов на 7—8 ед. (особенно легких маловязких).

Для производства низкозастывающих масел фирмами *Mobil* и *British Petroleum* разработан промышленный процесс гидродепарафинизации (MLDW). Процесс осуществляется при температуре 300—430 °С, давлении 2—10 МПа; объемной скорости по сырью 0,5—2,0 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа 1500—1800 нм³/м³ сырья. Выход базовых масел (моторных, промышленных, трансформаторных) составляет 80—87 %, а их качество близко к качеству масел, получаемых методом низкотемпературной депарафинизации растворителем. В процессе применяют два катализатора: первый на основе цеолитов ZSM-5 имеет однородную пористую структуру, повышенную кислотность, высокую стабильность и обеспечивает гидродепарафинизацию нормальных и слабо разветвленных алканов, что снижает температуру застывания масел; второй — катализатор гидроочистки, повышающий стабильность

масел. Технологические параметры процесса близки к процессу легкого гидрокрекинга вакуумного газойля. Процесс отличается селективностью и гибкостью по отношению к сырью. За последние годы на базе ZSM-5 компания выпустила несколько типов катализаторов для процесса, что позволило значительно увеличить продолжительность реакционного цикла и общего срока их службы.

Ниже представлены свойства сырья, целевых фракций и выход продуктов [% (мас.)] процесса гидродепарафинизации MLDW (I — средневязкие рафинаты; II — вязкие рафинаты, частично депарафинированные МЭК-толуолом):

	I	II
<i>Свойства сырья</i>		
Температура застывания, °С	35,0	-9,4
<i>Выход продуктов:</i>		
C ₁ -C ₂	0,6	0,3
C ₃ -C ₄	8,1	10,5
C ₅ -265 °С	30,3	4,2
> 265 °С (гидродепарафинированное масло)	61,0	55,0
<i>Свойства гидродепарафинированного масла</i>		
Температура застывания, °С	-15,0	-45,6
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	32,25	57,4
Индекс вязкости	87,3	86,9

При этом эксплуатационные затраты на установке гидродепарафинизации составляют менее половины от аналогичных затрат на установке депарафинизации с использованием растворителей, имеющих такую же производительность. Основные затраты приходятся на приобретение катализатора.

Установка гидродепарафинизации в России работает на Волгоградском ОАО Лукойл-НПЗ. Технология и катализаторы, применяемые в процессе, разработаны российскими институтами ВНИИНП и Средневолжским НИИНП. По технологии процесса получены основы для низковязких низкозастывающих гидравлических масел ВМГЗ (всесезонное масло гидравлическое загущенное), АМГ-10 (авиационное масло гидравлическое), МГЕ-10А, АУ ЛУКОЙЛ, И-12А1, трансформаторное масло ВГ с температурой застывания минус 45 °С и другие масла специального назначения.

В качестве исходного сырья для производства основы масла ВМГЗ используют фракцию 260–340 °С ($\rho_4^{20} = 0,842-0,846$), а для производства основы масла АМГ-10 — фракцию 250–300 °С ($\rho_4^{20} = 0,828-0,830$).

Ниже приведены *основные технологические параметры* процесса гидродепарафинизации в Волгограде:

Температура, °С	260–380
Давление, МПа	5,1–5,2
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,6–0,9
Расход 100%-го водорода на реакцию, % (мас.) на сырьё	1,5–2,0
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	1100–3800

В результате каталитического расщепления содержащихся в сырье алканов материальный баланс отличается высоким выходом газа [до 20 % (мас.)]; фракций (н. к. — 225 °С или н. к. — 265 °С) — 19–29 % (мас.) и целевых фракций — основ масел ВМГЗ (I) и АМГ-10 (II) — 51–61 % (мас.) от исходного сырья.

Некоторые *показателям качества* получаемых основ гидравлических масел приведены ниже:

	I	II
ρ_4^{20} , не более	0,865	0,850
Вязкость, сСт, при температуре:		
50 °С, не менее	10,0	10,0
–40 °С, не более	1500,0	—
–50 °С, не более	—	1250,0
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	135	93
Температура застывания, °С, не выше	Минус 60	Минус 70
Кислотное число масла, мг КОН/г, не более	—	0,03

На Ангарском НХК гидродепарафинизацию гидрогенизата остатка гидрокрекинга вакуумного газойля проводят на двухслойном катализаторе СГК-3 и СГК-5 под давлением 4 МПа и при температуре 340–360 °С. Для производства трансформаторного масла используют фракцию 300–380 °С.

Качество полученных энергетических масел соответствует требованиям ТУ на масло ГК и АГК. Ниже приведены некоторые характеристики трансформаторного масла АГК, которое предназначено для применения в трансформаторах арктического исполнения:

Вязкость при 50 °С, сСт	5,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	125
Температура застывания, °С, не выше	–60
ρ_4^{20} , не более	0,895
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %, не более	0,5

На рис. 3.53 представлена технологическая схема установки гидродепарафинизации вакуумного остатка топливного гидрокрекинга вакуумного газойля. Сырье, нагретое в теплообменнике 1 и печи 2 подают в реактор гидропарафинизации 3 сверху на неподвижный слой катализатора, разделенный четырьмя полками для охлаждения. В слой катализатора подают водородсодержащий газ. После реактора 3 газожидкостная смесь проходит теплообменник 4 и поступает в реактор гидроочистки 5 для очистки от оставшихся примесей, и далее после сепараторов высокого и низкого давления 6, 7 разделяется в ректификационной колонне (на схеме не показана) на светлые нефтепродукты и смазочные масла. Эта схема применена в г. Нижнекамске на НПЗ «ТАНЕКО».

Ниже представлены технологический режим процесса и его материальный баланс:

<i>Технологический режим</i>	
Температура, °С	350–400
Давление, МПа	2,5–4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ^{–1}	0,5–1,0
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	До 1000

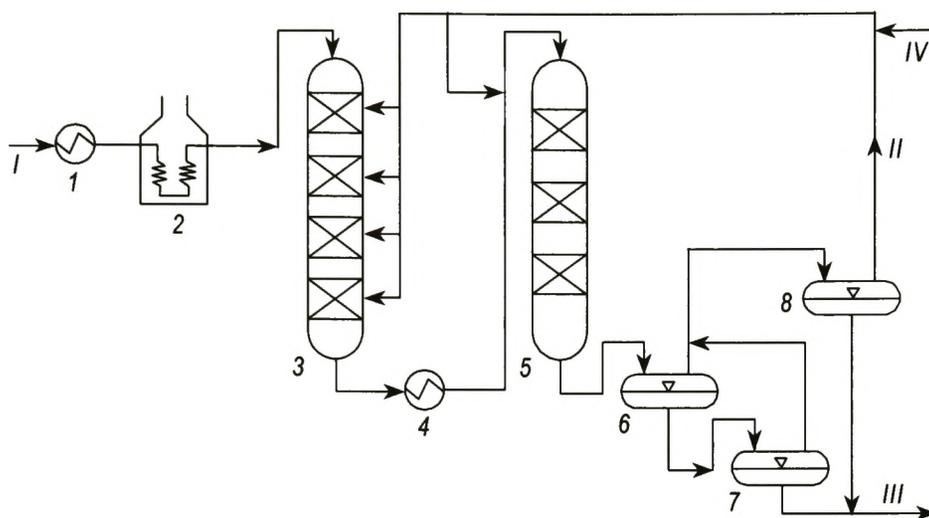


Рис. 3.53. Схема установки гидродепарафинизации масел:

1, 4 — теплообменники; 2 — печь нагрева сырья; 3 — реактор гидродепарафинизации; 5 — реактор гидроочистки; 6–8 — сепараторы высокого и низкого давления соответственно

I — сырье — остаток топливного гидрокрекинга; II — водородсодержащий газ (ВСГ); III — газожидкостные продукты реакции; IV — свежий водород

Масло, получаемое гидродепарафинизацией, имеет: вязкость при 40 °С — 19,5 мм²/с; при 100 °С — 4,3 мм²/с; индекс вязкости — 130; температуру вспышки в открытом тигле — 216 °С; испаряемость (по NOAK), % мас. — 12.

Материальный баланс установки производства масел [% (мас.)]

Приход

Сырье:

Остаток глубокого гидрокрекинга 100,0
Водород 1,0

Итого 101,0

Расход

Продукция

Газ 3,8
В том числе водородсодержащий газ 1,5
Бензиновая фракция 10,0
Керосин 2,6
Дизельное топливо 7,9
Легкое смазочное масло 34,9
Смазочное масло 40,7

Отходы и потери 1,1

Итого 101,0

3.2.2.4.2.2.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВЫСОКОВЯЗКОГО МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

К процессам глубокого гидрокрекинга высоковязкого масляного сырья следует отнести глубокий гидрокрекинг вакуумного газойля с целью производства масел и гидроизомеризацию высокопарафинистого сырья.

Глубокий гидрокрекинг вакуумного газойля и деасфальтизата с целью получения топлив описан в книге «Технология переработки нефти», часть II. Отметим, что на основе базовых масел, полученных из остатков

гидрокрекинга вакуумного газойля при получении топлив, производятиндустриальные, белые медицинские, трансформаторные, гидравлические масла и рабочие жидкости. Базовые масла, полученные в процессе глубокого гидрокрекинга, обладают отличной приемистостью к ингибиторам окисления и к присадкам, понижающим температуру застывания, содержат очень мало серы и азота, значительно меньше аренов и больше насыщенных соединений.

3.2.2.4.2.2.1. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Сырьем для процесса гидрокрекинга в производстве смазочных масел могут служить: неочищенные дистилляты и деасфальтизаты, рафинаты после экстракции растворителем и газойли каталитического крекинга (масляное сырье).

Технологический режим процесса гидрокрекинга масляного сырья приведен ниже:

Температура, °С	360–420
Давление, МПа	11–20
Объемная скорость, ч ⁻¹	0,4–1,2
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	1000–2000
Расход водорода, % (мас.)	1–3
Выход целевого продукта, % (мас.) на сырье	50–65

Для производства базовых масел используется процесс гидрокрекинга в неподвижном слое катализатора.

Процесс гидрокрекинга для производства базовых масел сопровождается образованием газов и довольно больших количеств светлых жидких продуктов — бензиновых и керосиновых фракций. В отношении содержания серы, азота и непредельных соединений эти фракции являются высокоочищенными. Для выделения из гидрогенизата газов и бензиновых, керосиновых и дизельных фракций на установке имеется секция фракционирования. Далее масляный гидрогенизат направляют либо в вакуумную колонну для предварительного разделения его на несколько фракций, либо непосредственно на установку гидродепарафинизации. В последнем случае разделение на масляные фракции разной вязкости проводят после гидродепарафинизации.

Масла, получаемые из высококипящих фракций при гидрокрекинге топливного направления, несмотря на высокий индекс вязкости (до 130), по химическому составу менее благоприятны для получения товарных масел, чем выкуумные фракции гидрокрекинга масляного направления. В частности, тяжелые продукты гидрокрекинга топливного направления содержат больше поликонденсированных аренов (особенно полициклических) и азотистых соединений. Кроме того, испытания на стабильность при высокой температуре выявили у атмосферного остатка гидрокрекинга топливного варианта повышенную склонность к образованию отложений по сравнению с такими же продуктами гидрокрекинга масляного направления.

Схема установки гидрокрекинга для производства масел приведена на рис. 3.54. Гидрокрекинг смеси сырья и водородсодержащего газа,

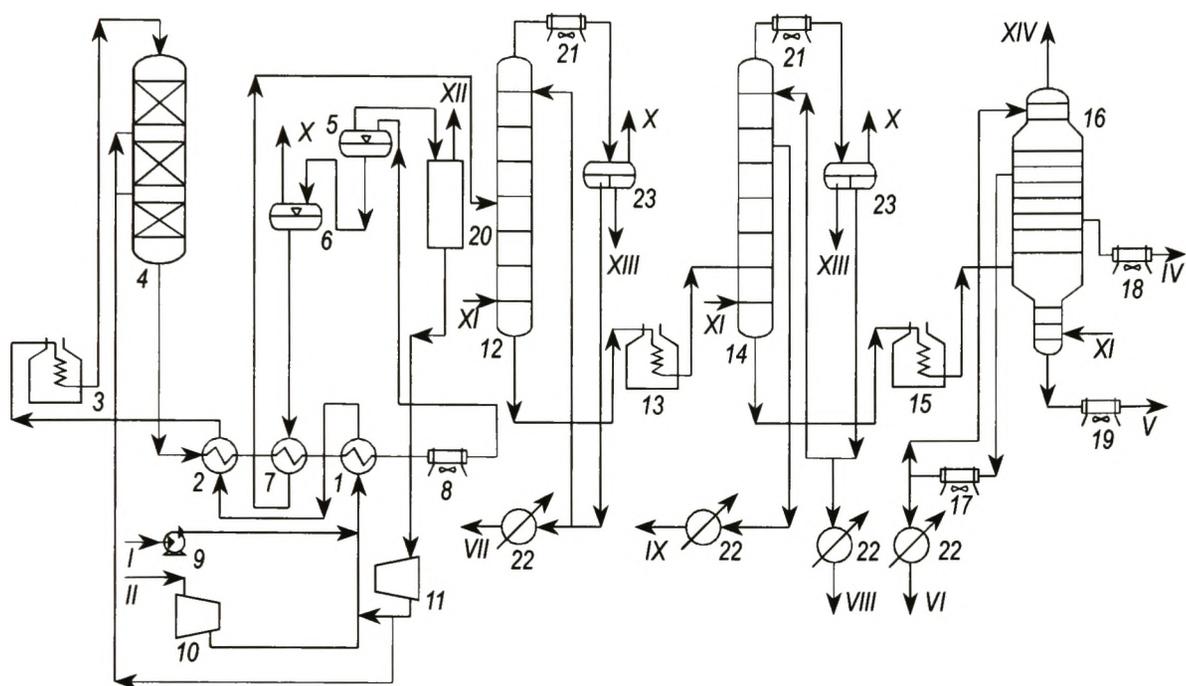


Рис. 3.54. Принципиальная схема установки гидрокрекинга для производства масел:

1, 2 — теплообменники сырьевые; 3 — трубчатая печь; 4 — реактор; 5, 6 — сепараторы; 7 — теплообменник; 8, 17–19 — воздушные холодильники; 9 — сырьевой насос; 10 — компрессор свежего газа; 11 — компрессор циркулирующего водородсодержащего газа; 12 — отбензинивающая колонна; 13, 15 — трубчатые печи в секции фракционирования; 14 — промежуточная колонна; 16 — вакуумная колонна; 20 — блок очистки циркулирующего газа от сероводорода; 21 — конденсатор-холодильник; 22 — холодильник; 23 — приемник; I — сырье; II — свежий ВСТ; III — циркулирующий ВСТ; IV — легкая масляная фракция; V — тяжелая масляная фракция; VI — легкий вакуумный газойль; VII — легкий бензин; VIII — бензин; IX — легкий газойль; X — топливный газ; XI — водяной пар; XII — сероводород; XIII — водный раствор; XIV — отгон вакуумной колонны

предварительно нагретой в теплообменниках 1 и 2 и змеевиках печи 3, осуществляется в многозональном реакторе 4. Жидкость, отделенную от газа в сепараторах 5 и 6, нагревают в теплообменнике 7 и подают в ректификационную колонну 12, служащую для выделения легкого бензина. В низ колонны 12 вводят водяной пар. Нагретую в змеевиках печи 13 отбензиненную жидкость разделяют в промежуточной колонне 14 на три части: бензин, легкий газойль и масляный остаток. Последний нагревают в змеевиках печи 15 и разделяют в вакуумной колонне 16 на отгон, легкую и тяжелую масляные фракции. В блоке 20 аминовой очистки из циркулирующего газа удаляют сероводород.

Не всегда схема с одноступенчатым гидрокрекингом сырья является оптимальной; в зависимости от вида сырья и требований к продуктам эффективной может оказаться схема с рециркуляцией той или иной фракции.

В ходе гидрокрекинга изменяется химический состав сырья вследствие глубокого гидрирования аренов и частичного раскрытия циклоалкановых колец. В результате основными компонентами масляной фракции становятся алканоциклоалканы.

Выход продуктов [% (мас.)] и характеристика целевого продукта гидрокрекинга деасфальтизированного сырья на промышленной установке

(см. рис. 3.54) при получении базового масла с различными (115 и 125) индексами вязкости представлены ниже:

Выход продуктов

При индексе вязкости	115	125
Выход		
Газ	1,7	2,9
Бензин	7,1	16,5
Легкий газойль (дизельное топливо)	20,0	20,5
Масляная фракция (выше 385 °С)	71,2	60,1
В том числе базовое масло	61,0	47,8
Характеристика базового масла		
Вязкость при 98,9 °С, мм ² /с	10,9	8,13
Температура, °С:		
застывания	-14	-44
вспышки	220	220
Содержание серы, % (мас.)	0,05	0,05

Переработка сопровождается образованием 30–40 % (мас.) лёгких фракций.

Групповой состав сырья и продукта (масляной фракции) представлен ниже [% (мас.)]:

Углеводород	Сырье	Продукт
Алканы	1,0	4,1
Циклоалканы:		
неконденсированные	32,7	67,7
конденсированные	19,7	26,5
Арены:		
моноциклические	12,6	1,5
конденсированные	29,2	0,2
Бензтиофены	1,9	0
Дибензтиофены	1,7	0
Нафтобензтиофены	1,1	0
В с е г о конденсированных соединений	53,7	26,7

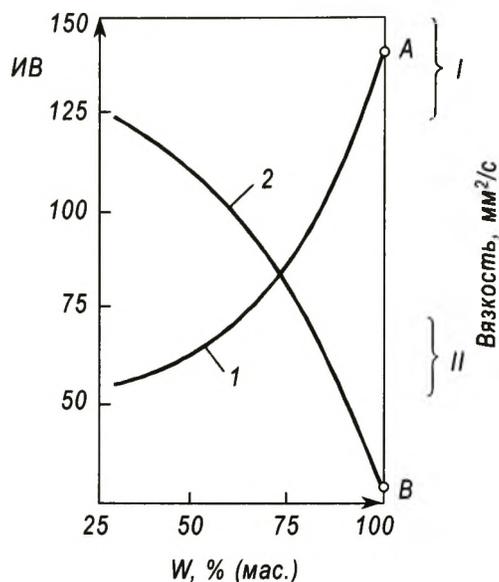
В зависимости от режима процесса и перерабатываемого сырья расход водорода составляет 1–3 % (мас.).

От процесса, направленного на производство топлив, гидрокрекинг масляного направления отличается меньшей степенью конверсии (более низким выходом светлых фракций) и объемной скоростью.

Существенно отличается также катализатор, который должен иметь сбалансированные гидрирующие, крекирующие и изомеризующие свойства, чтобы обеспечить превращение конденсированных аренов с короткими боковыми цепями в моноциклические циклоалканы и арены с длинными боковыми цепями, что обеспечивает повышение индекса вязкости до 100 и выше. Для достижения таких превращений катализатор обычно содержит больше активных компонентов, чем катализаторы гидрокрекинга топливного направления.

Рис. 3.55. Зависимость вязкости при 100 °С (1) и индекса вязкости ИВ (2) масляного гидрогенизата от его выхода W при гидрокрекинге:

I — область высоких значений вязкости (20–35 мм²/с);
II — область умеренных значений вязкости (5–10 мм²/с);
 точки *A* и *B* — значения вязкости и индекса вязкости для сырья соответственно



Для производства базовых масел фирмой УОР разработан процесс «Юникрекинг», в котором используют аморфные и цеолитные катализаторы, обладающие высокой гидрирующей активностью. Все катализаторы процесса «Юникрекинг» являются бифункциональными и имеют кислотные центры (на которых происходит гидрокрекинг) и металлические центры (на которых инициируются реакции гидрокрекинга и происходит гидрирование образовавшихся продуктов).

Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (например, турбинных) и промышленных (например, редукторных) масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются различным превращениям, поэтому в масла гидрокрекинга вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел, получаемых при гидрокрекинге, зависят от условий процесса, типа катализатора и природы сырья, но в общем случае вязкость масел гидрокрекинга значительно меньше вязкости сырья, а их суммарный выход не превышает, как правило, 70 % (мас.) на сырье. При производстве масел с индексом вязкости выше 110 выход их обычно составляет 40–60 % (мас.).

Для процесса гидрокрекинга (в производстве масел) характерны зависимости, представленные на рис. 3.55. С углублением процесса и уменьшением выхода масел их индекс вязкости значительно увеличивается, а уровень вязкости существенно снижается. Положение кривых зависит от качества сырья и условий процесса. Приемистость масел гидрокрекинга к присадкам хорошая.

Однако не всегда для них пригодны присадки, добавляемые к маслам селективной очистки. Из вязкостных присадок находят применение полиизобутилен, полиметакрилат и др.

3.2.2.4.2.2.2. ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВОГО СЫРЬЯ

Процесс гидроизомеризации предназначен для переработки высокопарафинистого сырья: парафинов, гачей, петролатумов, фильтратов обезмасливания и прямогонных дистиллятов высокопарафинистых нефтей. Процесс сопровождается побочными реакциями крекинга и дегидроциклизации, приводящими к образованию циклоалканов

и аренов. Технология гидроизомеризации и схема производства масел на ее основе близки процессу гидрокрекинга. Главное отличие гидроизомеризации в том, что получение масел основано преимущественно на реакции гидроизомеризации алканов.

В присутствии платиновых катализаторов и водорода для указанного сырья характерны реакции изомеризации и крекинга. Во избежание отравления платинового катализатора сырье перед гидроизомеризацией подвергают гидрообессериванию. Таким образом, схема получения основы изопарафинового масла включает три процесса: гидроочистку сырья; гидроизомеризацию с последующим выделением из смеси бензино-керосиновых фракций и газов; депарафинизацию масляного гидроизомеризата, если это требуется; обычно предусмотрена также его доочистка.

При изучении процесса гидроизомеризации высококипящих углеводородов над платиновыми катализаторами оптимальными оказались следующие условия:

Сырье	Парафины C ₂₂ –C ₃₂	Твердый парафин	Отходы обезмасливания гача
Давление, МПа	5	4–7	4–7
Температура, °С	360–380	360–380	420–440
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,25	1,20	0,50
Кратность циркуляции водорода к сырию, нм ³ /м ³ сырья	—	—	1600

Общий выход жидких продуктов при гидроизомеризации равен 93–97 % (мас.), примерно на одну треть эта смесь состоит из бензино-керосиновых фракций. Выход депарафинированного изопарафинового масла обычно не превышает 45 % мас. на сырье. В последнее десятилетие разработаны катализаторы на новых цеолитах и циркониевых носителях, обеспечивающих выход изопарафинового масла выше 60 % (мас.). Масла, получаемые из гачей и парафина, имеют более высокий индекс вязкости (140–150), чем масла гидроизомеризации отходов обезмасливания.

Изомеризация высокомолекулярных парафиновых углеводородов под давлением водорода (гидроизомеризация) протекает с образованием смеси углеводородов различной молекулярной массы и степени разветвленности, поэтому правильнее говорить о реакциях изомеризации и расщепления. Соотношение реакций крекинга и изомеризации высококипящих парафиновых углеводородов в значительной мере зависит от типа используемого катализатора. Применяя катализатор с высокой изомеризирующей способностью, можно получать преимущественно продукты изомеризации при незначительном образовании продуктов гидрокрекинга. Такой подход лежит в основе процесса гидроизомеризации различного парафинсодержащего сырья.

