

© С.В.Бойченко

докт. тех. наук

О.О.Бабатунде

Національний авіаційний університет

П.І.Топільницький

канд. тех. наук

В.В.Романчук

канд. тех. наук

Національний університет

«Львівська політехніка»

Л.М.Черняк

канд. тех. наук

Національний авіаційний університет

Очистка оливних дистилатів з нігерійських нафт n-метилпролідоном та одержання базових олив

UA У статті наведені результати аналізу трьох оливних дистилатів із суміші нігерійських нафт. Досліджено можливість одержання базових олив з оливних дистилатів шляхом селективного очищення N-метилпіролідоном, депарафінізації метилетилкетоном і толуолом, адсорбційного доочищення. Показано, що з оливних дистилатів можна одержати базові оливи з індексом в'язкості 90-100.
Ключові слова: олив дистилати, базові оливи, нігерійські нафти

RU В статті приведены результаты анализа трёх масляных дистиллятов из смеси нигерийских нефтей. Исследована возможность получения базовых масел из масляных дистиллятов путем селективной очистки N-метилпиролидоном, депарафинизации метилэтилкетонем и толуолом, адсорбционной доочистки. Показано, что из масляных дистиллятов можно получить базовые масла с индексом вязкости 90-100.
Ключевые слова: масляные дистилляты, базовые масла, нигерийские нефти

EN The results of analysis of three oil distillates from mixture of Nigerian oils articles are represented in article. The ability of based oil production from residuals distillates through cleaning with n-methylprolidone, deparaffinization with methyl ethyl ketone and with toluene and adsorption clean up are measured. The possibility of based oil with index of viscosity 90-100 production from heave distillates is shown.
Key words: oil distillates, based oil, Nigerian oils

У статті наведено результати аналізу трьох оливних дистилатів із суміші нігерійських нафт. Досліджено можливість одержання базових олив з оливних дистилатів шляхом селективного очищення N-метилпіролідоном, депарафінізації метилетилкетоном і толуолом, адсорбційного доочищення. Показано, що з оливних дистилатів можна одержати базові оливи з індексом в'язкості 90-100.

Велика частина нафтових запасів Нігерії сконцентрована навколо дельти річки Нігер, що охоплює шість штатів (Байелса, Дельта, Ріверс і частково Аква-Ібом, Крос-Рівер, Едо) із загальною чисельністю населення до 10 млн осіб. Місцева нафта класифікована головним чином як light i sweet, оскільки практично не містить сірки. Нігерія – найбільший виробник sweet oil в ОПЕК.

У 2010 р. країна забезпечувала приблизно 10% американського імпорту нафти – п'яте місце серед постачальників палива у США. Але внаслідок переорієнтації американського ринку на сланцеві родовища у липні 2014 р. Нігерія практично вийшла з американського ринку. Тепер її найбільший споживач Індія. Серед імпортерів також Бразилія, Іспанія, Франція, Китай і Нідерланди.

За даними міністерства нафтових ресурсів Нігерії, у країні нараховується 159 нафтових родовищ. З 1971 р. Нігерія є членом ОПЕК. У 2007 р. вона займала 8-е місце з експорту нафти у світі. У 2013 р. видобуток нафти склав 111,3 млн т (2,322 млн барелів на день). Доведені запаси, за різними даними, оцінюються від 25 млрд до 36 млрд барелів.

Нігерія продає нафту-сирець і не достатньо займається виробництвом нафтопродуктів. Експорт сирової нафти забезпечує 70% загального доходу країни. У країні існує всього чотири заводи з переробки нафти, але навіть працюючи на повну потужність, вони зможуть задовольнити всього чверть паливного попиту Нігерії. Від нестачі палива страждає авіація і наземний транспорт. Окрім того, в Нігерії немає виробництва оливних дистилатів, які є цінною сировиною для виробництва моторних олив. Тому важливим і актуальним є встановлення можливості одержання товарних олив із дистилатів вакуумної перегонки мазуту нігерійських нафт.