Наряду с реакциями изомеризации и крекинга возможно дегидрирование части парафинов с последующей циклизацией образующихся алкенов (реакция дегидроциклизации). Часть полученных таким образом циклоалканов может, в свою очередь, подвергаться дегидрированию

с образованием аренов. Указанные продукты реакций дегидроциклизации и дегидрирования обнаружены в тяжелой фракции гидроизомеризата технического парафина.

Масла гидроизомеризации по углеводородному составу приближаются к синтетическим поли- α -олефиновым (ПАОМ), на 96 % состоящим из изопарафиновых углеводородов. Сравнение базовых масел, полученных гидроизомеризацией, с синтетическими (ПАОМ) аналогичной вязкости показало преимущества процесса гидроизомеризации, прежде всего, по индексу вязкости базовых масел.

Ниже приведены характеристики базовых масел, полученных в процессах сольвентной депарафинизации (I), гидроизомеризации (II) и производства синтетических ПАОМ (III):

	I	II	III
Характеристика базовых масел			
Вязкость мм ² /с:			
при 40 °С	20,3	19,5	16,8
при 100 °С	4,0	4,3	3,85
Индекс вязкости	95	130	123
Температура, °С:			
вспышки (в открытом тигле)	196	216	224
потери текучести	-15	-21	-72
Испаряемость (по NOAK), % (мас.)	23	12	< 11,5
Низкотемпературные свойства после добавления депрессорных присадок:			
температура потери текучести, °С	-45	-51	-72
вязкость (по Брукфилду) при 40 °С, МПа · с	36700	5510	2140

При этом стоимость высокоиндексных масел, полученных при совмещении процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации, существенно ниже стоимости синтетических масел. Поэтому масла, полученные с использованием процесса гидроизомеризации, являются желательной основой для всего ассортимента смазочных масел.

В промышленных условиях процесс проводят на алюмоплатиновом катализаторе. Поскольку платиновые катализаторы отравляются соединениями серы, гидроизомеризации подвергают сырье, содержащее не более 0,03–0,04 % (мас.) серы. При более высоком содержании серы сырье предварительно подвергают гидроочистке.

Продукты гидроизомеризации представляют собой концентраты изопарафиновых углеводородов, обладают исключительно высокими вязкостными свойствами (индекс вязкости до 160) и хорошей восприимчивостью к действию присадок. На их базе получают качественные гидравлические, трансмиссионные и специальные масла.

Показатели качества базовых изопарафиновых масел (I — маловязкое; II — средневязкое) приведены ниже:

	I	II
Плотность при 20 °С, кг/м ³	818	832
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4580	1,4630
Температура застывания, °С	-52	-18
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	3,3	7,02
Индекс вязкости	143	144

Характеристика масел, получаемых в процессе гидроизомеризации из гидроочищенного парафина (I), гача (II), и технологический режим приведены ниже:

	I	II
Характеристика масла		
Плотность при 20 °С, кг/м ³	817	835
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с	10,0	11,5
Индекс вязкости	150	140
Температура застывания, °С	-50	-54
Средняя молекулярная масса	382	380
Технологический режим		
Температура, °С	360–380	420–440
Давление, МПа	4–7	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5–1,5	
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	1500–2000	
Расход 100%-го водорода на реакцию, % (мас.) на сырье	0,5–1,0	
Выход масла, % (мас.)	40–60	

Самый лучший источник изоалкановых структур — алканы нормального строения: наиболее эффективна возможность получения низкомолекулярных углеводородов изостроения из высокомолекулярных алканов нормального строения.

Ограничением при использовании процесса гидроизомеризации является высокая чувствительность катализаторов к присутствующим в сырье соединениям серы и азота. В связи с этим наиболее приемлемым сырьем для данного процесса служат продукты масляного гидрокрекинга или остатки топливного гидрокрекинга высокого давления, гидроочищенные рафинаты селективной очистки, гачи и др., т. е. продукты с высоким содержанием парафиновых углеводородов и минимальным содержанием азота и серы (до 10 и 100 млн⁻¹ соответственно).

Ниже представлено сравнение процессов каталитической гидродепарафинизации (I) и гидроизомеризации (II):

	I	II
Конверсия парафинов, %	До 100	До 100
Выход, % (мас.):		
газа	10–15	0–5
бензиновой фракции	10–15	5–10
дизельной фракции	0–5	5–10
масляной фракции	65–75	80–85
Индекс вязкости масла	Ниже исходного	Выше исходного

Следует отметить, что более высокий выход масляной фракции наблюдается в процессе гидроизомеризации.

Компания *ExxonMobil* разработала процесс, получивший название изокрекинг, соединив гидрокрекинг с гидроизомеризацией *n*-парафинов,

что обеспечивает максимальный выход высокоиндексных смазочных масел при одновременном получении низкозастывающих дизельных фракций.

В этом процессе гидроизомеризация *n*-парафинов преобладает над крекингом, где они расщепляются. В результате существенно повышается выход целевых продуктов, а их фракционный состав сохраняется более тяжелым, чем при гидрокрекинге *n*-парафинов. Эта технология позволяет получать необходимое сочетание возможностей насыщения аренов водородом и изомеризации *n*-алканов. Этот процесс происходит при 10 МПа и температуре 400–420 °С.

Процесс гидроизомеризации гача реализован на Волгоградском НПЗ по технологии ВНИИНП с применением катализатора Chevron. Сырьем процесса является гач с установки сольвентной депарафинизации с содержанием масла 6–7 %. Гач поступает на блок изомеризации после предварительной гидроочистки под давлением 4–4,5 МПа и температуре 340–360 °С. Характеристики исходного сырья — гача депарафинизации — приведены ниже.

ρ_4^{20}	0,825–0,827
Вязкость при 100 °С, сСт	4,2–4,7
Фракционный состав, °С:	
5 %	380–385
95 %	500–515
Температура плавления, °С, не выше	58

Катализатор засыпан в два слоя с промежуточным охлаждением циркулирующим водородом. *Технологический режим* установки приведен ниже:

Температура, °С	400
Давление, МПа	5,0
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5–1,5
Расход 100%-го водорода на реакцию, % (мас.) на сырьё	0,51
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	1500–2000

Продукты реакции поступают в реактор гидроочистки непосредственно после изомеризации. Гидроочистка проводится при температуре 250–270 °С и давлении до 5,0 МПа на катализаторе ГИ–03М. Далее следует блок стабилизации, после которого продукты разделяются на двухколонной ректификационной установке на четыре фракции. Выход целевой фракции базового масла III группы составляет 46 %. Полученные изопарафиновые масла обладают исключительно высоким индексом вязкости и хорошей восприимчивостью к действию присадок.

3.2.3. ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

В разделе 2.3.1.2 дана классификация синтетических масел, которые подразделяются на углеводородные и неуглеводородные. Здесь рассмотрим сначала производство углеводородных, а затем неуглеводородных синтетических масел.

3.2.3.1. ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

В основу технологии получения поли- α -олефиновых масел (ПАОМ) положены каталитические реакции олигомеризации α -олефинов и гидрирования поли- α -олефинов (ПАО). Доминирующим процессом в производстве ПАОМ является каталитическая олигомеризация α -олефинов, обеспечивающая получение олигомеров с заданным молекулярно-массовым распределением (ММР) и максимально однородным химическим составом продуктов реакции. В качестве катализаторов олигомеризации α -олефинов используются главным образом комплексы BF_3 , AlCl_3 , алкилалюминийхлориды и ионно-координационные системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$.

Процесс синтеза ПАОМ включает в себя пять основных технологических стадий:

- каталитическая олигомеризация α -олефинов;
- нейтрализация катализата;
- ректификация олигомеризата;
- гидрирование поли- α -олефинов;
- ректификация гидрогенизата.

Принципиальная технологическая схема синтеза ПАОМ представлена на рис. 3.56.

Сырье (децен-1) подают через адсорбер 1 в реактор 2. Туда же дозируют катализатор и, в случае необходимости, промотор. Катализат, выходящий из реактора 2, в зависимости от используемого катализатора, поступает в сепаратор для отделения большей части BF_3 (на схеме не показан) или при использовании жидкофазных катализаторов (комплексов AlCl_3 или этилалюминийхлоридов) в колонну 3 для нейтрализации щелочью и промывки водой, а затем в одноступенчатую колонну 4 для окончательной промывки водой. В колоннах 3 и 4 используется пульсационный способ перемешивания углеводородной и водной фаз, что обеспечивает наиболее полное извлечение из олигомеризата остатков катализатора.

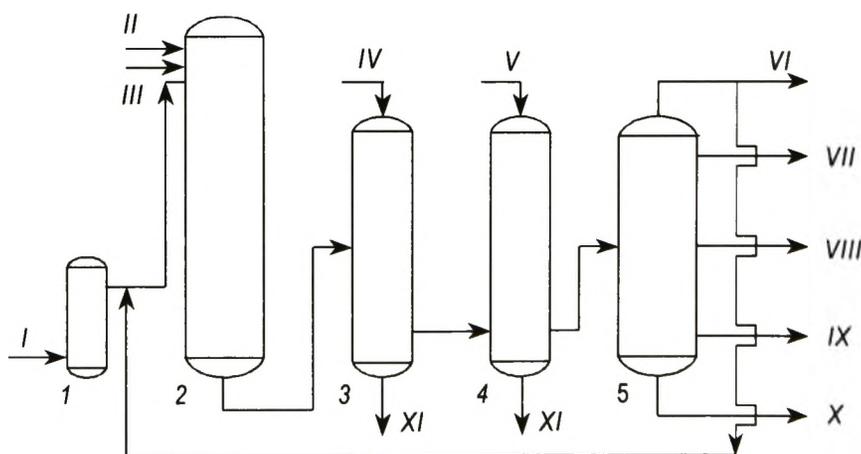


Рис. 3.56. Принципиальная технологическая схема синтеза ПАОМ:

1 — адсорбер-осушитель, 2 — реактор, 3–5 — колонны;
I — децен-1; II — катализатор; III — промотор; IV — водный раствор NaOH;
V — водный конденсат; VI — верхний дистиллят: декан и децен; VII — ПАО-2;
VIII — ПАО-4; IX — ПАО-6; X — ПАО-20; XI — использованный раствор NaOH с катализатором; XII — использованный водный конденсат с остатками катализатора

Нейтральный олигомеризат через рибойлер подают в ректификационную колонну 5. Верхний дистиллят колонны 5 возвращают на олигомеризацию, а остальные продукты поступают на гидрирование с получением различных ПАОМ (гидрирование поли- α -олефинов и ректификация гидрогенизата на схеме не показаны).

Подобная схема применена на Нижнекамском заводе синтетических масел.

Рабочие параметры стадий процесса зависят от сорта получаемых целевых ПАОМ и типа применяемого на стадии олигомеризации катализатора. Например, для синтеза преимущественно маловязких ПАОМ используются на стадии олигомеризации α -олефинов комплексы BF_3 , процесс проводят при давлении 0,4–0,6 МПа и температуре около 40 °С. Для получения максимального выхода средневязких ПАОМ применяют комплексы AlCl_3 , а реакцию олигомеризации ведут в температурном режиме, близком к адиабатическому. Для синтеза высоковязких ПАОМ в реакционную массу вводят катализаторы в более высоких концентрациях, процесс ведут в изотермическом режиме, иногда применяют растворители во избежание сильного повышения вязкости реакционной среды, температуру олигомеризата в зависимости от сорта продукта поддерживают от минус 10 до минус 60 °С.

На стадии гидрирования ПАО применяют катализаторы с расположением гидрирующих элементов преимущественно на внешней поверхности. Благодаря такой структуре каталитически активные центры становятся доступными для адсорбции довольно больших молекул ПАО, прохождения реакции гидрирования и быстрого элиминирования продуктов реакции с поверхности катализатора. К таким катализаторам относится российский палладиевый катализатор ПК-50 (0,5 % Pd на оксиде алюминия). Процесс гидрирования осуществляют при температуре 250–280 °С и парциальном давлении водорода не менее 2,5 МПа. Циркулирующий водородсодержащий газ подвергается попутно адсорбционной очистке от следов HCl или HF и паров воды. В некоторых технологиях используют автоклавное периодическое гидрирование ПАО в присутствии микросферического суспендированного катализатора, в частности никелевого — компании «БАСФ». В этом случае отпадает необходимость циркуляции водородсодержащего газа, однако требуется стадия тонкого фильтрования продукта от 10-микронных частиц катализатора.

Другая группа синтетических углеводородных масел — гидрированные олигомеры внутренних олефинов (интраолефинов) получают на основе линейных олефинов, продуктов дегидрирования жидких парафинов, выделяемых из фракций дизельного топлива. Технология синтеза полиинтраолефиновых масел (ПИОМ) аналогична технологии ПАОМ при использовании на стадии олигомеризации комплексов BF_3 . В качестве сырья при синтезе ПИОМ служат линейные олефины, имеющие двойную связь не в α -положении.

Полибутеновые масла получают олигомеризацией изобутилена. Поскольку скорости реакции олигомеризации изобутилена на несколько порядков выше скоростей олигомеризации α -олефинов, технологически этот процесс осуществляют в растворе изобутана или бутана (на практике

используют промышленные бутан-бутеновую, изобутан-изобутиленовую и бутен-изобутиленовую фракции) при низких положительных температурах в автоклавных или струйно-трубчатых реакторах при давлении до 1,2 МПа. При этом добиваются, как правило, почти количественного превращения изобутилена. В качестве катализаторов олигомеризации изобутилена используют комплексы $AlCl_3$ и BF_3 . В остальном процесс получения полибутеновых масел подобен технологии синтеза ПАОМ без процесса гидрирования. Стадии нейтрализации катализата и ректификации с отбором легких углеводородов осуществляют под давлением.

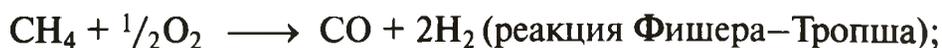
Производство **синтетических алкилароматических масел** (в основном диалкилбензолов) ведут на совмещенной установке дегидрирования парафиновых фракций и синтеза линейных алкилбензолов.

Дегидрирование парафиновых фракций осуществляют в реакторе с неподвижным слоем алюмоплатинового катализатора в среде водорода при температуре 450–500 °С с получением соответствующих олефинов. Степень превращения парафинов в олефины составляет 12 % (мас.), селективность по моноолефинам 90 %. Полученный продукт после отделения в колонне водородсодержащего газа и легких фракций поступает в реактор, где алкилирование бензола олефинами происходит на фтористо-водородном катализаторе. После очистки алкилата от непрореагировавшего сырья и тяжелых продуктов алкилирования получают алкилбензолные масла.

Алкилнафталиновые масла получают алкилированием нафталина α -олефинами в автоклавных реакторах периодического действия в присутствии комплексов $AlCl_3$ при температуре 90–110 °С. По окончании реакции алкилат отделяют от тяжелого комплекса путем отстоя и центрифугирования, затем очищают адсорбционными методами от следов катализатора. Реакцию алкилирования нафталина осуществляют и в присутствии гетерогенных катализаторов — алюмосиликатов. Алкилат дистиллируют, отделяя непрореагировавшие олефины. Завершающую дистилляцию для выделения побочных продуктов, каковыми могут быть олигомеры олефинов и легкокипящие алкилнафталины, осуществляют при остаточном давлении менее 133 Па.

Углеводородные масла получают также гидроизомеризацией синтетических парафинов, производимых конверсией с водяным паром природного или попутного газов и синтезом по реакции Фишера–Тропша. По свойствам эти масла близки к маловязким ПАОМ, маслам гидрокрекинга и гидроизомеризации нефтяных масляных фракций и парафинов.

Базовые масла из природного газа по технологии *GTL* (превращение газа в жидкость) получают по следующей схеме (технология компании *Shell*):



Жидкие углеводороды подвергаются гидрокрекингу с получением нефтепродуктов, выход которых приведен ниже [в % (мас.)]:

Бензин (легкие парафины)	20–25
Керосин	15–18
Дизельное топливо (Евро-5)	30–35
Базовые масла IV группы	15–20

3.2.3.2. ПРОИЗВОДСТВО НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

К неуглеводородным синтетическим маслам (см. раздел 2.3.1) относят сложные эфиры дикарбоновых кислот, неопентиловых спиртов и эфиры фосфорной кислоты. Наиболее известные — это диоктилсебацат (ДОС), пентаэритритовый эфир (ПЭТ) и тригептанол триметилпропана (ТГТМП), а также полиэтиленгликоли, полиорганосилоксаны и фторсодержащие соединения.

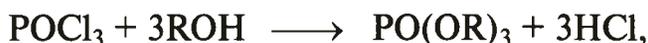
Исходными веществами для синтеза ДОС служат себаценовая кислота, выделяемая из растительного масла клещевины, и 2-этилгексанол; для синтеза ПЭТ — пентаэритрит и смеси жирных кислот C_5-C_9 ; для ТГТМП — триметилпропан и гептановая кислота — продукт карбоксилирования гексена-1 или переработки растительных масел. Пентаэритрит и триметилпропан получают конденсацией соответственно ацетальдегида и *n*-масляного альдегида с формальдегидом. Помимо перечисленных соединений в качестве основ синтетических масел используются эфиры 1,10-декандикарбоновой, адипиновой, азелаиновой кислот и одноатомных спиртов.

Сложные эфиры получают путем взаимодействия указанных кислот и спиртов в присутствии катализаторов протонного типа. В качестве катализаторов используют концентрированные сильные кислоты непосредственно, например серную, бензол- и толуолсульфо кислоты, нанесенные на твердый носитель, или катионообменные смолы. Иногда в качестве катализатора применяют тетрабутоксититан — в его присутствии реакция этерификации идет существенно медленнее, но при этом получается меньше побочных продуктов. Этерификацию осуществляют в зависимости от природы катализатора при различных температурах; для облегчения удаления выделяющейся воды процесс ведут под небольшим разрежением или в присутствии нейтрального органического растворителя, обеспечивающего быстрый унос и отстой воды. Для каждого сложного эфира подбирают индивидуальные условия этерификации с тем, чтобы реакция прошла наиболее полно, т. е. в случае синтеза ДОС требуется максимальное замещение карбоксильных групп себаценовой кислоты, а при синтезе ПЭТ и ТГТМП — максимальное замещение гидроксильных групп пентаэритрита и триметилпропана.

Процесс этерификации проводят в автоклавных реакторах, снабженных эффективным перемешивающим устройством, по ходу реакции ведется контроль за полнотой прохождения процесса. По окончании процесса для удаления катализатора этерификат обрабатывают различными способами в зависимости от типа используемого катализатора: гетерогенный катализатор отфильтровывают, а гомогенный катализатор нейтрализуют щелочным раствором, а затем этерификат промывают обессоленной водой. Далее этерификат дистиллируют в пленочных испарителях,

отделяя непрореагировавшие реагенты — спирты или кислоты, после чего в вакуумных пленочных испарителях или колоннах выделяют более легкие, чем сам сложный эфир, продукты. Остаток подвергают адсорбционной очистке, как правило, на активированном угле; готовый эфир во избежание попадания влаги из атмосферы хранят в резервуарах под азотной подушкой.

Эфиры фосфорной кислоты — трибутилфосфат, трикрезилфосфат, дибутилфенилфосфат, дифенил-*n*-бутилфенилфосфат, триксиленилфосфат — получают путем каталитического взаимодействия хлороксида фосфора с соответствующим гидроксилсодержащим соединением:



где R = C₄H₉ или C₆H₅(CH₃)₂.

Полиалкиленгликоли (ПАГ) получают путем анионной олигомеризации оксидов низших олефинов, в основном, оксида пропилена или, существенно реже, оксида бутилена.

В качестве исходных веществ наиболее широко применяют: бутанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит. Катализаторами синтеза чаще всего служат вещества основного характера, в частности гидроксиды натрия и калия.

Процесс получения ПАГ осуществляют по периодической и непрерывной схемам. Вначале в стартовом веществе растворяют щелочной катализатор, затем подают оксиды алкиленов. Присоединение оксидов алкиленов к стартовому веществу и дальнейшая олигомеризация проходят при температуре 120–180 °С при интенсивном перемешивании реакционной смеси. Реакция экзотермична, поэтому требуется интенсивный отвод тепла из зоны реакции. После выхода из реактора олигомеризат подвергают очистке от щелочного катализатора с помощью катионообменных смол и далее дистилляции в пленочных испарителях для отделения от продуктов с малой степенью олигомеризации. Полученные в остатке ПАГ охлаждают, направляют на склад, где хранят в герметичных резервуарах под азотной подушкой.

Производство полиорганосилоксанов рассмотрим на примере наиболее распространенных олигометил- и олигоэтилфенилсилоксанов. Эти олигоорганосилоксаны получают поликонденсацией органохлорсиланов методом гидролиза с выделением HCl:



При гидролитической поликонденсации наряду с целевыми олигоорганосилоксанами в реакционной массе всегда присутствуют олигомеры, содержащие гидроксильную группу R₃Si(OSiR₂)_nOH, гексаорганодисилоксаны (R₃Si)₂O и олигоорганоциклоксиланов (R₂SiO₂)_n. Для завершения конденсации продукт гидролиза подвергают каталитической перегруппировке в присутствии активированных природных алюмосиликатов или макропористых катионообменных смол (R — алифатические, ароматические и галогенуглеводородные радикалы).

Реакцию поликонденсации осуществляют в герметичных автоклавных реакторах, внутренние поверхности которых выполнены из кислотоупорных материалов. Наиболее важным при синтезе олигоорганосилоксанов является сохранение чистоты мономеров, предохранение их от попадания атмосферной влаги. Процесс ведут при невысоких температурах. Продукт гидролитической конденсации отделяют от образовавшейся соляной кислоты, подвергают термической десорбции, далее нейтрализуют, промывают от следов HCl, затем проводят реакцию перегруппировки оксиорганосилоксанов, гексаорганодисилоксанов и олигоорганосилоксанов при температуре 120–130 °С в присутствии катионита КУ-23 и перегоняют в вакууме для выделения легкокипящих побочных фракций, дистиллятных и остаточных олигосилоксановых жидкостей. Готовые олигосилоксановые масла затаривают в бочки, алюминиевые фляги или 20-литровые бидоны.

Перфторуглероды или перфторполиэфиры получают различными способами, в основе которых лежит фторирование исходных веществ. В связи с тем что фтор является сильнейшим окислителем, реакция фторирования проводится для каждого класса соединений в индивидуальных условиях. Наиболее распространенным способом получения исходных перфторированных веществ является синтез через хлорпроизводные. Так, при фторировании хлорвинила или гексахлорпропилена получают тетрафторэтилен или гексафторпропилен, олигомеризацией которых с последующим насыщением двойной связи элементарным фтором синтезируют жидкие перфторуглероды. Окислением перфторированного этилена и пропилена, а также дифторметана получают оксиды перфторэтилена, перфторпропилена и дифторуглерода. Последние в условиях, близких к синтезу ПАГ, олигомеризуют в перфторполиэфиры.

3.2.4. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ БАЗОВЫХ МАСЕЛ

На нефтеперерабатывающем заводе производство базовых масел выделяют в отдельный масляный блок. Он начинается с вакуумной перегонки, после которой получают масляные дистилляты и гудрон (рис. 3.57).

На заводах, построенных в 50–70 гг. XX в., вакуумные дистилляты подвергают селективной очистке. После селективной очистки проводят депарафинизацию рафинатов и гидроочистку депарафинированных рафинатов с получением базовых масел I и II группы. Гач подвергается обезмасливанию, далее парафины гидроочищаются с получением товарных парафинов.

Гудрон подвергается деасфальтизации. Деасфальтизиат проходит селективную очистку, а рафинат — депарафинизацию. Далее депарафинированный рафинат проходит гидроочистку с получением остаточного масла I группы, а петролатум после обезмасливания превращается в товарные церезины.

При использовании данной схемы большую роль играет качество нефти, потенциальное содержание в сырье требуемых компонентов.

Целесообразно использовать нефти со значительной концентрацией ценных масляных компонентов (малосмолистые нефти, богатые малоциклическими углеводородами с длинными боковыми цепями, с относительно большим содержанием твердых углеводородов, а также некоторые нефти с очень низким содержанием парафина и церезина).

Процесс депарафинизации растворителями по первоначальным затратам и особенно эксплуатационным расходам более дорогой, чем процесс селективной очистки. Поэтому обычно вначале проводят селективную очистку дистиллятов и деасфальтизатов, а затем депарафинизацию. Такая последовательность выгодна и в другом отношении: на обезмасливание поступают гачи и петролатумы с меньшим содержанием смол, красящих веществ и других нежелательных примесей, что облегчает производство товарных парафинов и церезинов. Нередко на установке депарафинизации проводят и обезмасливание гачей и петролатумов. При таком варианте (работа по «совмещенной схеме», с двух- или трехступенчатым фильтрованием) производство парафинов и церезинов удешевляется.

На заключительных стадиях обязательно проводят гидроочистку депарафинированных масел, парафинов и церезина. Чтобы перевести данное производство масел I группы в производство базовых масел II группы, надо после селективной очистки обязательно осуществить гидрооблагораживание рафинатов, а если мы хотим получать масла II и III группы, то гидроочистку рафинатов, каталитическую депарафинизацию и гидроочистку. Последовательность этих стадий показана ниже.



Для получения высокоиндексных масел все шире применяют процессы гидрокрекинга и каталитического гидрирования. Гидрокрекинг высоковязких вакуумных дистиллятов и деасфальтизатов, заменяющий очистку избирательными растворителями, позволяет получать высокоиндексные базовые масла (ИВ от 100 до 110 или от 115 до 135). Экономичность процесса гидрокрекинга в значительной мере зависит от рабочего давления. Первоначальные и эксплуатационные затраты при гидрокрекинге существенно больше, чем при селективной очистке, однако по мере

увеличения индекса вязкости получаемых масел разница в этих затратах уменьшается.

Принципиальная поточная схема производства высокоиндексных нефтяных масел с применением процессов гидрокрекинга, гидродепарафинизации, гидроочистки также представлена на рис. 3.57. Для отделения от гидрогенизата (катализата) бензино-керосиновых и легких газойлевых фракций, образующихся при гидрокрекинге в сравнительно больших количествах, на установке гидрокрекинга необходимо иметь секцию фракционирования.

После гидрокрекинга можно проводить или депарафинизацию растворителями, или гидродепарафинизацию. После гидродепарафинизации гач и петролатум получить нельзя. Подвергшись крекингу и изомеризации, они входят в целевой продукт. В любом случае далее проводят гидроочистку получаемого продукта, чтобы он мог соответствовать базовым маслам II и III группы.

В настоящее время в мире активно развиваются две технологии получения базовых масел с помощью процессов гидроочистки и гидрокрекинга:

1) технология *Chevron–Lummus* (США), по которой сначала проводится гидрокрекинг вакуумного газойля и деасфальтизата, а затем остаток гидрокрекинга подвергают гидродепарафинизации и гидроочистке с получением масел II и III группы;

2) технология *ExxonMobil* (США), по которой сначала проводится селективная очистка масел, а затем гидрооблагораживание рафинатов, депарафинизация последних и гидроизомеризация нормальных и слабо-разветвленных парафинов.

Блок-схема получения базовых масел по технологии *Chevron–Lummus* представлена на рис. 3.58. Вакуумный газойль подвергается гидрокрекингу в двух реакторах с неподвижным слоем катализатора, затем гидрогенизат поступает на ректификацию с получением газа, бензина, дизельного топлива и остатка выше 350 °С, который последовательно проходит реакторы гидродепарафинизации и гидроочистки с получением базовых масел II и III группы.

В Нижнекамске на НПЗ «ТАНЕКО» построен завод производства масел II и III групп по технологии компании *Chevron–Lummus*.

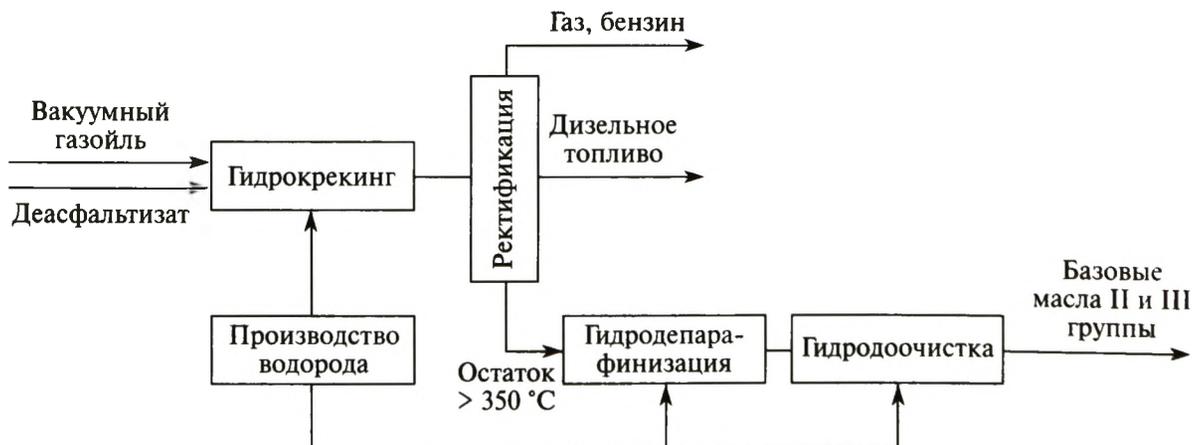


Рис. 3.58. Блок-схема получения базовых масел по технологии *Chevron–Lummus*

По технологии *ExxonMobil* (рис. 3.59) после вакуумной перегонки мазута проводится селективная очистка масел. После этого рафинат подвергается гидроизомеризации и гидроочистке с получением базовых масел II группы. Если рафинат после селективной очистки содержит избыточное количество серы и азота, то гидроочистку проводят перед гидроизомеризацией, а гидроочистку не используют.

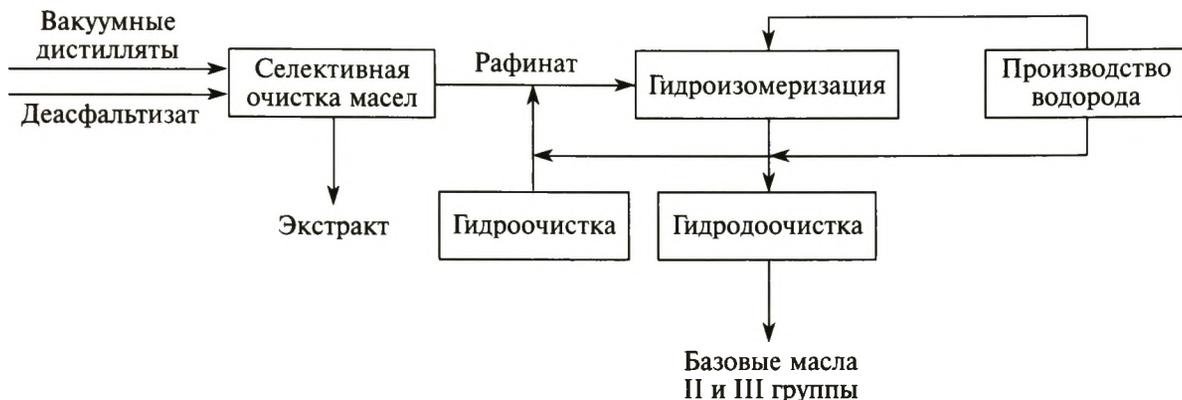


Рис. 3.59. Блок-схема получения базовых масел по технологии *ExxonMobil*

На НПЗ в Ангарске (НК Роснефть) используется технология получения низкозастывающего трансформаторного масла на базе гидрокрекинга и гидродепарафинизации. На рис. 3.60 представлена блок-схема этого технологического процесса.

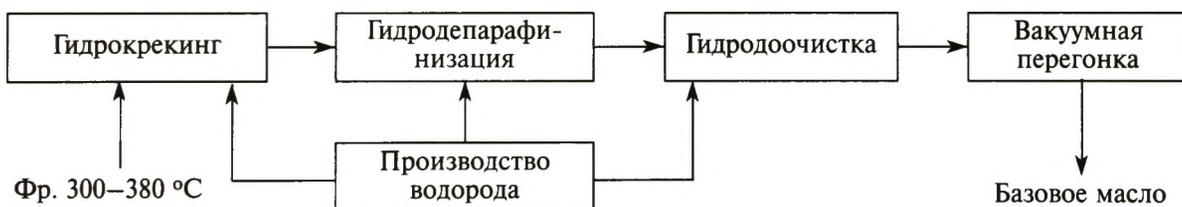


Рис. 3.60. Схема получения низкозастывающего трансформаторного масла

Сырье, нефтяная фракция 300–380 °С, поступает в реактор, где идет процесс гидрокрекинга под давлением 28 МПа и температуре 280 °С на никельванадийвольфрамовом катализаторе. Далее проводится гидродепарафинизация гидрогенизата на двуслойном катализаторе СГК-3 и СГК-5 под давлением 4 МПа и температуре 340–360 °С, а затем гидроочистка и вакуумная перегонка с получением низкозастывающего трансформаторного масла.

Гидрогенизационные процессы широко распространены в производстве базовых масел и в перспективе они все более активно будут вытеснять физические методы очистки.

В России модернизация масляных блоков выглядит следующим образом.

1. «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез».

Маслоблок в Перми пущен в 1963 г., мощность — 490 тыс. т/год базовых масел I группы по API.

Процессы производства масел можно расположить в следующей последовательности:

деасфальтизация гудрона → селективная очистка фенолом деасфальтизата и дистиллятов → депарафинизация в растворе МЭК.

В состав маслблока входят:

две установки деасфальтизации гудрона жидким пропаном общей производительностью 860 тыс. т/г;

четыре установки селективной очистки фенолом общей производительностью 750 тыс. т/г;

три установки депарафинизации рафинатов в растворе МЭК общей производительностью 550 тыс. т/г (все по сырью).

Проектом реконструкции маслблока до 2020 г. предусмотрено строительство мощностей гидроочистки рафинатов после селективной очистки фенолом и гидродепарафинизации гидроочищенных рафинатов, что обеспечит производство масел II группы в количестве до 353 тыс. т/год.

2. «Лукойл-Волгограднефтепереработка».

Производство смазочных масел состоит из двух блоков.

На первом блоке — выработка масел по классической технологии с использованием процессов селективной очистки растворителями. Работает с 1961 г., мощность производства — 600 тыс. т/год.

Все базовые масла этого блока классифицируют как масла I группы по API, их получают по следующей схеме:

селективная очистка фенолом масляных дистиллятов → депарафинизация рафинатов в растворе МЭК → гидроочистка → получение дистиллятных базовых масел;

деасфальтизация гудрона жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата фенолом → депарафинизация рафината в растворе МЭК → гидроочистка → получение остаточных базовых масел;

очистка парными растворителями мазута (деасфальтизация жидким пропаном и селективная очистка деасфальтизата фенолом + крезолом на установке ДУОСОЛ) → депарафинизация рафината в растворе МЭК → гидроочистка → получение остаточных базовых масел.

В состав технологических установок входят:

две установки деасфальтизации суммарной мощностью 700 тыс. т;

три установки селективной очистки фенолом суммарной мощностью 881 тыс. т;

три установки депарафинизации в растворе МЭК общей мощностью 830 тыс. т;

установка очистки гудрона парными растворителями (ДУОСОЛ) мощностью 320 тыс. т/год;

установка гидроочистки.

Второй блок. Запущен в 1988 г. Называется комплекс производства масел с применением гидропроцессов, мощность — 80 тыс. т/год.

Применяются процессы: гидроочистки, гидроизомеризации, гидродеароматизации, гидродепарафинизации и гидроочистки.

При использовании в качестве сырья керосиновых и дизельных фракций получают низкозастывающие гидравлические масла и гидрожидкости.

При переработке более «тяжелых» фракций, выкипающих при 350–400 °С, получают трансформаторные и авиационные масла.

При использовании в качестве сырья гачей от депарафинизации в растворе (МЭК + толуол) производится масло III группы по API.

Модернизация производства базовых масел предусматривает:

строительство нового комплекса мощностью 210 тыс. т базовых масел III группы по API, который включает: гидрокрекинг вакуумного газойля, гидродепарафинизацию, гидродоочистку;

реконструкцию установок деасфальтизации гудрона жидким пропаном, селективной очистки фенолом и компаундирования масел, что позволит улучшить качество базовых масел I группы. Новое строительство и реконструкция действующих производств позволит вывести из эксплуатации две установки очистки масел фенолом, две установки депарафинизации в растворе (МЭК + толуол), установку ДУОСОЛ.

3. «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».

Производство масел работает с 1962 г., вырабатываются масла I группы по API в количестве 230–260 тыс. т/г по схеме:

деасфальтизация гудрона жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата и дистиллятов масел фенолом → гидродоочистка рафинатов → депарафинизация рафинатов в растворе (МЭК + толуол) → *базовые масла*.

Маслоблок включает в себя следующие установки:

деасфальтизации — одна установка производительностью 245 тыс. т/год;

фенольной очистки — три установки суммарной производительностью 800 тыс. т/год;

депарафинизации — две установки суммарной производительностью 310 тыс. т/год;

гидродоочистки рафинатов — одна установка 3-блочная производительностью 320 тыс. т/год;

обезмасливания гача;

гидродоочистки парафинов.

Модернизацией маслоблока предусмотрено сохранение производства масел I группы, при этом улучшается качество масел и парафина, а также снижаются энергозатраты за счет строительства новой установки — вакуумной дистилляции сырья, вакуумных дистиллятов и деасфальтизата, а также реконструкции установки очистки вакуумных дистиллятов и деасфальтизата фенолом. Таким образом, производство масел ориентировано на выпуск масел только I группы по API, выработка масел более высоких групп — II и III — пока не предусмотрена.

4. ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» (входит в состав НК Роснефть).

Завод работает с 1955 г., вырабатывает ежегодно 230–240 тыс. т базовых масел I группы по схеме: деасфальтизация гудрона жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата и вакуумных дистиллятов фенолом или N-метилпирролидоном → депарафинизация рафинатов в растворе (МЭК + толуол). Получаются дистиллятные и остаточные компоненты базовых масел.

В состав маслблока входят:

две установки деасфальтизации мощностью 540 тыс. т по гудрону;

две установки селективной очистки: фенолом — 160 тыс. и НМП — 500 тыс. т по сырью;

три установки депарафинизации в растворе МЭК суммарной мощностью 370 тыс. т по сырью.

Модернизацией маслблока предусматривается строительство установок гидрокрекинга, гидродепарафинизации, гидроочистки.

Все базовые масла в количестве 400 тыс. т будут соответствовать по качеству II группе.

5. «Ангарская нефтехимическая компания» (входит в состав НК Роснефть).

Производство масел работает с 1968 г. Мощность 300 тыс. т/год масел, в том числе 40 тыс. т масел III группы и 260 тыс. т масел I группы.

Схема производства масел:

1) базовые масла III группы:

гидрокрекинг → гидродепарафинизация → гидроочистка.

Мощность этого блока — 88 тыс. т/год по сырью;

2) базовые масла I группы:

селективная очистка масляных дистиллятов фенолом → депарафинизация рафината в растворе (МЭК + толуол) → гидроочистка;

деасфальтизация жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата фенолом → депарафинизация рафината в растворе (МЭК + толуол) → гидроочистка.

Мощность по процессам: деасфальтизация 400 тыс. т/год, селективная очистка 500 тыс. т/год, сольвентная депарафинизация 360 тыс. т/год, гидроочистка 360 тыс. т/год.

Программа реконструкции предусматривает модернизацию маслблока с переводом производства масел I группы во II и III группы, что возможно при строительстве установок гидрокрекинга, гидродепарафинизации и гидроочистки.

После реконструкции выработка базовых масел составит 280 тыс. т/год, в том числе:

I группа — 66 тыс. т (действующее производство);

II группа — 128 тыс. т (новое производство);

III группа — 32 тыс. т (новое производство) + 54 тыс. т (реконструкция действующего производства).

6. ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Производство смазочных масел на маслблоке Омского НПЗ (сейчас «Омский завод смазочных масел») запущено в 1958 г.

В настоящее время вырабатывается 220–230 тыс. т масел I группы по классической схеме: деасфальтизация гудрона жидким пропаном → очистка дистиллятов и деасфальтизатов фенолом или НМП → депарафинизация рафинатов в растворе (МЭК + толуол). Получаются дистиллятные и остаточные компоненты базовых масел I группы.

В состав маслблока входят:

три установки деасфальтизации гудрона пропаном общей производительностью 500 тыс. т/год;

одна установка селективной очистки фенолом производительностью 160 тыс. т/год;

одна установка селективной очистки НМП производительностью 350 тыс. т/год;

три установки депарафинизации рафинатов в растворе (МЭК + толуол) производительностью по сырью 300 тыс. т/год.

Программой развития завода предусматривается проведение следующих мероприятий.

1. Для производства базовых масел II и III групп строительство мощности гидродепарафинизации и гидроочистки с выработкой 225 тыс. т/год базовых масел, в том числе II группы — 150 тыс. т/год, III группы — 75 тыс. т/год. Сырьем этих процессов будет остаток гидрокрекинга вакуумного газойля с топливного производства.

2. Для увеличения производства и улучшения качества масел I группы планируется реконструировать установки деасфальтизации и селективной очистки N-метилпирролидоном. Производство масел I группы будет 280 тыс. т/год.

Суммарно завод будет располагать мощностями по выработке 505 тыс. т/год базовых масел.

7. «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (входит в состав НК Роснефть и ОАО «Газпромнефть»).

Маслоблок завода пущен в 1983 г., производительность 250 тыс. т/год масел I группы.

Комплекс включает следующие процессы:

вакуумную дистилляцию мазута → деасфальтизацию гудрона пропаном → селективную очистку НМП деасфальтизата и масляных дистиллятов → гидроочистку рафината → депарафинизацию рафината в растворе (МЭК + толуол) → гидроочистку. Производятся дистиллятные и остаточные компоненты базовых масел.

Для производства базовых масел III группы предусматривается в качестве сырья использовать остаток процесса действующего гидрокрекинга вакуумного газойля. При этом будут построены установка гидродепарафинизации и гидроочистки.

Объем производства масел III группы составит 100 тыс. т.

8. ОАО «Орскнефтеоргсинтез».

Производство масел работает с 1938 г., вырабатываются масла I группы по API в количестве 180–220 тыс. т/год по схеме:

деасфальтизация гудрона жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата и вакуумных дистиллятов фенолом → депарафинизация рафинатов в растворе (МЭК + толуол) → контактная доочистка глинами.

Очистка мазута парными растворителями (деасфальтизация пропаном и селективная очистка деасфальтизата фенолокрезолом) → депарафинизация рафината в растворе (МЭК + толуол) → контактная доочистка глинами.

Маслоблок включает в себя следующие установки:

одна установка деасфальтизации, производительностью 200 тыс. т/год;

три установки фенольной очистки, суммарной производительностью 500 тыс. т/год;

три установки депарафинизации, суммарной производительностью 320 тыс. т/год.

Модернизация маслблока не предусмотрена. Производство масел ориентировано на выпуск масел I группы по API.

9. ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» («Новойл»).

Производство масел работает с 1954 г. Суммарная мощность установок 240 тыс. т/год базовых масел I группы. Маслблок работает по схеме: деасфальтизация гудрона жидким пропаном → селективная очистка деасфальтизата и вакуумных масляных дистиллятов НМП → низкотемпературная глубокая депарафинизация в растворе (МЭК + толуол) → контактная доочистка на глинах.

В состав технологических установок входят:

две установки деасфальтизации мощностью 540 тыс. т по гудрону;

три установки селективной очистки НМП суммарной мощностью 600 тыс. т/год;

три установки низкотемпературной депарафинизации рафинатов селективной очистки;

контактная доочистка масел на глинах.

Программа модернизации предусматривает использование остатка гидрокрекинга после его запуска, депарафинизацию в растворе (МЭК + толуол) и гидродоочистку.

НК «Татнефть» на НПЗ «ТАНЕКО» в г. Нижнекамске запущено производство базовых масел II и III группы по технологии *Chevron Lummus Global*. В качестве сырья использован остаток с установки гидрокрекинга вакуумного газойля. Мощность по производству базовых масел — 190 тыс. т/год.

Итак, общая картина модернизации производства смазочных масел в России выглядит следующим образом: переход к гидрокаталитическим процессам и постепенный отказ от классических схем депарафинизации и селективной очистки.

3.3. Производство присадок к маслам

Технологические процессы производства присадок существенно отличаются от процессов производства нефтяных масел и многих других продуктов переработки нефти. Сегодня в мире производство присадок — это самостоятельная развивающаяся отрасль нефтехимии. Высокая вязкость сырья, промежуточных и готовых продуктов, сильная коррозионная агрессивность многих используемых реагентов затрудняют создание непрерывных технологических процессов, поэтому большинство установок по производству присадок работает по периодической или полунепрерывной схеме. Как известно, периодические процессы не могут быть в достаточной степени автоматизированы и механизированы, они имеют также другие недостатки. Это способствует увеличению себестоимости присадок и снижает стабильность качества продукции. Производство

присадок, особенно многофункциональных, осуществляется путем многостадийного синтеза. Сырьем служат продукты переработки нефти и нефтехимического синтеза (алкены, арены и алканы, сульфокислоты, алкилфенолы, спирты и др.), а также различные неорганические реагенты (гидроксиды металлов, пентасернистый фосфор, однохлористая сера, серная и соляная кислоты и др.).

Основными и часто общими процессами получения многих присадок являются: алкилирование, сульфирование, сульфохлорирование, фосфорирование, карбоксилирование, конденсация, олигомеризация и нейтрализация (омыление). Завершающими стадиями производства присадок являются такие процессы, как отделение непрореагировавших компонентов, катализаторов и растворителей, а также очистка присадок от механических примесей и сушка.

Очистка присадок (отделение механических примесей) осуществляется, как правило, центрифугированием или фильтрованием присадок при повышенных температурах (130–160 °С) и с использованием разбавителей (нефтяных растворителей, легких масел). Поэтому в составе установки важно иметь секцию регенерации растворителя. Эффективность очистки присадок в значительной мере зависит от соблюдения технологического регламента.