Факторами, які визначають відбір оливи заданої якості, є як її вміст в сировині, що надходить на розділення в вакуумну колону [1-2], так і процеси, які дозволяють регулювати властивості оливних дистилатів [3]. І хоча основні положення отримання мастильних матеріалів сформульовані давно, актуальними є дослідження та вдосконалення навіть таких традиційних процесів, як селективне очищення, депарафінізація, знеоливлення, контактна очистка за допомогою різних зовнішніх впливів – силових полів, поверхнево-активних речовин тощо [4].

Мета роботи: встановити можливість одержання базових олив із суміші нігерійських нафт та шляхи доочистки оливних дистилатів. Сировиною досліджень були оливні дистилати ОД-1, ОД-2, ОД-3 із суміші нігерійських нафт.

Для визначення товарної цінності оливних дистилатів ОД-1, ОД-2, ОД-3 було проведено їх детальний аналіз у лабораторіях кафедри ХТНГ Національного університету «Львівська політехніка» й Українського науково-дослідного і навчального центру хімії та сертифікації ПММ і ТР Національного авіаційного університету.

Характеристика оливних дистилатів наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика оливних дистилатів із суміші нігерійських нафт

Найменування показника	ОД-1	ОД-2	ОД-3
Кінематична в'язкість за температури 100 °С, мм ² /с,	8,19	13,61	16,09
Температура спалаху, °С	190	265	273
Температура застигання, °С	25,0	32,0	37,0
Вміст сірки, %	0,38	0,49	0,53
Хімічний склад, визначений хромато-графічним методом на силікагелі, % мас.:	-	-	-
– нафто-парафінові вуглеводні	56,38	54,99	52,57
– ароматичні вуглеводні зокрема:	-	-	-
– моноциклічна ароматика	18,02	16,40	13,13
– біциклічна ароматика	14,75	13,61	14,14
– поліциклічна ароматика	8,56	12,15	16,62
– смоли	2,29	2,85	3,54
Густина за температури 20 °С (ρ_{4}^{20})	888	909	920
Коефіцієнт заломлення (n_D^{20})	1,4883	1,5021	1,5062
Молекулярна маса	353	446	507
Фракційний склад:	-	-	-
– температура початку перегонки, °С	252	289	335
– 50 % переганяється за температури, °С	412	464	490
– кінець кипіння, °С	464	489	506
Кислотне число, мг КОН на 1 г оливи	0,026	0,021	0,022
Коксівність, %	0,14	0,77	0,62

Вуглеводневий груповий склад дистильатних олив вивчений методом хроматографії. Адсорбційний метод визначення групового складу олив не стандартизований, тому він застосовується різними дослідниками по-різному. Використовуються різні марки силікагелю, колонки різних типів, різні розчинники, по-різному групуються вуглеводневі фракції тощо.

Як адсорбенти використовували силікагель марки АСК з розміром зерен 0,2-0,6 мм. Розподіл оливи на фракції проводили в колонці завдовжки 2500 мм діаметром 35 мм. У колонку завантажували 800 г силікагелю, попередньо висушеного при 200 °С протягом 6 годин у сушильній шафі. Вагове співвідношення продукту та силікагелю 1:8. Наважку оливи двократно розбавляли ізookтаном. Фракції вуглеводнів послідовно елюювали ізookтаном, сумішшю ізookтану з бензолом (4:1, 1:1, 1:9) і чистим бензолом. Смолисті речовини десорбували з силікагелю спирто-бензольною сумішшю 1:1. Увесь процес розділення проводили при підвищеній температурі. Після відгонки розчинника в потоці азоту одержані елюенти змішували з метою одержання парафіно-нафтової й ароматичних груп вуглеводнів.

Нами була прийнята схема групування вуглеводнів, розроблена у ВНИИ НП, тобто олива ділилась на парафіно-нафтовою і три ароматичні фракції, смолисті речовини. До парафіно-нафтової належать вуглеводні з n_d^{20} до 1,49. Ароматика розділена на групи: легка від $n_d^{20} = 1,49$ до $n_d^{20} = 1,53$, середня – від $n_d^{20} = 1,53$ до $n_d^{20} = 1,59$ і важка – з n_d^{20} вищим за 1,59.