Получили распространение фильтрование через намывной слой (порошки с высокой адсорбционной способностью) без разбавления растворителем, а также очистка присадок от коллоидных примесей методом электрофильтрования, в основе которого лежат процессы электрокоагуляции и осаждения микрочастиц.

В процессах производства присадок контролируют их вязкость, показатель преломления, зольность, щелочность, содержание металлов (бария, кальция, цинка), содержание фосфора, хлора, серы, воды и механических примесей. Качество оценивают по комплексу методов, включающих определение физико-химических свойств самой присадки (или раствора ее в масле) и испытание масел с присадками на одноцилиндровых и полноразмерных двигателях, стендах и в эксплуатационных условиях.

Важным самостоятельным направлением при производстве присадок является предотвращение загрязнения окружающей среды вредными продуктами (сероводородом, хлороводородом, сернистыми газами, фенолом, непредельными углеводородами и др.).

Образующиеся газообразные и жидкие отходы подлежат обязательной дальнейшей переработке в силу экологической опасности. Так, выделяющийся сероводород или отработанный контактный газ, содержащий оксиды серы, нейтрализуют щелочью либо улавливают для последующей переработки в серную кислоту. Жидкие отходы от производства алкилсилилатных и сульфонатных присадок перед сбросом в канализацию нейтрализуют и отмывают водой. Твердые шламы, образующиеся при механической очистке карбонатированных присадок, подвергают экстракции для извлечения остатков присадок и органических веществ, сушат и вывозят с завода. Известны и другие способы рационального использования отходов.

На современном этапе развития производства присадок характерно сокращение объемов их выработки при усовершенствовании технологии производства и повышении качества продукции. Последнее обеспечивается увеличением содержания в присадках активного вещества, щелочности, стабильности против окисления, а также подбором более качественного сырья. Так, если еще недавно щелочность алкилфенольных многофункциональных присадок составляла 30–40 мг КОН/г, то в настоящее время она доведена до 150–200 мг КОН/г. В нефтяных сульфонатах содержание активного вещества повысилось с 20–25 до 35–45 % (мас.) при увеличении щелочного числа до 300–350 мг КОН/г.

Для производства новых видов присадок предусматриваются непрерывные схемы с использованием высокопроизводительного оборудования: герметичных реакторов с гребным винтом, пленочных испарителей, центрифуг со шнековой выгрузкой, непрерывно действующих сушилок и др. Значительное внимание уделяется механизации и автоматизации трудоемких процессов (загрузке твердых сыпучих продуктов, выгрузке осадка из центрифуг и сепараторов и др.), разработке специальных средств контроля и автоматизации, созданию автоматизированных систем управления технологическими процессами производства присадок. Созданы безотходные процессы производства присадок и эффективные методы обезвреживания отходов при полной утилизации полезных продуктов.

В России основными производителями присадок к маслам являются крупные нефтеперерабатывающие заводы: Волгоградский, Новокуйбышевский, Омский, Рязанский, Пермский, Ярославский и др. На рынок смазочных материалов поставляют свою продукцию и независимые российские производители («Квалитет», «Пластнефтехим», «Транспромсервис», «Оргстекло» и др.). Существует ряд совместных предприятий по производству присадок, например ЛЛК–Нафтан (ОАО «Лукойл» и ОАО «Нафтан»).

В наибольших количествах производят моюще-диспергирующие, антиокислительные и депрессорные присадки. Третью часть производства составляют пакеты присадок.

3.3.1. ПРОИЗВОДСТВО МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК

3.3.1.1. ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК

В качестве сырья для получения нефтяных сульфонатных присадок применяются дистиллятные масляные погоны, выделенные вакуумной перегонкой мазута и прошедшие глубокую селективную очистку от смол и тяжелых аренов.

Процесс производства сульфонатных присадок состоит из следующих стадий:

сульфирование алкиларенов;

нейтрализация сульфокислоты оксидом или гидроксидом металла;

карбонатация — обработка газообразной углекислотой в присутствии избыточного количества гидроксида металла с получением продукта с заданной избыточной щелочностью.

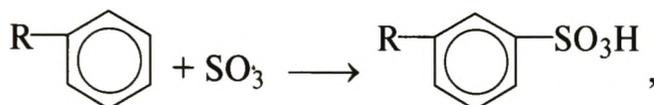
В России вырабатываются нефтяные (С-300, КНД, НСК) и синтетические (К-313, К-312, К-31) сульфонаты с различным щелочным числом.

Сульфонаты являются продуктами нейтрализации сульфокислоты металлом. Наиболее распространены кальциевые, магниевые и натриевые соли алкиларилсульфокислот нейтрального и щелочного (основного) характера. Щелочноземельные сульфонаты получают реакцией сульфокислоты с оксидом или гидроксидом металла, например сульфоната натрия с хлоридом металла.

Молекулярная масса углеводорода должна быть порядка 350 или более.

Первой стадией процесса получения сульфоната является сульфирование масляных дистиллятов газообразным серным ангидридом:

Основная реакция сульфирования:



где R — алкильный радикал.

По технологии, применяемой в ОАО «Нафтан», процесс сульфирования проводится газообразным серным ангидридом (полученным в процессе сжигания серы с дальнейшей конверсией сернистого ангидрида в серный ангидрид).

Одним из перспективных направлений повышения эффективности процесса сульфирования является использование аппарата, в котором за счет распыления масляного дистиллята в токе серного ангидрида достигается максимальная поверхность соприкосновения двух потоков, а значит, наибольший массообмен.

При непрерывном сульфировании газообразным SO_3 температура процесса не превышает $35-40^\circ\text{C}$, продолжительность — $3-5$ мин. Контроль процесса осуществляется по кислотному числу сульфированного масла. Непрерывное сульфирование жидким SO_3 в растворе SO_2 проводят при температуре минус 10°C . Помимо сульфирования для введения в структуру молекулы серы используют осернение органических соединений однохлористой серой. Эта реакция экзотермична и проводится при непрерывном охлаждении и перемешивании.

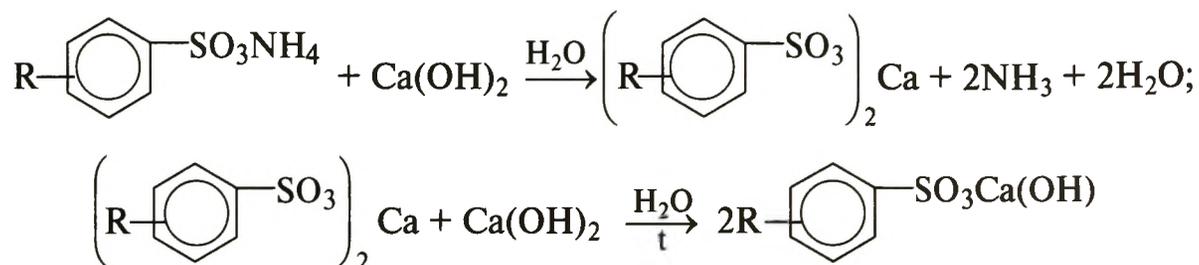
После окончания стадии сульфирования необходимо отделить кислый нефтепродукт от просульфированного масла. Для этого в просульфированное масло подают бензин-растворитель. Смешение лучше всего производить в аппаратах с перемешивающими устройствами, работающими в периодическом режиме.

Далее сульфированное масло нейтрализуют аммиачной водой и изопропиловым спиртом, расход которых зависит от общего кислотного числа сульфированного масла и концентрации аммиака в его водном растворе.



Затем следует стадия разделения смеси на нейтральное масло, сульфонаты аммония и рассол (сульфаты и сульфиты аммония). Нейтральное масло и сульфонаты аммония направляют далее на блоки регенерации изопропилового спирта и затем выводят в емкости промежуточного хранения.

После этого проводится обменная реакция (реакция обменного разложения) частичного получения основной соли сульфоната кальция:



Завершается процесс получением коллоидной дисперсии карбоната и гидроксида кальция, стабилизированной в углеводородах масла сульфонатом кальция:

От проведения процесса во многом зависят такие показатели качества товарных присадок, как щелочность получаемых продуктов и их коллоидная стабильность. Количество карбоната металла, содержащегося в коллоидном растворе, определяет щелочность присадки. Этот показатель может варьировать в широких пределах в зависимости от области его применения, которая, в свою очередь, определяет требования к эксплуатационным свойствам высокощелочного сульфоната.

После получения коллоидной дисперсии производят отпарку метанола, реакционной воды и очистку от механических примесей.

3.3.1.2. ПРОИЗВОДСТВО АЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК

Основу всех алкилфенольных присадок составляет алкилфенол. Его получают путем взаимодействия фенола и тримеров либо тетрамеров пропилена в присутствии катионообменного катализатора (КУ-23, КУ-2-8 и др.). Сырой алкилфенол подвергается перегонке для извлечения целевой фракции — алкилфенола.

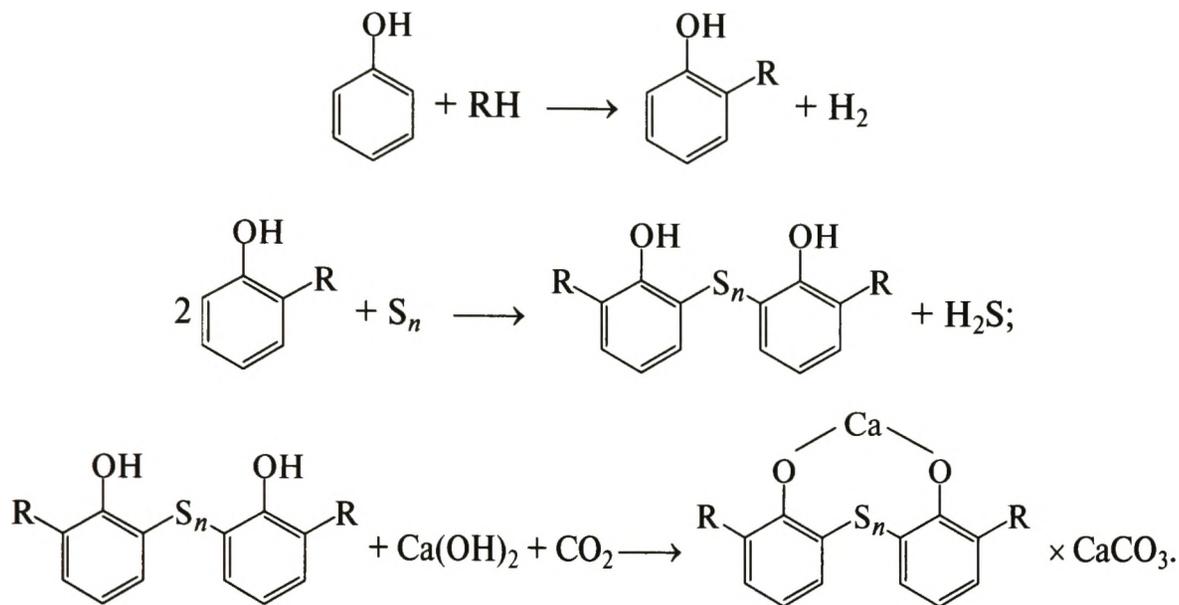
Основные стадии процесса получения таких присадок:

осернение алкилфенолов, которое можно проводить элементной серой S_n или ее хлоридами;

нейтрализация осерненного алкилфенола оксидом или гидроксидом металла;

введение избыточного количества металла, в основном в виде соли (карбоната металла, обычно CaCO_3).

Синтез алкилфенольных присадок протекает по схеме:



Важнейшими факторами, влияющими на выход и качество алкилфенола, являются температурный режим, скорость подачи олефинового сырья, соотношение сырья и катализатора и условия их контактирования. Оптимальные условия алкилирования фенола на катализаторе КУ-2 следующие: температура 125–130 °С, объемная скорость подачи сырья 1,25 ч⁻¹, мольное соотношение фенол : сырье — 1 : 2. Для других катализаторов характерны иные режимы проведения процесса.

Относительная невысокая щелочность алкилфенольных присадок (30–65 мг КОН/г) определяет недостаточный уровень их нейтрализующих свойств, от которых зависит моющее действие присадок. Это, наряду с повышением требований к качеству моторных масел и с изменением их ассортимента, явилось причиной снижения объема производства морально устаревших присадок. Массовыми сортами алкилфенольных присадок являются ВНИИ НП-714, ВНИИ НП-7120, В-7130Д.

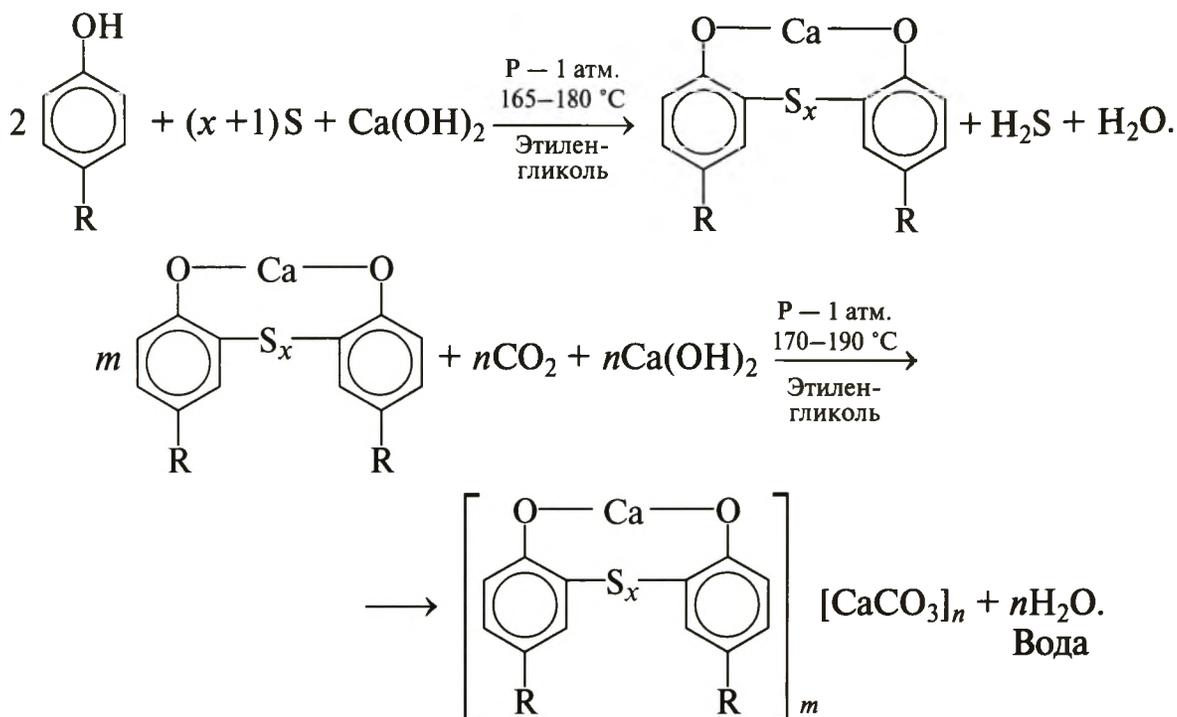
Присадка ВНИИ НП-714 представляет собой среднещелочной карбонатированный серосодержащий алкилфенолят кальция.

Первые промышленные партии ВНИИ НП-714 были получены в 1994 г. На Ярославском НПЗ им. Д. И. Менделеева, в 1995 г. освоено промышленное производство этой присадки в ОАО «Нафтан».

Присадка ВНИИ НП-7120 является высокощелочным вариантом присадки ВНИИ НП-714 со щелочностью более 200 мг КОН/г и превосходит ее по уровню нейтрализующих и моющих свойств.

Технологии этих присадок существенно не отличаются и характеризуются наличием стадий осернения алкилфенола элементарной серой при температуре 125–130 °С и нейтрализации гидроксидом кальция с последующей карбонатацией углекислым газом (диоксидом углерода). Это позволяет улучшить антиокислительные, моющие, нейтрализующие свойства, повысить гидролитическую стойкость. Присадка ВНИИ НП-7120 используется в маслах в концентрациях на 25–30 % ниже, чем ВНИИ НП-714.

Химизм процесса синтеза присадок ВНИИ НП-714 и ВНИИ НП-7120 может быть представлен в виде:



Принципиальная технологическая схема производства присадок ВНИИ НП-714 и ВНИИ НП-7120 представлена на рис. 3.62.

Стадии осернения алкилфенола, нейтрализации гидроксидом кальция и карбонатации углекислым газом в присутствии промотора — этиленгликоля — проводят в реакторе 1. После окончания карбонатации в реакторе 1 создают вакуум и полученный продукт сушат при температуре 185–190 °С в течение 1 ч. Затем неочищенный компонент присадки разбавляют бензином в мешалке 5 и подают на первую ступень очистки

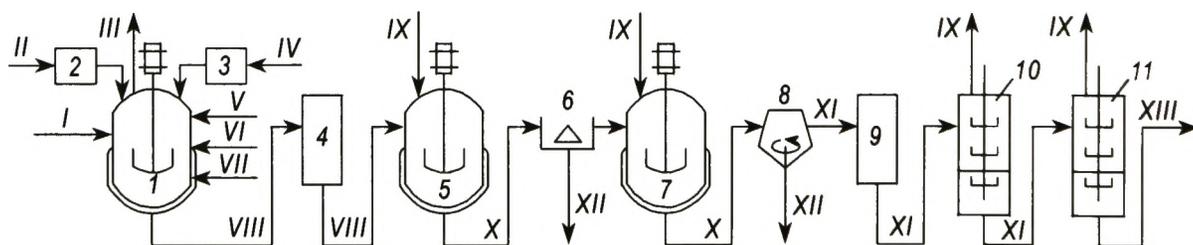


Рис. 3.62. Принципиальная технологическая схема производства присадок ВНИИ НП-714 и ВНИИ НП-7120:

1 — реактор осернения алкилфенола и карбонатации; 2 — дозатор серы; 3 — дозатор этиленгликоля; 4 — емкость неочищенной присадки; 5 — мешалка для разбавления присадки бензином перед первой ступенью очистки; 6 — центрифуга; 7 — мешалка для разбавления присадки бензином перед второй ступенью очистки; 8 — центробежный сепаратор; 9 — емкость бензинового раствора очищенной присадки; 10, 11 — испарители под атмосферным давлением и под вакуумом; I — алкилфенол; II — сера; III — пары и реакционные газы; IV — этиленгликоль; V — гидроксид кальция; VI — масло-разбавитель; VII — углекислый газ; VIII — неочищенная присадка; IX — бензин-растворитель; X — бензиновый раствор неочищенной присадки; XI — бензиновый раствор очищенной присадки; XII — шлам очистки присадки; XIII — готовая присадка

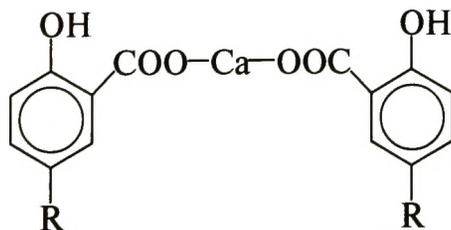
на центрифуге. После этого продукт снова разбавляют бензином в мешалке 7 и направляют на вторую ступень очистки на центробежном сепараторе. Раствор очищенной присадки в бензине поступает в промежуточную емкость 9 и затем направляется в испарители 10, 11 для отгонки бензина-растворителя. Процесс отгонки бензина проводят сначала под атмосферным давлением (испаритель 10), затем под вакуумом (испаритель 11). Температура процесса отгонки 180–200 °С. После отгонки бензина готовая присадка поступает в емкости для хранения.

Присадка В-7130Д представляет собой высокощелочной карбонатированный серосодержащий алкилфенолят кальция на основе додецилфенола (получается путем алкилирования фенола тетрамерами пропилена), модифицированный стеариновой кислотой. По уровню моюще-диспергирующих и нейтрализующих свойств значительно превосходят присадки ВНИИ НП-714 и ВНИИ НП-7120. Технологическая схема производств напоминает приведенную на рис. 3.62.

Конденсация алкилфенолов с формальдегидом используется для получения присадок БФК, ВНИИ НП-370, ВНИИ НП-371 и др. Характер протекания реакций зависит от того, в кислой или щелочной среде она осуществляется (природа катализатора). Обычно процесс проводят в аппаратах периодического действия, в которых осуществляют также алкилирование, фосфатирование и другие реакции.

Реакция конденсации в кислой среде (до 1 % соляной или серной кислоты) проводится при температуре 96–98 °С и постоянном перемешивании. Используют обычно 37%-ный раствор формальдегида. Температура реакции в щелочной среде (избыток нейтрализующего агента при омылении) составляет 70–85 °С и зависит от того, каким реагентом омыляется алкилфенол. На эффективность процесса конденсации влияют: температура реакции, соотношение реагирующих масс алкилфенола и формальдегида и качество алкилфенола.

В основе производства алкилсалицилатных присадок лежит получение алкилсалицилата кальция (АСК) и многозольного алкилсалицилата кальция — МАСК (концентрата кальциевых солей алкилсалициловых кислот в масле-разбавителе). Производство этих присадок включает: синтез алкилфенола и омыление его с получением натриевой соли, карбоксилирование алкилфенолята натрия, получение алкилсалициловых кислот с последующей их нейтрализацией гидроксидом кальция. Активное вещество полученной присадки АСК может быть представлено следующей формулой:



Присадку МАСК получают, действуя на алкилсалицилат кальция дополнительным количеством гидроксида кальция и диоксидом углерода.

Присадка представляет собой коллоидную систему, состоящую из алкил-салицилата, гидроксида и карбоната кальция. Механические примеси отделяют от присадки центрифугированием в растворе ксилола при повышенной температуре (50–70 °С). Завершающая стадия производства присадки — отгон ксилола и воды.

3.3.1.3. ПРОИЗВОДСТВО СУКЦИНИМИДНЫХ ПРИСАДОК

Зарубежными фирмами вырабатываются десятки различных сукцинимидных присадок. В России широкое распространение среди беззольных детергентно-диспергирующих присадок получила сукцинимидная присадка С-5А.

Эта присадка относится к присадкам моюще-диспергирующего типа и представляет собой раствор алкенилсукцинимида в масле. Основными сырьевыми компонентами для производства этой присадки являются полиизобутилен с молекулярной массой 1000, малеиновый ангидрид, диэтилентриамин.

Синтез присадки С-5А состоит из следующих стадий:

термообработка полиизобутилена;

конденсация полиизобутилена с малеиновым ангидридом;

отпарка не вступившего в реакцию малеинового ангидрида от полученного на предыдущей стадии алкенилянтарного ангидрида;

очистка алкенилянтарного ангидрида от механических примесей на дисковых фильтрах;

аминирование алкенилянтарного ангидрида диэтилентриамином;

имидирование с получением присадки С-5А.

Сукцинимидные присадки С-1500 и С-2500 представляют собой растворы биссукцинимида в масле-разбавителе. Основными сырьевыми компонентами для производства этих присадок являются полиизобутилен с молекулярной массой 1300 (для С-1500) или 2300 (для присадки С-2500), малеиновый ангидрид, тетраэтиленпентамин. Синтез присадок С-1500 и С-2500 состоит из тех же стадий, что и для присадки С-5А.