Класичними процесами одержання базових олив є селективне очищення, депарафінація та гідро- або адсорбційне доочищення. Перспективними – гідрокрекінг, гідроізомеризація та депарафінація. Схема переробки та використання продуктів оливних дистильатів наведена на рис. 1. Оливні дистильати, одержані в процесі вакуумної розгонки мазуту, на-

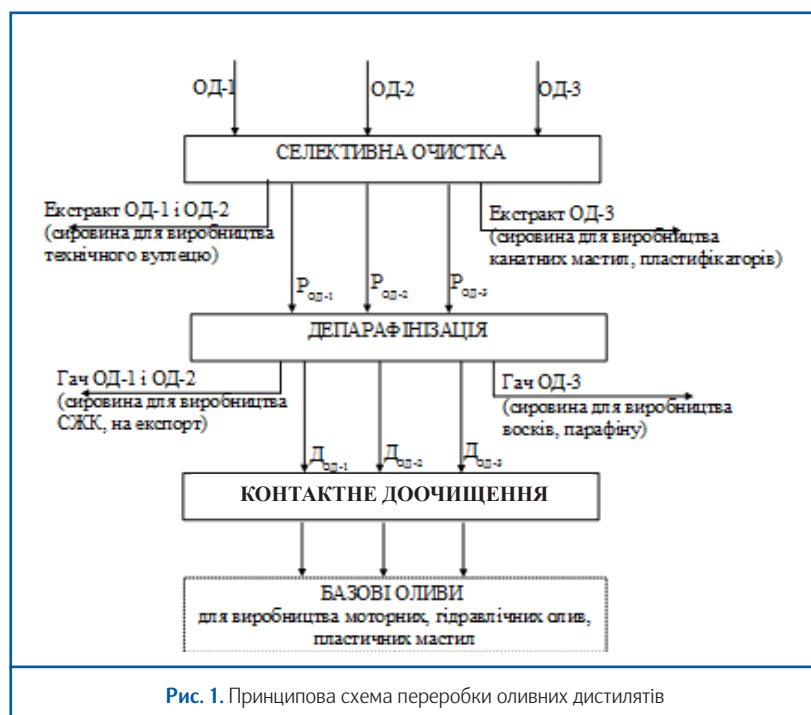


Рис. 1. Принципова схема переробки оливних дистильатів

правляють на процес селективної очистки – основний процес технології виробництва нафтових олив за допомогою селективних розчинників, призначений для вилучення з оливних дистильатів смолистих речовин та поліциклічних ароматичних і нафто-ароматичних вуглеводнів із короткими боковими ланцюгами, а також сірковмісних і металовмісних сполук. У цьому процесі визначаються такі важливі експлуатаційні характеристики олив, як в'язкісно-температурні властивості та стабільність проти окиснення. Ефективність селективного очищення зумовлена такими чинниками: якістю сировини, природою та витратою розчинника, температурою процесу, кратністю обробки та конструктивними особливостями оформлення блоку екстракції.

Після селективної чистки одержані рафінації направляють на процес депарафінації, метою якого є вилучення з оливної сировини твердих вуглеводнів. Під твердими вуглеводнями розуміють всі вуглеводні, які при кімнатній температурі мають кристалічну будову. Вуглеводні цієї групи при пониженні температури викристалізуються з розчину в оливі, утворюючи структуровану систему, що зв'язує рідку фазу. Тверді вуглеводні оливних фракцій так само, як і рідкі, є багатокомпонентною системою парафінових вуглеводнів (від C16 і вище), які відрізняються за структурою і числом атомів вуглецю в молекулі, твердих нафтовоїх, які містять 1-3 кільця в молекулі та мають довгі бокові ланцюги нормальної та ізобудови, а також твердих ароматичних і нафто-ароматичних, що відрізняються за загальним числом кілець в молекулі, співвідношенням ароматичних і нафтовоїх кілець, довжиною і структурою бокових ланцюгів. Хімічний склад твердих вуглеводнів оливних фракцій залежить від характеру нафти, з якої вони виділені.

Для встановлення якісних показників базових олив у лабораторних умовах було проведено очищення всіх представлених дистильатів селективним розчинником – N-метилпіроліденом. Результати селективного очищення і депарафінації подаються в табл. 2, 3. Показники якості одержаних продуктів наведені в табл. 4, 5.