Принципиальная схема производства сукцинимидных присадок (на примере присадки С-5А) приведена на рис. 3.63:

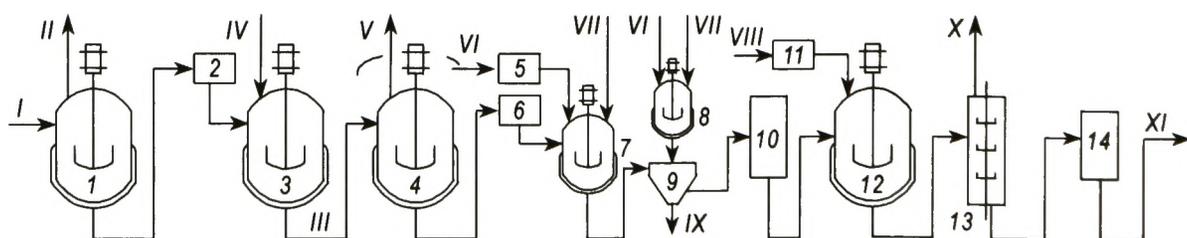


Рис. 3.63. Схема производства сукцинимидных присадок:

1, 3, 4, 12 — реакторы; 2, 5, 6, 11 — дозаторы; 7, 8 — мешалки; 9 — дисковый фильтр; 10, 14 — емкости; 13 — испаритель;

I — полиизобутилен; II — пары воды; III — алкенилянтарный ангидрид; IV — расплав малеинового ангидрида; V — пары малеинового ангидрида; VI — масло-разбавитель; VII — перлит; VIII — диэтилентриамин; IX — шлам очистки; X — пары полиаминов и легкой масляной фракции; XI — готовая присадка

Полиизобутилен перед подачей в процесс подвергают термообработке в реакторе 1 для удаления следов влаги. Термообработка проводится при постоянном перемешивании и температуре 140–160 °С. Требуемое количество полиизобутилена через дозатор 2 подают в реактор конденсации 3, где к нему добавляют необходимое количество расплава малеинового ангидрида. Реакция конденсации полиизобутилена с малеиновым ангидридом проводится при постоянном перемешивании и температуре 220–240 °С в течение 4–12 ч. После этого полученный алкенилянтарный ангидрид подают в реактор 4 для отгонки не вступившего в реакцию малеинового ангидрида. Процесс отгонки проводят при температуре 190–230 °С. Затем малеиновый ангидрид направляют на стадию очистки от механических примесей. Перед проведением процесса очистки в мешалке 7 готовят суспензию перлита и масляного раствора малеинового ангидрида. В мешалку через дозаторы 5 и 6 подают необходимое количество масла-разбавителя и алкенилянтарного ангидрида, а затем загружают требуемое количество перлита. Перед проведением процесса фильтрации на дисковые элементы фильтра 9 наносят слой перлита. Для этого в мешалке 8 готовят суспензию перлита в масле-разбавителе, которую затем подают на фильтр 9. После того как весь перлит осядет на дисковых элементах фильтра, приступают к фильтрации алкенилянтарного ангидрида из мешалки 7.

Очищенный от механических примесей алкенилянтарный ангидрид направляют в емкость 10 и далее на стадию аминирования в реактор 12. Диэтилентриамин подают в реактор 12 через дозатор 11. Процесс аминирования проводят при температуре 70–95 °С, после окончания стадии аминирования продукт направляют на стадию имидирования в роторно-пленочный испаритель 13. Процесс имидирования проводят в вакууме при температуре не выше 210 °С.

Готовая присадка С-5А с низа испарителя 13 поступает в емкость 14, откуда откачивается в парк.

В последние годы проводят модификацию сукцинимидов различными органическими и неорганическими соединениями. Модифицированные присадки обычно превосходят исходный дисперсант по термостабильности и, кроме того, обладают дополнительными функциональными свойствами. Так, обработка сукцинимидов борной кислотой придает им противокоррозионные и антиокислительные свойства. Защитные и противокоррозионные свойства приобретают сукцинимиды, полученные на основе сульфированного или осерненного алкенилянтарного ангидрида. Для придания сукцинимидам антикоррозионных свойств по отношению к меди и свинцу их модифицируют сероуглеродом.

Присадка С-5АБ представляет собой раствор модифицированного бором алкенилсукцинимида в масле-разбавителе. Синтез присадки С-5АБ проводят обработкой присадки С-5А борной кислотой.

Присадка С-1500В — раствор биссукцинимида, модифицированного бором, в масле-разбавителе. Сырьем для синтеза этой присадки являются присадка С-1500 и борная кислота.

3.3.2. ПРОИЗВОДСТВО АНТИОКСИДТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК

3.3.2.1. ПРОИЗВОДСТВО ДИТИОФОСФАТНЫХ ПРИСАДОК

Спиртовые дитиофосфаты (присадки ЦД-7, Н-101, ДФ-11) производят путем обработки смеси спиртов различного строения (в зависимости от типа присадки) пентасернистым фосфором. Полученная диалкилдитиофосфорная кислота нейтрализуется оксидом цинка с образованием цинковой соли диалкилдитиофосфорной кислоты.

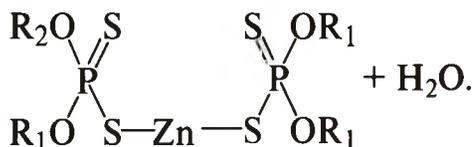
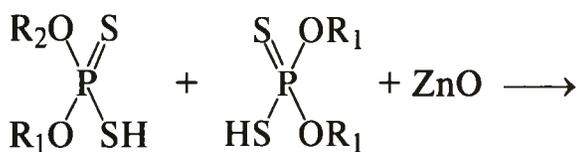
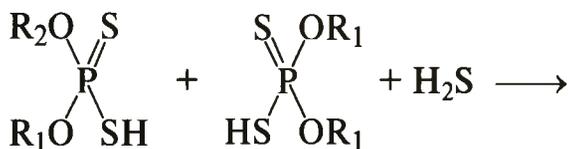
Присадка ЦД-7 представляет собой раствор цинковой соли диалкилдитиофосфорной кислоты в масле-разбавителе. Производится из смеси первичного и вторичного короткоцепочных спиртов (изоприлового и *n*-бутилового спиртов). Синтез присадки ЦД-7 состоит из следующих стадий:

фосфоросернение смеси изопропилового и *n*-бутилового спиртов пентасернистым фосфором;

нейтрализация полученной на первой стадии диалкилдитиофосфорной кислоты оксидом цинка;

очистка полученной присадки от механических примесей.

Химизм процесса присадки ЦД-7 может быть представлен реакциями:



Присадка ЦД-7 содержит не менее 10 % активных элементов — фосфора и цинка. Она обеспечивает лучшие по сравнению с известными дитиофосфатами антиокислительные и противонагарные свойства.

Принципиальная схема производства дитиофосфатных присадок представлена на примере ЦД-7 (рис. 3.64).

Приготовление смеси осуществляется в мешалке 1. Реакцию фосфоросернения смеси спиртов пентасернистым фосфором проводят в реакторе 2 при постоянном перемешивании и температуре не выше 50 °С в течение 2,5–3,5 ч. Далее температуру в реакторе 2 поднимают до 55–65 °С и выдерживают продукт в течение 2–2,5 ч. Затем перемешивающее

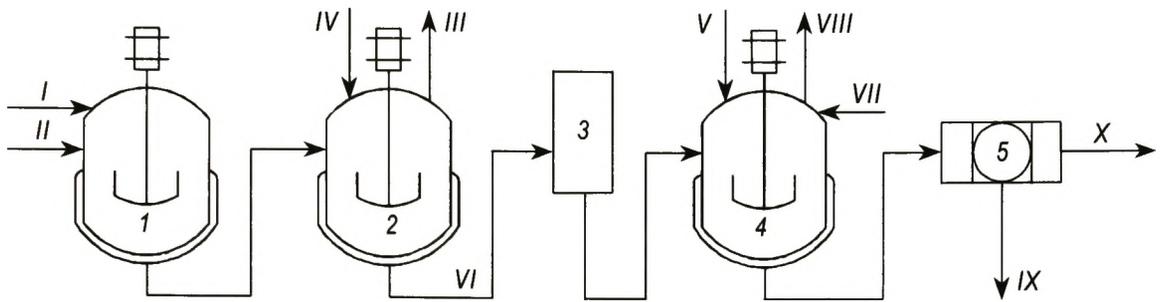


Рис. 3.64. Принципиальная схема производства дитиофосфатных присадок:

I — мешалка для приготовления смеси спиртов; *2* — реактор фосфоросернения алкилфенола; *3* — промежуточная емкость диалкилдитиофосфорной кислоты; *4* — реактор нейтрализации диэтилен-триамином; *5* — фильтр;

I — изопропиловый спирт; *II* — *n*-бутиловый спирт; *III* — сероводород; *IV* — пентасернистый фосфор; *V* — оксид цинка; *VI* — диалкилдитиофосфорная кислота; *VII* — масло-разбавитель; *VIII* — реакционная вода; *IX* — шлам очистки; *X* — готовая присадка

устройство реактора останавливают и реакционную смесь выдерживают в течение 0,5–1,0 ч для осаждения не вступившего в реакцию пентасернистого фосфора. После этого полученную в реакторе *2* диалкилдитиофосфорную кислоту откачивают в промежуточную емкость *3*, откуда подают на стадию нейтрализации с оксидом цинка в реактор *4*. Процесс проводят при температуре 50–60 °С в течение 3–4 ч при постоянном перемешивании. Затем в реакторе *4* создают вакуум и сушат полученный продукт при температуре 65–70 °С в течение 2–4 ч. После окончания сушки в реактор *4* подают необходимое количество масла-разбавителя. Затем продукт очищают от механических примесей на рамном фильтре *5*, готовую присадку ЦД-7 откачивают в парк. Образующийся в процессе фосфоросернения сероводород поглощается моноэтаноламином. Российский аналог присадки ЦД-7 — присадка А-22 — диалкилдитиофосфат цинка с высоким содержанием активного вещества, обладающий высокими противозносными, антиокислительными, антифрикционными свойствами. Содержание фосфора и цинка находится на уровне 7,5 и 8,5 % (мас.) соответственно.

Присадка ДФ-11 представляет собой раствор цинковой соли диалкилдитиофосфорной кислоты в масле-разбавителе. Содержание активных элементов в присадке ДФ-11 составляет: цинка — 8,8 % (мас.), фосфора — 8,0 % (мас.).

Принципиальная схема производства присадки ДФ-11 аналогична схеме производства присадки ЦД-7.

Присадка Н-101 представляет собой раствор цинковых солей диалкилдитиофосфорных кислот в масле-разбавителе. Содержание цинка в присадке Н-101 составляет 10,5 % (мас.). Принципиальная схема производства присадки Н-101 аналогична схеме производства присадки ЦД-7, за исключением того, что готовится смесь трех спиртов, а не двух.

Процесс фосфорирования проводят периодическим и непрерывным способами. В зависимости от состава исходного сырья варьируют условия режимов процесса: температура 95–150 °С, длительность контактирования при оптимальной температуре 1–4 ч, расход P_2S_5 — 12–15 % (мас.) на исходное сырье. Чем выше молекулярная масса сырья, тем выше температура

реакции фосфорирования, повышение которой усиливает смолообразование. Важно также качество пятисернистого фосфора: чем лучше он очищен, тем выше качество получаемой присадки (меньше образуется побочных продуктов) и меньше расход реагента.

Несмотря на тенденцию к снижению содержания фосфора в моторных маслах для предотвращения отравления катализаторов дожига выхлопных газов и продления срока их службы, в перспективных дизельных маслах прогнозируется сохранение или даже некоторое увеличение содержания дитиофосфатов цинка. Свойства диалкилдитиофосфатов цинка определяются выбором сырья — спиртов или алкилфенолов. Считают, что диалкилдитиофосфаты с длинными алкильными цепями более термостабильны и придают маслам лучшие антиокислительные свойства, чем диалкилдитиофосфаты с короткими цепями, но уступают последним по смазывающим свойствам. Диалкилдитиофосфаты с вторичными алкильными цепями менее термостабильны, но обеспечивают маслам лучшие противоокислительные и смазывающие свойства, чем дитиофосфаты с первичными алкильными цепями.

Диарилдитиофосфаты, несмотря на более высокую температуру разложения, при воздействии высоких температур образуют большее количество дисперсной фазы, продуктов окисления, деструкции и конденсации, чем диалкилдитиофосфаты. Таким образом, включение диарилдитиофосфатов в состав масел для высокофорсированных двигателей не вполне оправдано.

Для прогнозирования возможного нагарообразования оценивают количество дисперсной фазы — продуктов окисления, деструкции и конденсации, образующихся при рабочих температурах цилиндропоршневой группы, которые могут превышать 250 °С.

Для достижения оптимальных совокупных функциональных свойств в моторное масло необходимо вводить смеси дитиофосфатов различного строения. Например, в дизельных маслах группы Д целесообразно сочетать наиболее термостабильные диарилдитиофосфаты с превосходящими их по всем остальным свойствам диалкилдитиофосфатами. Последние получают из смеси первичных и вторичных спиртов, что обеспечивает маслам одновременно достаточно высокую термостабильность и хорошие смазывающие свойства. Диалкилдитиофосфаты, содержащие не менее 50 % вторичных алкильных радикалов, рекомендуют добавлять в моторные масла для современных высокофорсированных дизельных и карбюраторных двигателей.

Алкилфенольные дитиофосфатные присадки (ВНИИ НП-354, ВНИИ НП-357, ВНИИ НП-715) производят путём обработки алкилфенола пятисернистым фосфором. Полученная **алкилфенилдитиофосфорная кислота** нейтрализуется оксидом цинка или диэтилентриамином с образованием цинковой или аминной соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты.

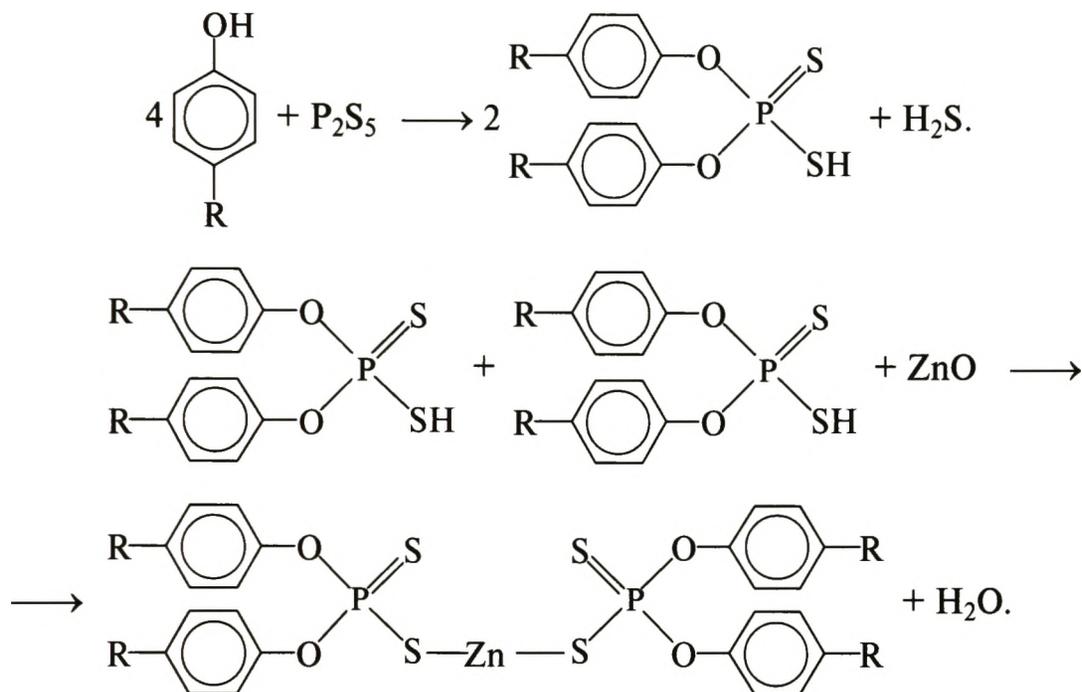
Рассмотрим более подробно **процесс производства присадки ВНИИ НП-354**. Эта присадка представляет собой раствор цинковой соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты в масле-разбавителе. Синтез присадки состоит из следующих стадий:

фосфоросернение алкилфенола пятисернистым фосфором;

нейтрализация полученной на первой стадии диалкилфенилдитиофосфорной кислоты оксидом цинка;

очистка полученной присадки ВНИИ НП-354 от механических примесей.

Химизм процесса синтеза присадки ВНИИ НП-354 может быть представлен в виде:



Содержание активных элементов в присадке ВНИИ НП-354 составляет, % (мас.): фосфора — 2,3; серы — 4,5 и цинка — 2,4.

Принципиальная схема производства алкилфенольных дитиофосфатных присадок на примере получения ВНИИ НП-354 приведена на рис. 3.65.

Реакцию фосфоросернения алкилфенола пятисернистым фосфором проводят в реакторе 1 при постоянном перемешивании и температуре 70–80 °С в течение 1,0–1,5 ч. Далее температуру в реакторе 1 поднимают до 105–110 °С и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч.

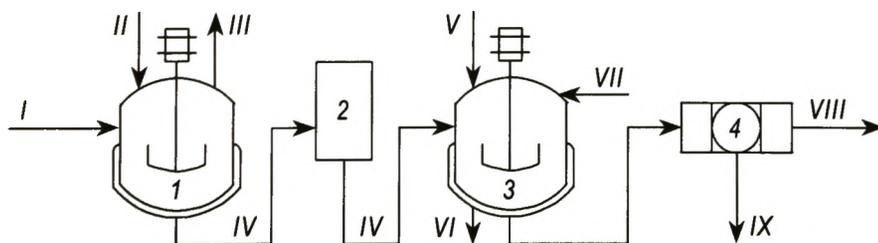


Рис. 3.65. Принципиальная схема производства алкилфенольных дитиофосфатных присадок:

1, 3 — реакторы; 2 — емкость; 4 — рамный фильтр;
 I — алкилфенол; II — пятисернистый фосфор; III — сероводород; IV — диалкилфенилдитиофосфорная кислота; V — оксид цинка; VI — реакционная вода; VII — масло-разбавитель; VIII — готовая присадка; IX — шлам очистки

Затем реакционную смесь охлаждают до 70–80 °С, останавливают перемешивающее устройство реактора и выдерживают реакционную смесь в течение 0,5–1,0 ч для осаждения не вступившего в реакцию пентасернистого фосфора. После этого полученную в реакторе 1 диалкилфенилдитиофосфорную кислоту откачивают в промежуточную емкость 2, откуда подают на стадию нейтрализации в реактор 3. Процесс нейтрализации проводят в течение 3 ч при температуре 80–90 °С и постоянном перемешивании. Затем в реакторе 3 создают вакуум и проводят сушку полученного продукта при температуре 80–100 °С в течение 2 ч. После окончания сушки в реактор 3 подают необходимое количество масла-разбавителя. Далее полученный концентрат очищают от механических примесей на рамном фильтре 4. Готовая очищенная присадка откачивается в парк. Образующийся в процессе фосфоросернения сероводород поглощается моноэтаноламином.

Присадка ВНИИ НП-357 получается смешением присадки ВНИИ НП-354 с диэтилентриамином. Содержание активных элементов в присадке ВНИИ НП-357 составляет, % (мас.): фосфора — 2,2, цинка — 2,2, азота — 0,3.

Присадка ВНИИ НП-715 представляет собой раствор аминной соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты в масле-разбавителе. Синтез присадки заключается во взаимодействии диалкилфенилдитиофосфорной кислоты с диэтилентриамином. Содержание активных элементов в присадке ВНИИ НП-715 составляет, % (мас.): фосфора — 2,1; серы — 2,8; азота — 1,9.

К сожалению, в данной книге не представляется возможным описать производства всех присадок к маслам. Отдельные производства уже устарели, другие в литературе не описаны, а производители не раскрывают свои секреты. Все крупные производители в настоящее время идут по пути создания пакетов присадок. В России имеются определенные достижения в области создания пакетов присадок к моторным и трансмиссионным маслам. Во ВНИИ НП разработано и впервые в России освоено производство пакета присадок Т-46 для производства трансмиссионных масел уровня GL-3 и пакета Т-44 для производства масел уровня GL-5.

Перспективными задачами в общей проблеме совершенствования производства и обновления ассортимента присадок к смазочным материалам разного назначения является обеспечение отрасли сырьем стабильного качества, создание новых более эффективных и экологичных технологий, а также организация испытательных центров свойств масел и смазок с присадками, использование современных методов испытаний и соответствующего оборудования.

3.4. Компаундирование и приготовление товарных масел

Завершающей стадией масляного производства является процесс компаундирования (смешения) базовых масел присадками и их пакетами с получением товарных продуктов. Процесс компаундирования (англ. *compound* — смешанный, составной) называют также блендингом (англ. *blend* — смешивать, делать смеси).

3.4.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ КОМПАУНДИРОВАНИЕМ ДИСТИЛЛЯТНЫХ И ОСТАТОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ассортимент применяемых в современной технике масел широк и диапазон их вязкостей очень большой. Для удовлетворения требований по вязкости имеющиеся базовые масла смешивают в самых разных сочетаниях.

Продукты нефтяного происхождения полностью смешиваются в любых соотношениях и в достаточно широком диапазоне температур. В зависимости от требований к качеству товарных масел и технических особенностей каждого маслблока в отдельности применяют периодические и непрерывные способы смешения. Периодическое смешение является старым способом и осуществляется в трубопроводах или в резервуарах при циркуляции продуктов в течение определенного времени до получения однородного по составу и требуемого по качеству масла. Периодический способ смешения обычно применяется на заводах, выпускающих ограниченный ассортимент товарных масел. Приходится постоянно корректировать количества смешиваемых компонентов, чтобы получать масла необходимого состава и качества.

Установки периодического действия применяют также в случае необходимости введения в базовую основу нескольких присадок при четком дозировании соотношения их количества. Как правило, такая установка состоит из смесителя (мешалки) с механическим перемешивающим устройством различного типа (рамного, турбинного, пропеллерного и т. п.) и нескольких дозирующих устройств (весовые или объемные дозаторы, насосы-дозаторы). Тип дозирующих устройств выбирают с учетом требуемой точности дозирования и физических параметров смешиваемых продуктов. Недостатком установок периодического действия являются низкая производительность, высокие энерго- и трудозатраты. В то же время, наряду с точностью дозирования в условиях периодического смешения имеется возможность введения сыпучих компонентов без их предварительного растворения.

Значительно более эффективен и экономичен способ непрерывного смешения базовых масел и присадок в трубопроводах с использованием автоматизированных станций смешения. В этом случае необходимые компоненты в заданных количествах подают в трубопровод и получают товарное масло требуемого качества. При этом, как правило, используют автоматические анализаторы качества на потоках, измерители расхода, фильтры и некоторые другие устройства, позволяющие точно дозировать присадки с учетом разнообразия их свойств. Определенные трудности в реализации способа непрерывного смешения связаны с необходимостью предварительного растворения вязких и сыпучих компонентов в аппаратах периодического действия.