Дослідження селективного очищення оливних дистильатів проводили в термостатованих ділільних лійках. Температура в ділільних лійках підтримувалась прокачуванням води через сорочки термостатів. Суміш оливи та розчинника поміщали в екстрактор і перемішували 20 хв., потім перемішування припиняли, суміш

відстоювалась до повної прозорості отриманих фаз, але не більше 20 хв. за тієї ж температури. Після цього дві фази, що утворились, розділяли і вимірювали їхню кількість. Від рафінатних і екстрактних розчинів розчинники відганяли під вакуумом і визначали їх вихід.

Одержані рафірати сушили зневодненим хлористим кальцієм й аналізували за показниками, описаними вище. Рафірати ОД-1, ОД-2, ОД-3, одержані очищенням N-метилпіролідом, мають в'язкість близько 5-11 сСт при 100 °С, густину ρ_4^{20} 0,864-0,897 і складаються в основному з парафіно-нафтоених вуглеводнів.

Депарафінацію оливних дистилатів у лабораторних умовах проводили за допомогою суміші розчинників метилетилкетону та толуолу у співвідношенні 60:40, кратність розчинника 2,5:1. Оливні дистилати з розчинником охолоджували до -20 °С, потім фільтрували.

Депарафіновані рафірати ОД-1, ОД-2, ОД-3 мають в'язкість при 100 °С 6-18 сСт, індекс в'язкості 90-120.

Оливи після депарафінації доочищали 5 % силікагеля за температури 110 °С. Вихід очищених олив після адсорбційної доочистки депарафінованих дистилатів склав близько 97 %.

Таблиця 2

Матеріальний баланс селективної очистки оливних дистилатів N-метилпіролідом

Найменування продуктів	% мас. на сировину		
	ОД-1 (тем-ра очистки 50 °С)	ОД-2 (тем-ра очистки 70 °С)	ОД-3 (тем-ра очистки 80 °С)
Взято			
Сировина	100,00	100,00	100,00
N-метилпіролідон	99,04	129,14	162,43
Всього	199,04	229,14	262,43
Одержано			
Рафінатний розчин:			
Рафінат	86,57	82,95	80,86
N-метилпіролідон	10,38	9,23	11,29
Разом	96,95	92,18	92,15
Екстрактний розчин:			
Екстракт	13,43	17,05	19,14
N-метилпіролідон	88,66	119,91	151,14
Разом	102,09	136,96	165,28
Всього	199,04	229,14	262,43

Таблиця 3

Депарафінація рафінатів, очищених N-метилпіролідом. Кратність розчинника 2,5:1. Склад розчинника МЕК:толуол 60:40. Промивка розчинником 1:1. Температура депарафінації мінус 20 оС

Продукти	% мас. на рафінат		
	ОД-1	ОД-2	ОД-3
Взято:			
Рафінат	100	100	100
Одержано:			
Депарафіновану оливу	79,5	72,4	65,4
Гач	18,4	24,8	32,3
Втрати	2,1	2,8	2,3

Таблиця 4

Показники якості екстрактів, рафінатів після селективної очистки оливних фракцій N-метилпіролідом

Найменування показника	ОД-1	ОД-2	ОД-3
Екстракти			
Показник заломлення за температури 50 °С	1,5556	1,5726	1,5765
Відносна густина за температури 50 °С	0,964	0,979	0,988
Рафірати			
Кінематична в'язкість за температури 100 °С, мм ² /с	5,94	10,45	12,64
Показник заломлення за температури 20 °С	1,4787	1,4836	1,4917
Відносна густина ρ_4^{20}	0,864	0,8973	0,8970
Молекулярна маса	333	414	435
Хімічний склад, визначений хроматографічним методом на силікагелі, % мас.			
- парафіново- нафтоєні вуглеводні	73,97	73,37	72,30
ароматичні вуглеводні зокрема:			
- моноциклічна ароматика	12,10	11,90	10,13
- біциклічна ароматика	8,75	7,65	9,02
- поліциклічна ароматика	4,56	5,96	7,14
- смоли	0,62	1,06	1,41

Таблиця 5

Показники якості оливи після депарафінації оливої фракції, очищеної N-метилпіролідоном

Найменування показника	ОД-1	ОД-2	ОД-3
Олива після депарафінації			
Кінематична в'язкість за температури 100 °С, мм ² /с	6,71	11,02	13,61
Кінематична в'язкість за температури 50 °С, мм ² /с	23,93	60,95	84,31
Індекс в'язкості	> 120	105	110
Показник заломлення за температури 20 °С	1,4849	1,4932	1,4955
Відносна густина за температури 20 °С	0,8797	0,8915	0,8980
Молекулярна маса	341	412	432
Температура застигання, °С	мінус 14	мінус 10	мінус 8
Хімічний склад, визначений хроматографічним методом на силікагелі, % мас.			
- парафіново- нафтенів вуглеводні	62,10	58,60	54,45
ароматичні вуглеводні зокрема:			
- моноциклічна ароматика	20,26	21,55	20,14
- біциклічна ароматика	11,75	11,46	14,04
- поліциклічна ароматика	5,24	7,30	9,92
- смоли	0,65	1,09	1,45

ВИСНОВКИ

Показано можливість одержання базових олив із дистилатів нігерійських нафт. Після селективної очищення, депарафінації і абсорбційної доочистки одержано базові оливи з індексом в'язкості 90-110, температурою застигання олив у межах -8 – -14 °С. Після додавання присадок до базових олив можна одержати товарні моторні та гідравлічні оливи або використати дистилати для одержання пластичних мастил.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Капустин В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – М.: Химия, 2013. 496 с.
- Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Казакова Л.П., Крейн С.Э. – М.: Химия. – 320 с.
- Технологія переработки нефти и газа. Ч.3-я Черножуков Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. Под. ред. А.А. Гуреева и Б.И.Бондаренко. – 6-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
- Петро Топільницький. Технологія первинної переробки нафти і газу / Петро Топільницький, Олег Гринишин, Остап Мачинський. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2014. – 488 с.
- Петро Топільницький. Гідрокрекінг / Петро Топільницький, Остап Мачинський. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2011. – 348 с.
- Топільницький П.І. Переробка нафтових і природних газів. 2-ге вид. – Навч. посібник – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2008 – 260 с.
- Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості товарних нафтопродуктів / Топільницький П.І., Гринишин О.Б., Лазорко О.І., Романчук В.В. В-во НУ «Львівська політехніка», 2015. – 248 с.
- Сочевко Т.И., Евтушенко В.М., Пахомов М.Д., Блохинов В.Ф., Лавриненко А.М., Болдинов В.А. Увеличение отбора масла за счет изменения фракционного состава дистилатов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 7. – С. 33 – 37.
- Ф.И. Самедова, Р.З. Гасанова, Н.З. Кадималиева. Высокоиндексное базовое масло из нефти месторождения Чираг // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 10. – С. 44-46.
- Т.И. Сочевко, М.Д. Пахомов, М.И. Фалькович, В.М. Евтушенко. Базовые и товарные масла // Химическая технология топлив и масел. – 2000. – № 2. – С. 37 – 39.
- Бойченко С. В. Рациональне використання вуглеводневих палив / С. В. Бойченко. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.
- Бойченко С. В. Газ і мастильні матеріали / С. В. Бойченко, В. Г. Моца, О. С. Тітова. – К.: НАУ, 2002. – 188 с.
- Бойченко С. В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навчальний посібник / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новікова, Й. А. Любінін, О. В. Полякова, М. В. Курбатова. – К.: НАУ, 2012. – 316 с.
- Хіммотологія та інженерне забезпечення використання газу і паливно-мастильних матеріалів: навчальний посібник / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, Й.А. Любінін [та ін.]. – К.: НАУ, 2014. – 276 с.
- Братичак М.М. Технологія нафти і газу / Братичак М.М., Гринишин О.Б. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2002. – 179 с.
- Вержичинская С.В. Химия и технология нефти и газа / Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
- Ibragim Asaad M. Ali. Innovative Technological Scheme of Iraq Oils Refining / Ibragim Asaad Ali, Sergii Boichenko, Viktoriya Romanchuk, Mariia Boichenko, Olexandr Lazorko // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 219-224.
- Ибрагим Асаад М. Али. Сравнительный анализ свойств нефти месторождений Ирака, России и Украины/ Ибрагим Асаад М. Али, Бойченко С. В., Кочирко Б. Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 9. – С. 7-12.