Автоматическое смешение компонентов масел в трубопроводе обеспечивает непрерывность процесса компаундирования, повышает точность дозировки и сокращает время приготовления товарного масла (за счет исключения циркуляции). В суммарный экономический эффект от использования станций смешения помимо указанных преимуществ входит

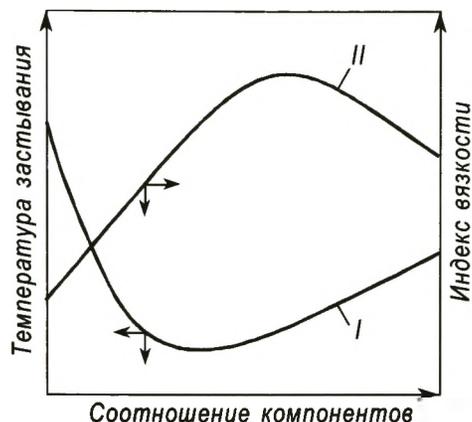


Рис. 3.66. Зависимость температуры застывания I и индекса вязкости II от соотношения компонентов при смешении базовых масел

также сокращение резервуарного парка (на 10–15 %), экономия сырьевых компонентов и электроэнергии (на 60–70 %). При этом улучшается экологичность процесса и сокращается окупаемость капитальных затрат (до 1–2 лет). Нередко на заводах используют сочетание периодических и непрерывных способов смешения компонентов. Гибкость процесса может быть увеличена за счет подачи основного базового компонента с наибольшей долей в товарном масле непосредственно с технологических установок, а другие компоненты товарного масла поступают из резервуаров.

Большие возможности в приготовлении товарных масел на смешанной основе заключаются в сочетании высокоочищенных нефтяных масел с различными по составу и свойствам синтетическими (эфирные, полисилоксановые, полигликолевые и др.). Синтетический компонент в оптимальных количествах заметно изменяет (улучшает) и объемные, и поверхностные свойства нефтяных масел: улучшаются вязкостно-температурные и низкотемпературные свойства, стабильность к окислению и противоизносные свойства. Согласно рис. 3.66, температура застывания и индекс вязкости при смешении компонентов имеют нелинейную зависимость. Следует отметить, что депрессия вязкости и других объемных свойств наиболее заметно проявляются при пониженных температурах (ниже минус 20 °С). На изотермах вязкости при температурах 100 °С и выше аномалия практически отсутствует. При низких температурах в объеме масла усиливаются процессы ассоциации и структурообразования высокомолекулярных и полярных компонентов. Существенным при этом является состав смешиваемых нефтяного и синтетического масел.

Правильно проведенное компаундирование позволяет улучшать свойства базовых нефтяных масел только до определенного предела. Более высоких результатов можно добиться смешением нефтяных и синтетических масел. Такие масла не совсем корректно принято называть полусинтетическими. Но даже применение синтетических компонентов не всегда позволяет достичь требуемого уровня низкотемпературных свойств и индекса вязкости. Значительно улучшить эти свойства нефтяных масел можно, применяя полимерные вязкостные (загущающие) присадки.

3.4.2. ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ СМЕШЕНИЕМ БАЗОВЫХ МАСЕЛ С ПРИСАДКАМИ

Присадки вводят в базовые масла смешением при повышенной температуре. Их вводят как периодическим, так и непрерывным смешением. Общее содержание присадок обычно составляет 3–8 % (мас.), но в некоторых случаях доходит до 17 % (мас.). Чтобы обеспечить проявление максимальной эффективности действия как каждой присадки в отдельности,

так и их сочетания друг с другом важны способ смешения, температура и последовательность введения компонентов, а также и оптимальная концентрация пакета присадок.

Большое внимание при смешении уделяется дозированию присадок, имеющих ряд особенностей по сравнению с введением основных базовых компонентов: малые расходы, высокую вязкость, токсичность, возможность кристаллизации и т. п. Все это предъявляет особые требования к технологическим схемам подачи присадок и выбору оборудования.

Особо следует выделить способ смешения вязкостных присадок с базовыми маслами. Вязкостные присадки поставляются производителями в виде полимерной крошки (гранул) размером 1,0–3,0 мм. Их растворение в базовом масле представляет собой довольно сложную технологическую задачу. С этой целью применяют механические мешалки периодического действия, в которых при температурах до 90 °С и интенсивном перемешивании полимерную присадку растворяют иногда в течение нескольких часов до получения гомогенной системы. Интенсивное динамическое воздействие (ультразвуковое, механическое) на присадку для ускорения процесса в данном случае исключено, поскольку может привести к механической деструкции присадки.

Иногда вязкостные присадки поставляются в виде очень вязких жидкостей, фасованных в бочки. В этом случае применяются поточные эжекционные перемешивающие устройства, позволяющие гомогенизировать раствор масла с присадкой.

В последние годы некоторыми фирмами вязкостные присадки поставляются в виде крупных блоков — брикетов. Это значительно упрощает процессы транспортировки, однако требует применения специальных резаков-измельчителей, на которых брикеты измельчаются в мелкую стружку. Полученная стружка затем растворяется в базовом масле так же, как и гранулы.

3.4.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ

Приготовление основных товарных смазочных масел представлено в следующей последовательности: моторные, авиационные, промышленные, трансмиссионные и энергетические.

3.4.3.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

В России большинство моторных масел получают смешением базовых масел селективной очистки с присадками различного функционального назначения. Базовые масла определяют в основном вязкостно-температурные свойства товарных масел, их подвижность при низких температурах, а также приемистость к присадкам.

Для моторных масел основных групп разработаны композиции присадок, различающиеся в зависимости от группы масла и типа двигателя составом (3–7 присадок разного назначения) и общим содержанием присадок 5–12 %.

Условия работы масла в дизелях обычно более тяжелые, чем в карбюраторных двигателях, поэтому дизельные масла имеют более высокую вязкость.

Большинство дизельных масел (М-10Б₂, М-10Г₂, М-16Б₂, М-20Б₂) готовят смешением дистиллятных и остаточных компонентов или только остаточных компонентов с добавлением присадок.

Масла для поршневых авиационных двигателей — это в основном остаточные, реже компаундированные, нефтяные масла, как правило, не содержащие присадок.

3.4.3.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ — МАСЕЛ ДЛЯ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Газотурбинные авиационные двигатели (турбореактивные ТРД и турбовинтовые ТВД) по конструкции и условиям эксплуатации значительно отличаются от поршневых, что обуславливает специфические требования к качеству масел, предназначенных для их смазки. Они должны обладать хорошими вязкостно-температурными свойствами, обеспечивая легкий запуск двигателя при температурах окружающего воздуха до 50 °С, и в то же время иметь достаточно высокую вязкость при максимальных температурах. Также одновременно масла должны быть подвижными при низких температурах, т. е. иметь низкую температуру застывания. Для их приготовления используют высокоочищенные дистилляты узкого фракционного состава, подвергнутые глубокой депарафинизации. Для улучшения смазочной способности в масла (вязкостью 7,5–9 мм²/с при 50 °С) вводят присадки, иногда их смешивают и с синтетическими жидкостями. Для ТВД используют масла вязкостью при 100 °С от 4 до 13 мм²/с, которые готовят смешением дистиллятных и остаточных масел.

3.4.3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Для приготовления промышленных масел используют базовые высокоиндексные масла (с ИВ не ниже 90). Масла серии ИГП (промышленные гидравлические) представляют собой высокоочищенные базовые масла с композициями присадок (11 марок вязкостью 3,5–190 мм²/с при 50 °С). Масла серий ИСП характеризуются высокими противоизносными свойствами и содержат композиции присадок, улучшающих их смазочную способность. Масла серии ИРП — дистиллятные и компаундированные масла селективной очистки с присадками. Масла серии ИТП — остаточные нефтяные масла из сернистых нефтей. Масла серий ИРП и ИТП характеризуются улучшенными противозадирными свойствами, что обеспечивается подбором состава и высокой концентрацией присадок, улучшающих их смазывающую способность.

Масла для гидравлических систем готовят из высокоочищенных нефтяных фракций с индексом вязкости не менее 90, прошедших селективную очистку и добавляют композиции присадок, предотвращающих пенообразование, повышающих устойчивость к окислению и смазывающую способность. Важным показателем гидравлических масел, зависящим от их химического состава, является воздействие масел на резины. При контакте с маслами резины могут набухать, впитывая значительное количество некоторых компонентов масла, или твердеть и терять

эластичность в результате частичного растворения в масле. Для предотвращения этих нежелательных явлений в масло вводят специальные присадки.

Консервационные масла готовят на разных по составу базовых маслах. К ним добавляют ингибиторы коррозии и композиции других присадок. Ингибиторы коррозии, входящие в состав консервационных масел (сульфонаты кальция, нитрованные продукты, алкенилсукцинимиды и др.), обеспечивают длительную защиту черных и цветных металлов от коррозии и проведение консервации металлоизделий без специальной подготовки поверхностей (в том числе и влажных).

Отличительной особенностью консервационных масел является их многокомпонентность (четыре-семь компонентов). Например, масло К-17 представляет собой смесь авиационного (МС-20) и трансформаторного масел с добавкой окисленного петролатума, каучука, присадки ЦИАТИМ—339, литиевого мыла и антиокислителя; консервационные масла НГ-203А,Б,В — смесь трансформаторных или промышленных масел с ингибиторами коррозии в разных концентрациях (сульфонат кальция КСК и окисленный петролатум). Эти масла применяют для внутренней консервации двигателей и механизмов различных машин, в станкоинструментальной и других областях машиностроения. Масло НГ-204у готовят на основе нитрованного нефтяного масла (85 %) с добавлением окисленного петролатума, парафина и алюминиевого мыла СЖК.

Приборные масла отличаются высокой степенью очистки и хорошими низкотемпературными свойствами. Для повышения стабильности свойств масел при длительной (три-пять лет) бессменной одноразовой заправке в них вводят антиокислительные, противоизносные и другие присадки.

Технологические масла существенно различаются по химическому составу, хотя в большинстве случаев их готовят на основе мало- и средневязких дистиллятов. Иногда в них входят присадки.

3.4.3.4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ

Большую часть трансмиссионных масел готовят смешением экстрактов (от селективной очистки деасфальтизатов) или остаточных масел с дистиллятными маслами.

Арктическое масло ТСЗп-9-гип готовят смешением маловязкого низкозастывающего масла (типа трансформаторного) с остаточным МС-20 в соотношении 9 : 1 с добавлением полимерной, противозадирной, депрессорной, противокоррозионной и противопенной присадок (суммарно около 15 %). Для смазки трансмиссий автомобилей ВАЗ используют гипоидное масло ТАД-17и, которое готовят на основе высокоочищенных базовых масел с добавлением композиции присадок, придающих маслу высокие противозадирные, противоизносные и антиокислительные свойства.

С целью унификации трансмиссионных масел для жаркого и умеренного климата выпускается единый всесезонный сорт масел. Для его приготовления используют смеси экстрактов селективной очистки с промышленными маслами или высококачественные базовые масла в которые вводят композиции присадок.

3.4.3.5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Для приготовления **турбинных масел** используют базовые дистиллятные или остаточные масла глубокой очистки, отличающиеся высокими индексом вязкости, температурой вспышки и низкой температурой застывания. Для улучшения эксплуатационных показателей в турбинные масла добавляют композиции присадок. Вырабатывают девять марок турбинных масел, различающихся составом и свойствами.

Компрессорные масла представляют собой остаточные или компаундированные высокоочищенные продукты, не содержащие **нестабильных соединений**. Компрессорные масла для тяжелых условий работы получают из рафинатов глубокой селективной очистки с добавлением ингибиторов окисления, ингибиторов коррозии и противоизносных присадок.

Вырабатывают около десяти сортов масел для компрессоров холодильных машин.

Готовят их на основе дистиллятных и остаточных базовых масел, а также их смешением. В масла вводят антиокислительные, депрессорные, загущающие (винипол) и другие присадки. Практически все высококачественные компрессорные масла получают, вводя соответствующие присадки в высокоочищенные базовые масла.

Для приготовления масел с хорошими диэлектрическими свойствами (минимальными диэлектрическими потерями и т. п.) предпочтительны базовые масла алканоциклоалканового основания, которые имеют и наилучшие вязкостно-температурные показатели, хотя и в наибольшей степени склонны к окислению. Алканы и циклоалканы имеют более низкую газостойкость, чем арены, поэтому для приготовления электроизоляционных масел используют, как правило, базовые масла средней вязкости с ИВ не менее 90. Переочистка масел может привести к повышенному газовыделению. Наряду с антиокислительными (ионолом и др.) и вязкостными (виниполом и др.) присадками в электроизоляционные масла вводят присадки, улучшающие их диэлектрические свойства. Выпускают шесть сортов трансформаторных масел, четыре сорта кабельных и два сорта конденсаторных.

3.5. Фасовка товарных масел

Товарные масла могут отправляться заказчикам в железнодорожных вагонах, танкерах, автотранспортом, в контейнерах, бочках, металлических бидонах и пластиковых канистрах.

Наибольшие объемы масел доставляются потребителям в железнодорожных цистернах. Одна цистерна может вмещать от 30 до 60 т масла. Следующей тарой по вместимости являются 22-тонные контейнеры. Для налива и слива в них продукции используется специальное оборудование. Контейнеры грузятся на железнодорожные платформы.

Недостатками данного вида фасовки является трудность повторного использования сравнительно дорогого оборудования и проблемы с отбором из него проб для формирования паспорта на продукцию, имеющего определённый набор показателей качества.

Более мелкие партии (например, массой в 1 т) можно фасовать в так называемые кубы. Эти кубы изготавливают из пластика и помещают в металлическую оплетку. Для налива в них масла они доставляются погрузчиком к весам.

Металлическая оплетка дает возможность погрузки кубов в автотранспорт в два яруса, что является экономически оправданным. Также имеется возможность повторного налива масляной продукции в эти контейнеры.

В последнее время на рынке появились однокубовые контейнеры из многослойного гофрированного картона, внутри которого находится мешок из высокопрочного полиэтилена. Сверху контейнер закрывается прочной крышкой, что дает возможность перевозить их в несколько ярусов. Для предохранения от атмосферных осадков используют набрасываемый сверху полиэтиленовый саван.

Однако такие контейнеры всё-таки рекомендовано использовать в странах с жарким климатом в целях сохранения их товарного вида.

Следующий вид фасовки — это бочки. Бочки применяют как металлические, так и пластиковые. Как правило, они имеют объем 216,5 л. Хотя встречаются пластиковые бочки и другой вместимости, например 227 л. Налив в них масла осуществляется на разных модулях: полуавтоматизированных и полностью автоматизированных. Оператор задает определенную массу продукта (180 или 185 кг) и подключает налив определенного вида масла.

Востребованный вид фасовки — пластиковые канистры объемом 50 и 18–20 л.

Такие пластиковые канистры возможно производить на выдувных машинах в собственных цехах фасовки или закупать у стороннего производителя.

За рубежом используют еще один вид фасовки — фасовка в жестяные бидоны (по 16 кг).

Для рекламирования собственного бренда каждая нефтяная компания также осуществляет фасовку масел в пластиковые канистры на 1, 3, 4 и 5 л, имеющие логотип компании.

В большинстве случаев на заводах, имеющих маслоблоки и установки по смешению масел, строятся терминалы, осуществляющие фасовку, складское хранение и отгрузку мелкофасованной продукции.

В линию фасовки в составе терминала входят следующие основные блоки:

- система обеспечения сырьем;

- выдувные машины для производства 1-, 3-, 4- и 5-литровых изделий;
- изготовление винтовых пробок;

- розлив и упаковка канистр;

- обмотка полиэтиленовой пленкой для сохранения внешнего товарного вида и исключения хищения;

- система транспортировки.

Для исключения изготовления контрафактной продукции каждая компания разрабатывает свои степени защиты канистр. Например, компания ОАО «Лукойл» предусмотрела следующие степени защиты канистр от подделок: это изготовление трехслойных канистр различных цветов —

синего, серого, черного и золотого; двухкомпонентную крышку из различных видов пластика; впаянную этикетку с двух сторон канистры и, конечно же, оригинальный дизайн самой канистры.

Линия фасовки работает следующим образом:

1. Изготовление полиэтиленовых канистр. Канистры производят в выдувной машине из полиэтилена, который в виде гранул поступает в дозатор и далее в бункер машины. Если канистра многослойная, то дозируются три компонента. Для изготовления наружного слоя канистры в первый экструдер поступает свежий полиэтилен [20 % (мас.) от массы канистры] и краситель. Средний слой изготавливают во втором экструдере из свежего полиэтилена [(60 % (мас.))] с добавлением технологических отходов, которые получаются в процессе выдувки канистр. В третий экструдер поступает свежий полиэтилен [(20 % мас.)], из которого получается внутренний слой.

Возникающие в процессе выдувного производства технологические отходы удаляются из канистры автоматически. Технологические отходы подаются напрямую к дробилке, где происходит их измельчение.

2. Канистры транспортируют к упаковочной линии посредством гусеничных транспортеров.

Перед розливом при помощи лазерного принтера на канистру наносят номерной код.

3. Розлив в канистры.

Машина для розлива имеет возможность реагировать на различные температуры масел, что позволяет обеспечивать постоянную массу продукта.

После розлива заполненные канистры закупориваются, взвешиваются, происходит автоматическая отсортировка при массе ниже нормы или избыточной массе.

4. На входе в упаковочную машину формируются группы канистр, которые при помощи захватывающей арматуры автоматически упаковываются в заранее подготовленные картонные коробки, далее их принимают погрузчики. Канистры объемом 1 л упаковываются объемом по 12 шт., объемом по 4 л — по 4 шт., объемом по 5 л — по 3 шт. Затем картонные коробки автоматически закрываются, проверяются на комплектность, снабжаются напечатанной этикеткой (ярлыком).

Следует отметить, что компаундирование, приготовление и фасовка товарных масел является очень важной стадией в производстве, существенно повышающей стоимость масел и позволяющей отличать одних производителей от других.

Глава 4

ПРОИЗВОДСТВО ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК И СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

4.1. Производство пластичных смазок

Пластичные смазки производят смешением твердого загустителя с нефтяным или синтетическим маслом, а также с их смесью. Из синтетических масел наибольшее распространение получили сложные эфиры, полиэтиленгликоли и кремнийорганические жидкости. В качестве загустителей используют твердые углеводороды, мыла жирных кислот, полимочевины, пигменты, глины и ряд других веществ.

Принципиальная схема производства смазок состоит из пяти стадий:

- 1) подготовка сырья;
- 2) приготовление загустителя;
- 3) термомеханическое диспергирование;
- 4) охлаждение расплава (кристаллизация);
- 5) отделочные операции (гомогенизация, фильтрация, деаэрация).

1. Подготовка сырья заключается в предварительном фильтровании или отстаивании жиров и жирных кислот, смешивании масел, приготовлении растворов щелочей нужной концентрации.

2. Приготовление загустителя — химический процесс, требующий тщательной дозировки компонентов и строгой последовательности в их загрузке. Обычно это одна из наиболее продолжительных стадий в изготовлении мыльных смазок. Определяется это длительностью испарения воды: при периодических процессах до 30 ч. Скорость омыления жиров или нейтрализации жирных кислот зависит от их состава и концентрации раствора щелочи, от температуры, условий контактирования компонентов, присутствия воды, катализаторов и т. д. С повышением температуры и давления в автоклаве длительность омыления существенно сокращается. Более полно омыление протекает при значительном избытке воды, хотя при этом увеличивается продолжительность процесса.

3. Термомеханическое диспергирование загустителя в дисперсионной среде осуществляется при одновременном термическом и механическом воздействии, приводящем к растворению твердой фазы с образованием коллоидных или истинных растворов. Диспергирование неорганических

загустителей происходит за счет интенсивного механического воздействия на систему при температурах 40–60 °С.

4. На стадии охлаждения в масле формируется коллоидная структура, определяющая свойства пластичной смазки. При охлаждении мыльного расплава протекают процессы образования и роста кристаллов, проходящие через стадии формирования сложных структурных единиц (ССЕ) и связывания ядер ССЕ друг с другом. Размеры и форма ССЕ зависят от условий кристаллизации, начальной температуры охлаждения и режима его проведения (быстрое, медленное или изотермическое). При медленном охлаждении образуются крупные частицы мыльного загустителя, при быстром — мелкие. Изотермическая кристаллизация (охлаждение с 200–230 °С до достаточно высокой температуры — 130–150 °С и выдерживание при этих условиях в течение 1–2 ч) приводит к образованию частиц, значительно более однородных по форме и размерам, чем при режимах быстрого и медленного охлаждения. В результате может быть получена смазка с наиболее упорядоченной и стабильной структурой.

В зависимости от состава и условий применения смазок охлаждение может проводиться периодическим или непрерывным способами, в объеме (в варочных аппаратах и в таре) или в тонком слое (на противнях, ленте-конвейере, барабане и т. п.). Охлаждение в объеме приводит к получению смазки с неоднородной структурой. Частицы загустителя при этом имеют различные размеры и форму, что в дальнейшем может быть устранено механической обработкой (гомогенизацией). Большое влияние на процессы кристаллизации и формирования структуры смазки оказывают ПАВ (свободные кислоты, глицерин и т. п.), образующиеся и накапливающиеся в условиях производства, и присадки, вводимые в смазки для повышения уровня эксплуатационных свойств.

5. Отделочные операции, которые включают гомогенизацию, фильтрование, деаэрирование и расфасовку, — это заключительная стадия приготовления смазок. Все операции одновременно при изготовлении какой-либо смазки используют, как правило, редко. Гомогенизация (механическая обработка) необходима для большинства мыльных смазок. После охлаждения расплава смазки приобретают структуру, отличающуюся неоднородностью и высокой прочностью. При механическом воздействии эта структура необратимо разрушается и образуется новая, которая при последующем разрушении способна многократно восстанавливаться, т. е. смазка приобретает тиксотропные свойства. При гомогенизации кристаллизационная структура (жесткая связь частиц друг с другом) превращается в конденсационную (взаимодействия частиц через образовавшиеся на их поверхности сольватные оболочки). Таким образом, гомогенизация необходима для получения однородных и тиксотропных смазок. В зависимости от типа и состава смазок подбирают способы и режимы гомогенизации.

При гомогенизации в смазки может попадать воздух, удаляемый в процессе деаэрирования. Это повышает устойчивость смазок к окислению и улучшает их внешний вид. Воздух удаляется из смазки при продавливании ее в тонком слое под вакуумом. Возможно совмещение процессов

гомогенизации и деаэрирования. Для удаления механических примесей смазки фильтруют, продавливая их через фильтрующие элементы с металлическими сетками или через тонкий зазор между дисками.

Таким образом, основными технологическими факторами, влияющими на качество товарных смазок, являются:

максимальная температура приготовления;

продолжительность термомеханического воздействия (при максимальной температуре);

скорость охлаждения или режим изотермической кристаллизации;

способ и интенсивность гомогенизации;

условия введения добавок (способ, последовательность, порционность).

Правильно подобранные режимы проведения каждой из указанных стадий позволяют регулировать объемные и поверхностные свойства смазок.

Современное производство смазок предусматривает механизированный и автоматизированный процесс расфасовки. Для этой цели используют тару вместимостью от 30 г (тюбики) до 200 кг (бочки). Расфасовка смазок включает в себя подготовку и наполнение тары, взвешивание ее с продуктом и нанесение трафарета, укупорку, перемещение тары и складирование.

При производстве смазок кроме обычных методов непрерывного контроля и регулирования технологических параметров (температура, давление, расход) следят за качеством промежуточных и товарных продуктов, оценивая по полноте омыления (щелочность или кислотность), содержанием воды в суспензии и смазке, вязкостью и пределом прочности готовых смазок на потоке.

Процесс производства смазок может быть периодическим, полунепрерывным или непрерывным. Для небольших партий обычно используют установки периодического типа; там, где производят крупные партии одного сорта смазки, более эффективны установки, работающие по непрерывной схеме.

Периодический процесс производства мыльных смазок состоит из пяти повторяющихся стадий (операций), описанных в начале главы.

При полунепрерывном производстве одна из стадий приготовления смазок (чаще всего омыление) периодическая, остальные стадии — непрерывные. К полунепрерывным относят процессы изготовления смазок на готовых порошкообразных мылах. Непрерывные процессы производства смазок осуществляются при соблюдении непрерывности всех производственных стадий и при постоянной загрузке используемого оборудования.

Выбор того или иного способа производства во многом определяется составом и объемом производства смазок. В настоящее время непрерывные схемы реализуются, как правило, для смазок общего назначения (литиевых, комплексных кальциевых и др.).

Существуют два варианта аппаратного оформления периодических процессов приготовления смазок: в открытых смесителях при атмосферном давлении и в автоклавах при повышенном давлении. Периодический процесс приготовления, например, антифрикционной мыльной смазки начинается с образования мыльной основы (рис. 4.1). В варочный котел 7 из емкости 3 загружают 15–30 % минерального масла и всю порцию жирового компонента из емкости 1. Смесь нагревают

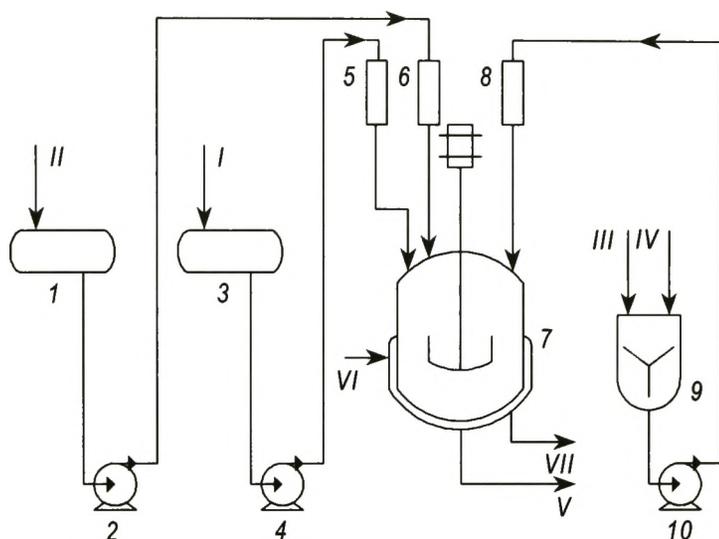


Рис. 4.1. Технологическая схема периодического процесса производства мыльных смазок:

1, 3 — емкости; 2, 4, 10 — насосы; 5, 6, 8 — мерники; 7 — варочный котел; 9 — мешалка для щелочи; I — масло; II — жировой компонент; III — вода; IV — щелочной компонент; V — готовая смазка; VI — водяной пар; VII — конденсат

до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавляют к ней из аппарата 9 водный раствор щелочи или суспензии щелочного компонента, количество которого рассчитывают заранее. При интенсивном перемешивании и температуре $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит омыление жиров, после чего температуру повышают до $105\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выпаривают излишнюю воду. Затем к мыльной основе добавляют остальное количество масла и, тщательно перемешивая, нагревают. Кальциевые мыла необходимо нагревать до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, натриевые — до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. После окончания варки смазку охлаждают и выводят из варочного котла 7.

Непрерывный процесс является более современным и эффективным, позволяющим максимально механизировать и автоматизировать все стадии.

Схема производства мыльных смазок непрерывным способом приведена на рис. 4.2.

Жирные кислоты из емкости 1 смешиваются с раствором щелочи (из емкости 2) и растворителем (емкость 4). Растворитель используют для образования более равномерной структуры загустителя. Далее образовавшаяся смесь соединяется с маслом (емкость 3), присадками и поступает в смесители 9 и 10, где происходит перемешивание компонентов. Полученная дисперсия подается в термоблок 11, где одновременно с нагревом компонентов производится омыление жировой основы и диспергирование полученного мыла в масле. Водно-масляная дисперсия мыла из термоблока поступает в вакуумный испаритель 12, где удаляется вода.

Обезвоженный расплав смазки с низа испарителя 12 направляется через фильтр 14 и холодильник 15 на деаэрацию, механическую обработку в гомогенизаторе 20 и расфасовку 21.

Чтобы получить литиевые смазки непрерывным способом проводят такие операции, как:

1) подготовка сырьевых компонентов: используют 12-оксистеариновую кислоту (12-ОСК), водный раствор едкого лития (гидроксида лития) и раствор присадок в масле;

2) стадия приготовления загустителя (омыления) проводится в реакторе, куда подают нагретое до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ масло, 12-ОСК и водный раствор едкого лития. При постоянном перемешивании в течение 2-х ч при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

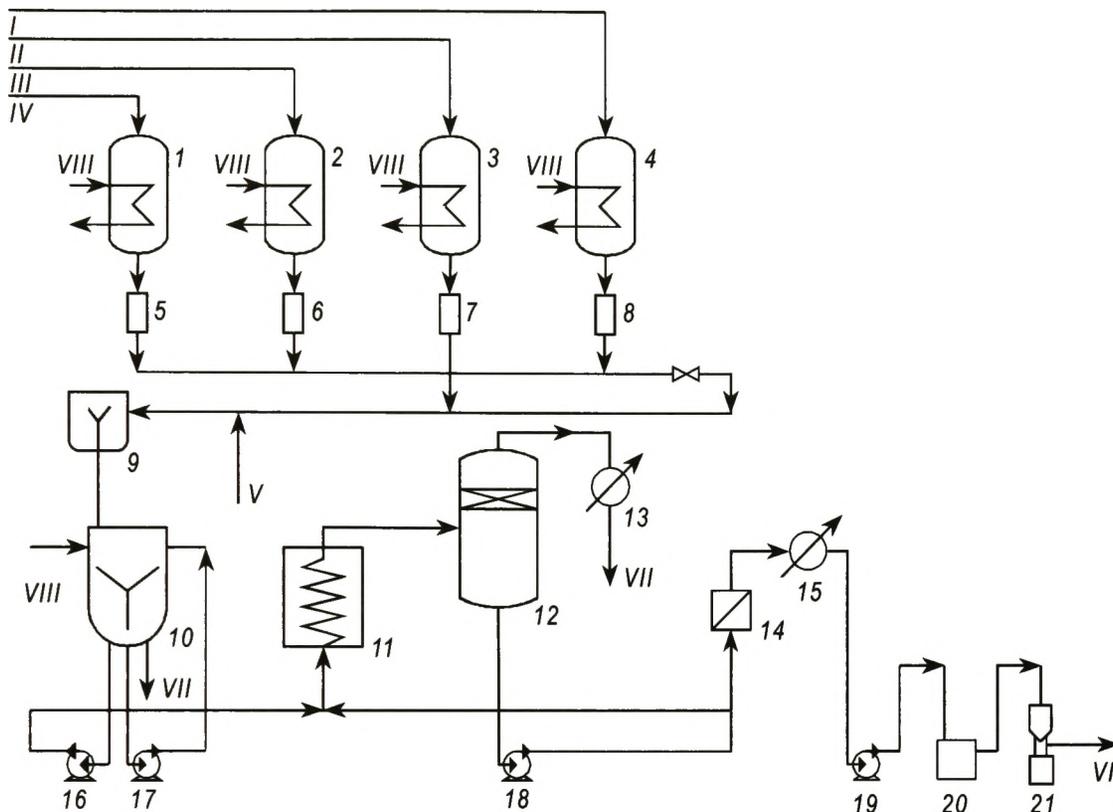


Рис. 4.2. Установка непрерывного производства мыльных смазок:

1–4 — сырьевые емкости; 5–8 — дозаторы; 9 — ультразвуковой смеситель; 10 — механический смеситель; 11 — термоблок; 12 — испаритель; 13 — конденсатор-холодильник; 14 — фильтр; 15 — кристаллизатор-холодильник; 16, 17 — циркуляционные насосы; 18 — насос для расплава смазки; 19 — насос для подачи смазки на отделочные операции; 20 — гомогенизатор-деаэрактор; 21 — расфасовочная машина; I — промежуточный растворитель; II — масло; III — раствор щелочи; IV — жирные кислоты; V — присадки; VI — готовая смазка; VII — конденсат; VIII — водяной пар

происходит нейтрализация 12-ОСК, далее смесь осушают в испарителе в течение 2-х ч. После обезвоживания смесь нагревают до 210 °С, выдерживают 30 мин для получения однородного расплава мыла;

3) термомеханическое диспергирование ведут при непрерывном перемешивании расплава мыла и подаче в реактор необходимого количества обезвоженного масла. При этом происходит понижение температуры до 180–185 °С и начинается формирование структуры смазки;

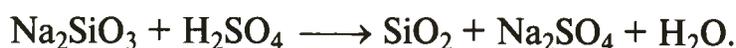
4) охлаждение смазки до 160 °С происходит в течение 2,5 ч, хладагент подают в рубашку реактора, затем вводят антиокислительную, противозносную и противозадирную присадки и охлаждают смазку до 50–60 °С. Далее смазку гомогенизируют, фильтруют и деаэрируют, а в заключение затаривают в расфасовочном отделении.

Приготовление комплексной кальциевой смазки типа Униол проводится по той же схеме, что и производство литиевой смазки, различаются сырьевые компоненты и температурные режимы.

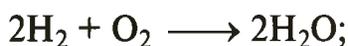
Процесс производства смазок на неорганических загустителях, например на модифицированном силикагеле, отличается от производства мыльных смазок типом загустителя и способом диспергирования его в масле.

Силикагель, используемый как загуститель смазок, по способу производства делится на осажденный и пирогенный (аэросил).

Осажденный силикагель получают взаимодействием силиката натрия с серной кислотой с последующей обработкой получаемого геля:



Аэросил (пирогенный силикагель) получают при парафазном гидролитическом разложении тетрахлорида кремния (при 1000–1400 °С), который вводят в зону горения водорода:



Для удаления хлороводорода, адсорбируемого на поверхности SiO_2 , аэросил обрабатывают горячим влажным воздухом.

Недостатком неорганических загустителей является их гидрофильность, т. е. отсутствие стойкости к воде, при попадании воды смазки разрушаются. Для получения водостойких смазок силикагель и бентонитовые глины подвергают модифицированию — гидрофобизации. Поверхность частиц силикагеля гидрофобизируют, обрабатывая его полисилоксанами, аминосоединениями или галогензамещенными органическими соединениями. Наиболее эффективна этерификация силикагеля высшими спиртами, например *n*-бутиловым, осуществляемая, как правило, под давлением до 1 МПа при 190–210 °С.

Процесс приготовления смазки заключается в механическом перемешивании и перетирании гидрофобизированного силикагеля и масла.

Технология получения углеводородных смазок намного проще, чем мыльных, и сводится в основном к сплавлению компонентов при перемешивании, выпарке воды и охлаждению готового расплава. Такие распространенные защитные смазки, как технический вазелин и пушечная смазка, готовят на высоковязких маслах. Этот процесс легко можно сделать непрерывным, так как рецептура и технология производства углеводородных смазок несложна.

Оборудование, используемое в процессах производства смазок, можно разделить на следующие основные группы:

- для подготовительных операций;
- для приготовления мыльной основы и испарения влаги;
- для термомеханического диспергирования загустителя;
- для охлаждения смазок;
- для отделочных операций.

В зависимости от типа смазки применяется различное оборудование.

Аппараты для подготовки сырья — промежуточные сборники, расплавители, дозирующие устройства, аппараты для обезвоживания сырья и приготовления растворов щелочей. Дозирование как твердых, так и жидких компонентов в большинстве случаев осуществляется весовым методом (иногда используется и объемное дозирование). Омыление жиров

и диспергирование образующегося мыла в масле проводят в варочных аппаратах-реакторах (котлах).

Варочный аппарат открытого типа (рис. 4.3) представляет собой цилиндрическую металлическую емкость 1 (объемом до 10 м³) с перемешивающим устройством и обогревом. Аппарат оснащен мешалками 2 и 3, приводимыми во вращение электромоторами, смонтированными на верхней крышке.

Автоклавы (контакторы) представляют собой герметичные варочные аппараты вместимостью до 5 м³, работающие под давлением до 1 МПа, снабженные системой обогрева 4 и системой перемешивания 5 (рис. 4.4). Время приготовления гидратированных кальциевых смазок с применением автоклава не превышает 2 ч, натриевых — 3 ч, вместо десятков часов при использовании открытых варочных аппаратов.

Для ускорения процессов омыления жиров и диспергирования загустителя в жидкой основе применяют пропеллерные, планетарные, винтовые и другие мешалки.

При получении в реакторе только мыльной основы используют аппараты с высокоскоростными мешалками (турбинными, пропеллерными и т. п.).

При совмещении в реакторе нескольких стадий (омыления, обезвоживания, образования расплава) вязкость системы резко возрастает, и в этом случае используют скребково-лопастные мешалки с регулируемой частотой вращения. Термическое диспергирование мыльного загустителя в дисперсионной среде можно осуществлять в теплообменнике типа «труба в трубе», снабженном скребковым устройством, а также в трубчатом змеевиковом реакторе.

Охлаждение расплава в зависимости от типа и требуемого качества мыльной смазки проводят медленно, постепенно понижая температуру или быстро, с резким температурным перепадом. До недавнего времени смазки охлаждали непосредственно в варочных котлах или сливали расплав в емкости, где и завершался процесс охлаждения. В настоящее время широко применяют

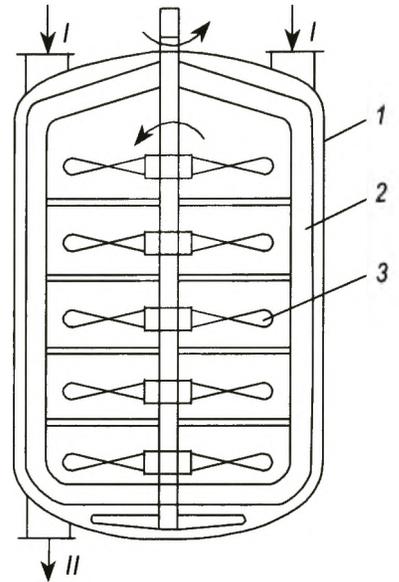


Рис. 4.3. Схема варочного аппарата открытого типа для приготовления мыльных смазок:

1 — емкость, 2 — рамная мешалка, 3 — пропеллерная мешалка; I — ввод сырья; II — вывод расплава смазки

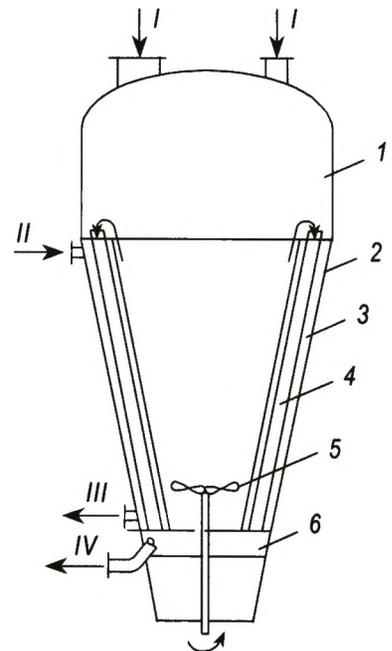


Рис. 4.4. Схема автоклава для приготовления мыльных смазок:

1 — крышка, 2 — корпус, 3 — рубашка, 4 — трубка для нагрева суспензии теплоносителем, 5 — турбинная мешалка, 6 — приемная камера для мыльной пульпы; I — ввод сырья; II — ввод теплоносителя; III — вывод теплоносителя; IV — вывод продукта

холодильные аппараты, в которых достигается высокая скорость охлаждения смазки. По конструкции этот теплообменный аппарат подобен кристаллизаторам, применяемым в процессах депарафинизации масел. В аппарате соблюден принцип противотока, и при температуре воды 18–20 °С смазка охлаждается от 150 до 60 °С за 2–3 мин.

Для быстрого охлаждения смазок в тонком слое применяются противни или холодильные барабаны. Горячая смазка из варочного аппарата подается в лоток холодильного барабана, откуда она захватывается поверхностью вращающегося барабана, внутри которого постоянно циркулирует холодная вода. Толщина слоя регулируется частотой вращения барабана и зависит от температуры расплава смазки в лотке. С барабана охлажденная смазка снимается ножом и поступает в бункер, откуда забирается шнеком и направляется на дальнейшие операции.

Для гомогенизации смазок используют различные аппараты, в частности, трехвалковые перетирочные машины (с валками диаметром до 400 мм). Гомогенизация происходит при продавливании смазки через зазор (100–200 мкм) между вращающимися валками. Существует несколько конструкций валковых гомогенизаторов, общий принцип работы которых одинаков, однако они имеют малую производительность и эффективность. Гомогенизацию проводят и в коллоидных мельницах. В них смазка перетирается в зазоре между коническим ротором и статором. Ширина зазора в коллоидной мельнице составляет 10–50 мкм. Частота вращения ротора до 4 тыс. мин⁻¹; производительность в зависимости от ширины зазора и состава смазки составляет 1–3 т/ч. Наряду с широко распространенными перетирочными машинами и коллоидными мельницами используют клапанные гомогенизаторы, в которых смазки продавливаются через узкие зазоры и щели под давлением до 50 МПа при высокой скорости сдвига (до $5 \cdot 10^5$ с⁻¹).

Большое значение в связи с широким распространением процесса гомогенизации приобретает деаэрирование — удаление из смазок пузырьков воздуха. Оно основано на удалении воздуха из тонких пленок в вакуумной камере. Ширина щели, через которую смазка продавливается в вакуумную камеру, регулируется в зависимости от вязкости смазки. Полное удаление воздуха из смазки достигается при вакууме 90–93 кПа. Интенсивность процесса увеличивается с повышением удельной поверхности и глубины вакуума. Процесс деаэрации может быть совмещен с гомогенизацией. Используют также охлаждение обводненного мыльно-масляного расплава с одновременной гомогенизацией смазки, основанное на распылении смеси под давлением 30–50 МПа через узкое сопло в вакуумную камеру. При этом одновременно происходят охлаждение, обезвоживание, гомогенизация и деаэрация смазки.

Производство углеводородных смазок и его технологическое оформление намного проще, чем смазок других типов, поскольку не требуется специальных дозирующих устройств, перемешивающих механизмов и т. п. Оно сводится к расплавлению церезина или петролатума в масле и охлаждению полученного раствора. Углеводородные смазки готовят, как правило, в двух идентичных аппаратах. В первом расплавляют (или подают в расплавленном виде) и обезвоживают твердые углеводороды,

во втором — их смешивают с маслом. Температура варки смазок зависит от температуры плавления используемого твердого углеводорода и не превышает 120 °С. Раствор можно охлаждать в варочном аппарате (при подаче в змеевик воды вместо водяного пара), в таре или в тонком слое на охлаждаемом барабане.

Производство мыльных смазок отличается значительным разнообразием технологических схем. Одну и ту же смазку можно готовить несколькими способами, используя готовые мыла или готовя их в процессе производства смазок.

4.2. Производство смазочно-охлаждающих технических средств (СОТС)

Технология приготовления СОТС из компонентов достаточно простая. Установки периодического действия используются при производстве СОТС в небольших объемах, непрерывного действия — при крупнотоннажном производстве. Иногда используются полунепрерывные технологические схемы.

Производство СОТС включает следующие основные стадии:
подготовку сырья и получение полупродуктов;
получение концентрата СОТС (компаундирование компонентов);
фильтрацию, затаривание и паспортизацию.

Масляные СОТС, как и товарные смазочные масла, получают путем смешения присадок с базовым маслом при заданной температуре, обеспечивающей их полное растворение. Процесс происходит в реакторах-смесителях, оборудованных механическими мешалками, системами нагрева и охлаждения. Для подачи масла и жидких присадок в дозирующие емкости, обеспечения смеси присадок с маслом, откачивания готовой продукции в емкости для хранения и железнодорожные цистерны используют центробежные насосы, а для перекачивания высоковязких компонентов — ротационно-зубчатые и винтовые насосы.

Масляные растворы труднорастворимых или сыпучих присадок, продукты омыления растительных масел или жирных кислот, продукты конденсации и сульфидирования готовят отдельно в реакторе-смесителе, оборудованном мешалкой, при заданной температуре до полного растворения всех присадок в масле. Полученные продукты с другими присадками, добавленными в требуемом количестве, в соответствии с технологией подают в другой реактор-смеситель на смешение, где также перемешивают при требуемой температуре до полного растворения присадок. Затем отбирают СОТС, фильтруют и перекачивают в емкость готовой продукции.

Водосмешиваемые СОТС готовят смешением смазочных материалов и различных органических и неорганических веществ (гидроксиды калия и натрия, сульфонаты и нитрит натрия, полигликоли и др.). Базовыми продуктами для приготовления водосмешиваемых СОТС являются эмульгирующие составы — эмульсолы, которые представляют собой сложные коллоидные системы на основе нефтяных масел (75–85 %) с добавкой эмульгаторов, присадок и других компонентов.

Для приготовления эмульсолов смешивают в одну стадию минеральное масло, эмульгаторы, ингибиторы коррозии и присадки при температуре 60–85 °С. Эмульсолы сложного состава получают в две стадии:

1) приготовление базового многофункционального компонента при температуре 100–150 °С;

2) компаундирование базового компонента с минеральным маслом и другими компонентами СОТС при заданной температуре.

В качестве эмульгаторов используют различные ПАВ (натриевые и калиевые мыла жирных кислот, сульфонаты и др.), эффективно понижающие поверхностное натяжение на границе раздела «вода–масло» и тем самым способствующие эмульгированию, а также предотвращению слипания капелек эмульсии. Как правило, эмульсолы уже на месте потребления разводят водой для получения товарных СОТС (2–10 % активного вещества). В качестве минеральных масел обычно применяют высокоочищенные нефтяные или парафиновые масла вязкостью не более 40–45 мм²/с при 50 °С (можно применять и маловязкие экстракты селективной очистки).

Водосмешиваемые СОТС имеют преимущества по сравнению с масляными — более высокую охлаждающую способность, меньшую пожароопасность, невысокую стоимость. Их недостатки — повышенная поражаемость микроорганизмами, пенообразование. Основное достоинство масляных СОТС — хорошие смазывающие свойства.

Приготовление синтетических СОТС происходит путем смешения базовой полигликолевой или полимерной основы с водой, ингибиторами коррозии, различными присадками, ПАВ и электролитами. Производство полупродуктов (например, мыл и эфиров) может осуществляться на том же предприятии, где они используются для приготовления СОТС.

Приготовление полусинтетических СОТС обычно включает стадии получения водо- и маслорастворимой части СОТС и их смешение.

Глава 5

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ УТИЛИЗАЦИЯ

5.1. Экологическая безопасность производства и применения смазочных материалов

В решении экологических проблем применения смазочных материалов существуют два направления. Первое — разработка новых, экологически безопасных продуктов; второе — утилизация и регенерация отработанных смазочных материалов.

Важнейшими свойствами смазочных материалов, определяющими их потенциальную опасность, являются токсичность, канцерогенность, биоразлагаемость, а также взрывопожароопасность.

Токсичность смазочных материалов повышается с ростом их молекулярной массы, кислотного числа, с увеличением в их составе доли аренов, смол и соединений серы. Соединения с разветвленной боковой цепью менее токсичны, чем нормального строения. Циклические соединения обычно токсичнее алифатических, ненасыщенные более токсичны, чем насыщенные. Опасность увеличивается с ростом растворимости масляных компонентов в жидкостях (прежде всего, в воде и животных жирах), что повышает возможность их проникания в экосистемы и живые организмы.

Смазочные материалы, кроме обычной токсичности, обладают *фитотоксичностью* — способностью к ожиганию растений, зависящей от химического состава и физико-химических свойств масел. Наиболее фитотоксичными компонентами являются непредельные и ароматические углеводороды, которые при окислении кислородом воздуха образуют кислоты, обладающие фитоцидным действием.

Наиболее безопасными в токсикологическом отношении из числа нефтяных являются масла, состоящие в основном из алканоциклоалканов.

Ряд соединений, входящих в состав смазочных материалов, обладает *канцерогенностью*. Наиболее сильными канцерогенами в нефтяных маслах являются арены (ПДК 0,01–100 мг/м), олефины (1–10 мг/м), а также соединения серы (0,8–50 мг/м), азота (0,01–2 мг/м) и кислорода (0,1–50 мг/м). Особую опасность представляют биологически активные полициклические арены (ПЦА) — соединения с конденсированными

бензольными кольцами. ПЦА различаются по числу и расположению таких колец и алкильных заместителей, также могут содержать гетероатомные функциональные группы (кислород-, азот- и серосодержащие). К наиболее канцерогенным относят высшие ПЦА с числом колец от 4 до 7

Показателем канцерогенности в большинстве стран служит содержание в масле бенз- α -пирена (БАП), токсическое действие которого примерно в 10000 раз выше, чем оксидов азота. При длительном воздействии на кожу нефтяные масла способны вызывать дерматиты и в некоторых случаях — раковые заболевания.

В целом, товарные базовые масла отличает малая токсичность при непосредственном контакте с объектами окружающей среды. В процессе эксплуатации техники канцерогенность нефтяных масел может повышаться: увеличивается концентрация ПЦА (бензантрацена, бензфлуорантена, бенз- α -пирена и др.)

Масла могут проникать в организм даже через неповрежденную кожу, растворяясь в жирах и жироподобных веществах, покрывающих кожу (особенно легко под давлением при повышенных температурах). На слизистые оболочки органов дыхания и глаз масла оказывают раздражающее действие как в жидком, так и в парообразном состоянии.

Совершенствование конструкции двигателя и увеличение сроков службы моторных масел ведут к росту нагрузок на последние, что негативно отражается на составе отработавших газов. Предпочтительно применение высокоиндексных базовых масел, синтетических масел полиолефинового типа и сложных эфиров, вязкостных присадок с малой степенью деструкции в процессе эксплуатации, нетоксичных присадок, продукты сгорания которых нейтральны по отношению к окружающей среде и не отравляют каталитические нейтрализаторы отработавших газов.

При хранении и эксплуатации техники во влажной атмосфере химический состав масла и свойства ухудшаются в результате поражения масла микроорганизмами. Избыток влаги активизирует питательную среду для развития грибков и бактерий. Для работы в такой атмосфере требуется повышенная *биостойкость смазочных материалов*, достигаемая применением биоцидных присадок.

При попадании смазочных материалов в окружающую природную среду необходима их высокая *биоразлагаемость*, обеспечивающая быстрое самоочищение экосистем от загрязнений. Это требование относится в первую очередь к смазочным материалам, используемым в экологически уязвимых областях хозяйства — лесной промышленности, сельском хозяйстве, стройиндустрии, медицине. В соответствии с современными международными нормами биоразлагаемость смазочных материалов должна быть не ниже 70 % за 21 сут.

Внедрение гидрогенизационных процессов при производстве масел привело к отказу от использования в больших количествах селективной очистки токсичными растворителями и позволило получать масла более высокого уровня качества не только с технических, но и с экологических позиций.

Если рассматривать процессы селективной очистки, то токсичный фенол существенно ухудшает экологию применяемой технологии.

Альтернативой здесь может быть использование более эффективных и безопасных веществ (фурфурола, N-метилпирролидона). Использование N-метилпирролидона взамен фенола позволяет кроме повышения экологической безопасности процесса либо увеличить выход рафината, либо повысить его индекс вязкости на 2–4 пункта. Удельные энергозатраты на единицу продукции при этом снижаются примерно на 10–15 %.

Масла гидрокрекинга нетоксичны; практическое отсутствие в них аренов говорит о весьма низкой канцерогенности и незначительной вероятности ее роста в результате образования и накопления ПЦА в процессе эксплуатации; отсутствие аренов и преобладание изопарафинов обеспечивает достаточно высокую экологическую безопасность.

Таким образом, можно заключить, что переход к гидрогенизационным процессам при производстве масел привел к значительному улучшению экологической обстановки на производстве и при использовании масел.

5.2. Утилизация отработанных смазочных материалов

Товарные смазочные материалы могут рассматриваться как неотъемлемая часть техники и как конструкционные материалы. По окончании срока службы возникают значительные объемы отработанных смазочных материалов (ОСМ), которые в настоящее время являются одним из основных видов техногенных отходов, весьма негативно влияющих на окружающую среду — атмосферу, почву и воду. Загрязнение водных бассейнов отработанными нефтяными маслами составляет 20 % от общего объема техногенных загрязнений и 60 % от загрязнений нефтепродуктами.

Около 50 % смазочных материалов безвозвратно теряется в процессе эксплуатации техники: сгорает в двигателях, испаряется, проливается, смывается и т. п. Остальные 50 % претерпевают сильные изменения под воздействием условий эксплуатации и подлежат удалению из техники.

На рис. 5.1 представлена схема старения моторного масла. Отметим, что моторное масло в ходе эксплуатации окисляется, загрязняется продуктами сгорания топлива и посторонними примесями, а также продуктами разложения присадок.

Еще одна проблема, с которой приходится сталкиваться в отработанных маслах, — это *канцерогенность*. Рост канцерогенности отработанных моторных масел происходит вследствие накопления в них биологически активных полициклических аренов (ПЦА) — продуктов термического разложения (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Канцерогенность компонентов отработанных моторных масел

Компоненты масла, влияющие на канцерогенность масла	Содержание в масле, % (мас.)	Доля от общей канцерогенности, % (мас.)
ПЦА, более 3 колец	≈ 1,0	18,0
Бенз-α-пирен	≈ 1,0	70,0
ПЦА, 2 и 3 кольца	≈ 7,0	10,0
Прочие	≈ 92,0	2,0



Рис. 5.1. Схема старения моторного масла

Много ПЦА накапливается при увеличении длительности использования масла в отработанных индустриальных маслах.

Существенную опасность в отработанных смазочных материалах представляют органические производные галогенов, по токсическому воздействию на окружающую среду уступающие только тяжелым металлам. Наиболее распространены соединения хлора, содержание которого в различных соединениях может составлять 3000–6500 ppm от массы отработанного смазочного материала. В отличие от ПЦА, изначально присутствующих в нефти и ее фракциях, почти все высокотоксичные галогенсодержащие соединения представляют собой продукты, синтезированные в процессе работы смазочного материала.

Совместное воздействие ПЦА и органических соединений хлора (в основном полихлордифенилов) усиливает негативный эффект, поскольку первые существенно замедляют выведение вторых из организмов.

При термическом разложении или низкотемпературном сжигании отработанных смазочных материалов, содержащих полихлордифенилы (около 200 изомеров), образуются еще более токсичные полихлордифенилдиоксины (75 изомеров) и полихлордифенилдибензофураны (135 изомеров).

Несмотря на то что ОСМ представляют существенную экологическую опасность, они являются ценным вторичным сырьем и подлежат сбору и утилизации, которые очень сложны организационно и до настоящего времени остаются серьезной проблемой. Это объясняется рядом причин.

Во-первых, ОСМ представляют собой очень неоднородные сложные многокомпонентные смеси, поскольку содержат базовые масла

и продукты их окисления, присадки и продукты их разложения, воду, продукты изнашивания узлов трения техники, загрязнения различного происхождения, продукты коррозии и т. п. Состав ОСМ определяет степень их опасности для окружающей среды и человека, а также способы их утилизации.

Во-вторых, в России не существует единой централизованной системы сбора, регенерации или утилизации отработанных смазочных материалов, организационно и законодательно оформленной и предъявляющей к получаемым продуктам унифицированные требования.

В-третьих, не существует достаточно объективных и общепринятых критериев «отработанности» смазочных материалов. Увеличение сроков службы смазочных материалов, выгодное с экономической точки зрения, в большинстве случаев ведет к накоплению в них экологически опасных продуктов, осложняющих процессы утилизации.

При этом можно отметить, что отработанные нефтяные масла обладают такими определенными свойствами, как биоразлагаемость (разложение под действием микроорганизмов), биоаккумуляция (накопление в тканях живых организмов), токсичность, фитотоксичность (отрицательное воздействие на растения), канцерогенность (способность вызывать раковые заболевания), мутагенность (способность негативного влияния на механизм наследственности), тератогенность (способность вызывать врожденные уродства живых организмов), испаряемость, пожаро- и взрывобезопасность, которые надо учитывать при сборе и утилизации ОСМ.

Старение синтетических масел различного состава изучено значительно меньше, чем нефтяных. Высокий уровень токсичности изначально имеют органические фосфаты, широко используемые в авиационных гидросистемах, а также в различных турбинах и центробежных компрессорах вследствие их высокой огнестойкости. Чрезвычайно опасны отработанные электроизоляционные масла и теплоносители на базе полихлордифенилов (соволы).

Широко применяемые в настоящее время поли-альфа-олефиновые масла отличаются хорошими экологическими свойствами, прежде всего благодаря отсутствию в их составе аренов.

Применение растительных и животных жиров наиболее благоприятно с экологической точки зрения, поскольку их захоронение не приводит к загрязнению окружающей среды.

Для отработанных пластичных смазок (ОПС) характерным является загрязнение их посторонними примесями во время эксплуатации, снижение коллоидной стабильности, ведущее к выделению масла из структуры смазки, накопление продуктов окисления и деструкция присадок.

Отработанные СОТС. В процессе эксплуатации в СОТС накапливаются продукты старения и посторонние примеси. К токсичным загрязнениям относят мелкую металлическую стружку, попадающую в СОТС в процессах металлообработки, различные растворители. Использование в СОТС присадок аминного типа и нитратов может вести к образованию канцерогенных нитрозаминов.

Существенную экологическую опасность представляет биоразложение водосмешиваемых СОТС в процессе эксплуатации и их загрязнение

продуктами жизнедеятельности бактерий; это ведет к резкому ухудшению эксплуатационных свойств, возникновению неприятных запахов и повышению экологической опасности, поскольку метаболиты, как правило, токсичны. Эта проблема особенно остра в районах с жарким и тропическим климатом.

Экологически безопасное и экономически приемлемое использование отработанных смазочных материалов предполагает их переработку с получением товарных продуктов самого различного назначения: масел, топлив, пластичных смазок, СОТС, консервационных материалов.

Ресурсы отработанных нефтяных масел оценивают примерно в 48–50 % от потребления свежих продуктов (около 30 % всех нефтяных отходов). Для отдельных видов смазочных материалов величины ресурсов сбора сильно различаются. Так, для моторных масел они могут составлять 20–40 %, а для трансформаторных — 80–90 %.

Мировой сбор отработанных нефтяных масел составляет около 15 млн т/год, при этом подавляющее количество (70–90 %) используется в качестве топлива. До сих пор в большинстве стран отсутствуют централизованный сбор и утилизация в государственных масштабах. В Европе перечисленные показатели значительно выше: сбор составляет до 60 %, из этого количества в качестве топлива применяют около 60 %.

Методы утилизации отработанных смазочных материалов подразделяются на три вида.

1. Восстановление первоначальных свойств смазочного материала (очистка, регенерация, вторичная переработка).

2. Использование в качестве котельных топлив или их компонентов (после очистки или вторичной переработки).

3. Прочие варианты утилизации.

Очистка работающего смазочного материала — это непрерывный или периодический процесс, осуществляемый в действующем оборудовании — отстойниках, фильтрах, центрифугах или адсорберах. Подобные меры позволяют увеличивать срок службы смазочных материалов. Очистка без слива из оборудования возможна только в циркуляционных системах смазки.

Регенерация подразумевает восстановление качества смазочного материала до уровня исходного (в силу разных причин это редко удается). Для регенерации применяют разнообразные физические и физико-химические процессы — коагуляцию, серно-кислотную и адсорбционную очистку.

Вторичная переработка осуществима только на крупном специализированном предприятии и предполагает применение комплекса процессов — подготовку сырья, вакуумную перегонку, экстракцию, гидроочистку, адсорбционную очистку. Основной сложностью организации вторичной переработки является сбор сырья. Общая доля базовых масел, получаемых вторичной переработкой, не превышает 5 %.

Среди промышленных процессов вторичной переработки смазочных материалов особое место занимает серно-кислотная очистка. Однако при этом методе образуется значительное количество кислых гудронов, в свою очередь являющихся экологически опасными отходами.

Для экстракционной очистки используют пропан, что требует специального оборудования с высоким давлением. Экстракционная очистка пропаном не всегда эффективна, поскольку очень чувствительна к химическому составу отработанных масел.

Адсорбционные методы очистки (контактным или перколяционным способом) в качестве основной стадии процесса регенерации отходят на второй план, поскольку их применение приводит к образованию большого количества отработанных сорбентов.

Особенно эффективно для регенерации сочетание вакуумной дистилляции с гидроочисткой, что позволяет получать масла достаточно высокого качества.

Существует ряд технологий, где отработанные масла применяются не по прямому назначению.

1. Закачка отработанных нефтяных масел в сырую нефть в малых концентрациях с последующей обычной переработкой. Возможен ввод отработанных масел в мазут перед вакуумной дистилляцией.

2. Обработка сыпучих грузов (руды, угля) для предотвращения смерзания и облегчения разгрузки при низких температурах.

3. Использование в качестве компонентов консервационных материалов.

4. Приготовление пластичных смазок и СОТС.

5. Использование в качестве компонентов буровых растворов.

Выбор технологии регенерации в значительной степени зависит от качества собранного сырья, а оно, в свою очередь, от правильной организации сбора отработанных смазочных материалов. Экономические и законодательные основы процессов сбора отработанных смазочных материалов до настоящего времени в полной мере в Российской Федерации не проработаны и ждут своего решения.

Очистка и регенерация отработанных синтетических масел имеет чрезвычайно важное значение, что обусловлено высокой стоимостью и в ряде случаев экологической опасностью таких продуктов (полихлордифенилы, сложные эфиры фосфорной кислоты, алкилбензолы). Важно и то обстоятельство, что часть отработанных синтетических масел попадает в смеси при сборе для вторичной переработки и может негативно влиять на эффективность используемых процессов. Моторные масла для бензиновых и дизельных двигателей в будущем могут содержать до 30 % высокоиндексных продуктов гидрокаталитических процессов и ПАОМ, 3–8 % синтетических сложных эфиров и 10–20 % присадок (моюще-диспергирующих, противозадирных, ингибиторов коррозии, вязкостных и др.).

Наиболее целесообразным и выгодным способом утилизации отработанных синтетических масел является регенерация, поскольку смешение масел различного происхождения в большинстве случаев нецелесообразно. Химический состав свежих и отработанных синтетических масел существенно влияет и на методы их регенерации.

Использование отработанных синтетических масел возможно и в качестве топлив, имеющих, однако, более низкую теплоту сгорания по сравнению с нефтяными маслами. В отличие от сложноэфирных масел, смешивающихся с нефтяными, полиалкиленгликоли образуют

с последними двухфазную систему, создающую трудности при прокачке и впрыске такого топлива.

Утилизация отработанных пластичных смазок весьма специфична. Техническое осуществление сбора отработанных продуктов здесь весьма затруднено. Однако в случае крупных потребителей смазок (железные дороги, централизованные системы смазки металлургического производства) сбор отработанных продуктов может составить до 80 % от объема потребления свежих.

Способы переработки отработанных пластичных смазок основаны на разрушении их структуры с выделением компонентов (масло, загуститель) и их последующим повторным использованием. Структуру разрушают разными способами в зависимости от химической природы загустителя. Отработанные литиевые смазки можно разрушать в автоклаве при температуре 100 °С и перемешивании в присутствии воды и специальных химических веществ, способствующих разрушению смазки. Возможно экстрагирование масла из сырья с помощью комбинированного растворителя.

Технология переработки отработанных натриевых и натриево-кальциевых смазок заключается в обработке их водой [10–15 % (мас.)] при перемешивании и 75–80 °С с последующим разделением смеси путем отстоя на нефтяное масло и мыло-масляную эмульсию.

Высокий уровень защитных свойств позволяет вводить отработанные пластичные смазки как таковые в состав антикоррозионных покрытий вместо используемых в таких композициях мыл (НГМ–МЛ и др.). Для предотвращения слипания и смерзания влажных горных пород в процессе транспортировки и разгрузки возможно применение так называемых профилактических смазок, компонентами которых являются легкие газойли [фр. (180–350 °С)] деструктивных процессов нефтепереработки и обладающие высокой поверхностной активностью крекинг-остатки дистиллятного или остаточного происхождения. Высокое содержание ПАВ в отработанных пластичных смазках (мыла, продукты окисления, присадки) позволяет использовать последние в качестве эффективных добавок к указанным продуктам.

На базе отработанных пластичных смазок возможно приготовление топлива: сырье нагревают до температуры разжижения и при перемешивании вводят нефтяную фракцию (керосин, газойль).

Для отработанных СОТС наиболее рационально проводить сбор и утилизацию непосредственно на местах потребления. Это связано с необходимостью разрушения и обезвреживания больших объемов эмульсионных отходов, а также с необходимостью параллельного осуществления очистки выделяемой из отходов воды.

Для механической очистки СОТС в процессе эксплуатации, а также для регенерации со сливом из оборудования применяют гравитационные баки-отстойники, магнитные сепараторы и коагуляторы, гидроциклоны, фильтры, флотаторы и пеноотделители. Известны более сложные схемы очистки и регенерации СОТС с использованием коагулянтов и реагентов для осаждения примесей и последующим вводом необходимых добавок.

При рациональном использовании СОТС они могут вообще не подлежать утилизации как полностью отработанные. Этот путь предполагает периодическое удаление загрязнений и добавку свежего продукта.

Утилизация отработанных водосмешиваемых СОТС предполагает их разложение на водную и масляную фазы с последующей очисткой масла и воды. Продукты очистки в случае отдельного сбора отработанных СОТС можно затем вновь использовать для приготовления водного или масляного смазочного материала; масло можно использовать в качестве топлива.

Выделенная водная фаза подвергается биологической очистке.

Для разложения отработанных СОТС используют следующие методы: отстаивание, сепарацию; обработку перегретой водой; обработку химическими реагентами (электролиты, ПАВ); обратный осмос; ультрафильтрацию; тонкопленочное испарение; электрохимические методы; комбинированные методы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти: Учебное пособие. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.

Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.

Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Шабалина Т. Н., Багдасаров Л. Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. — М.: Нефть и газ, 2000. — 424 с.

Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Облащикова И. Р. Экологические аспекты химмотологии смазочных материалов. — М.: Нефть и газ, 2001. — 197 с.

Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 4 частях. Часть I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. — М.: КолосС, 2012. — 451 с.

Капустин В. М., Глаголева О. Ф. Технология переработки нефти. В 2 частях. Часть I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. — М.: КолосС, 2005. — 399 с.

Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 2 частях. Часть II. Деструктивные процессы: Учебное пособие. — М.: КолосС, 2007. — 334 с.

Капустин В. М., Рудин М. Г. Химия и технология переработки нефти: Учебное пособие. — М.: Химия, 2013. — 495 с.

Караулов А. К., Худолий Н. Н. Автомобильные масла. Моторные и трансмиссионные: Справочник. — Киев: Радуга, 2000. — 436 с.

Костюк В. И. Утилизация и регенерация отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. — 75 с.

Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей. — М.: Химия—КолосС, 2004. — 455 с.

Нигматуллин Р. Г., Меджибовский А. С. Селективные растворители в производстве нефтяных масел. — М.: Химия, 2001. — 286 с.

Покровская С. В. Технология переработки нефти. Производство нефтяных масел: Учебно-методический комплекс. — Новополюк: ПГУ, 2008. — 320 с.

Рахманкулов Д. Л., Долматов Л. В., Ольков П. Л., Аглиуллин А. Х. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 3. Моторные масла. — М.: Химия, 2004. — 389 с.

Рахманкулов Д. Л., Долматов Л. В., Ольков П. Л., Аглиуллин А. Х. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 1. Общие сведения о нефти и нефтепродуктах. — М.: Химия, 2003. — 160 с.

Сpirкин В. Г., Фукс И. Г. Химия смазочных масел (состав, получение и применение): Учебное пособие. — М.: Нефть и газ, 2003. — 328 с.

Самедова Ф. И. Применение гидрогенизационных процессов в производстве масел. — Баку: «Элм», 2008. — 256 с.

Сафонов А. С., Ушаков А. И., Гришин Н. Н. Химмотология горючесмазочных материалов. — СПб.: НПИКЦ, 2007. — 488 с.

Сафонов А. С., Ушаков А. И., Золотов В. А., Братчиков К. Д. Моторные масла для автотракторных двигателей. — СПб, НПИКЦ, 2004. — 200 с.

Фукс И. Г., Спиркин В. Г., Шабалина Т. Н. Основы химмотологии. — М.: Нефть и газ, 2004. — 389 с.

Фукс Г. И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. — М.: Техника, 2001. — 96 с.

Цветков О. Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. — М.: Техника, 2006. — 190 с.

Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. 6-е изд. — М.: Химия, 1978. — 424 с.

Шабалина Т. Н., Каминский С. Э. Гидрокаталитические процессы в производстве масел: Учебное пособие. — Самара: СГТУ, 2003. — 56 с.

Шибряев С. Б. Литиевые смазки на смешанной основе. — М.: Нефть и газ, 2005. — 304 с.

Школьников В. М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. — 2-е изд. Перераб. и доп. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.

Школьников В. М. Горючие, смазочные материалы: Энциклопедический словарь-справочник. — М.: Техинформ, 2007. — 736 с.

Учебное издание

Капустин Владимир Михайлович

Тонконогов Борис Петрович

Фукс Игорь Григорьевич

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Часть третья

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие для вузов

Корректор *Ф. И. Ларинбаева*

Компьютерная верстка *Т. П. Плитко*

Оригинал-макет подготовлен

в ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография»».

450075, г. Уфа, пр. Октября, 129/3. Тел.: (347) 292-13-12.

E-mail: monografiya@list.ru

Подписано в печать 12 марта 2014 г. Формат 70 × 100¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 26,44. Тираж 2000 экз. Заказ 3822.

АНО «Издательство "Химия"».

E-mail: ano_chemy@rambler.ru