

А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, А.В. Бондарев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

П.В. Бакулев

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРУППОВОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ИНДЕКСЫ ВЯЗКОСТИ БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Выполнено разделение масляных компонентов, полученных на основе Западносибирской и Каменноложской нефтей, поступающих на переработку в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», методом жидкостной адсорбционной хроматографии. Проанализировано изменение кинематической вязкости масляных фракций при 40 и 100 °С, а также их индекса вязкости при переходе от парафинафтеновых углеводородов к моно-, би- и полициклическим аренам.

Существенный рост автомобильного парка в стране за последнее десятилетие вызвал увеличение спроса на качественные автомобильные эксплуатационные материалы, среди которых одними из наиболее важных остаются смазочные масла (как моторные и трансмиссионные, так и специального назначения).

Многие важные эксплуатационные свойства смазочных масел, в частности, степень снижения коэффициента трения, защита от износа, интервал рабочих температур и др., связаны с их вязкостными и вязкостно-температурными характеристиками.

Для минеральных, т.е. нефтяных, масел данные параметры определяются как фракционным, так и групповым углеводородным составом масляных компонентов, использованных для получения товарного продукта. И если первое практически полностью определяется температурным режимом работы вакуумных ректификационных колонн установок АВТ, то на химический состав компонента масла воздействуют многие факторы, начиная от природы исходной нефти, и заканчивая технологическим режимом работы установок АВТ, селективной очистки, депарафинизации и деасфальтизации.

Несмотря на то, что влияние группового состава масел на их вязкостные и вязкостно-температурные характеристики на качественном уровне довольно хорошо изучено*, количественная оценка степени воздействия химического состава на свойства масла возможна лишь для конкретной нефти с учетом того набора технологических процессов, который используется для очистки масла на данном нефтеперерабатывающем предприятии.

Именно поэтому данная работа касалась изучения влияния содержания различных углеводородных групп в составе масляных компонентов, выделенных из Западносибирской и Каменноложской нефтей, перерабатываемых в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», на их вязкостные и вязкостно-температурные характеристики.

Объектом исследования в ходе выполнения работы выступали образцы средневязких, вязких и остаточных масляных компонентов, полученные на основе названных выше нефтей.

Для разделения образцов на отдельные группы углеводородов использовался метод жидкостной адсорбционной хроматографии. Данная методика позволяет выделять смолы, моно-, би-, полициклические арены, а также парафинонафтеновую часть.

В качестве адсорбента используется силикагель марки АСКГ с величиной зерен 0,25–0,5 мм. Для удаления возможной примеси железа его кипятят в 10%-ной соляной кислоте и промывают дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор с AgNO_3 . Силикагель, отмытый от железа, обрабатывают перекисью водорода и сушат 1 ч при 20 °С, затем 1 ч при 100 °С и 6 ч при 200 °С.

Метод анализа состоял в следующем. В стеклянную колонку диаметром 15 мм и высотой 2000 мм засыпают силикагель. Адсорбент загружают в колонку небольшими порциями с непрерывным уплотнением. После того как все намеченное количество силикагеля загружено в колонку, и при уплотнении в течение 20 мин высота столба адсорбента не изменяется, ее закрепляют в штативе и смачивают столб силикагеля петролейным эфиром (бензиновая фракция 70–100 °С) для снятия теплоты адсорбции.

Разделяемый нефтепродукт подавали в хроматографическую колонку из расчета 0,3 г продукта на каждый грамм силикагеля в случае дистиллятных фракций, и 0,1 г на каждый грамм адсорбента в случае остаточного компонента в виде раствора в петролейном эфире. В каче-

* Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.

стве растворителя и десорбента парафинафтенных углеводородов применяли петролейный эфир, ароматические углеводороды десорбировали толуолом, смолы выделяли при помощи ацетона. Отобранные фракции освобождали от основной массы растворителя в токе углекислоты при температуре 120 °С, после чего доводили их до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

Разделение выделенных углеводородов на группы в соответствии с методикой осуществляли по показателю преломления (n_D^{20}). К парафинафтенным углеводородам относили фракцию с показателем преломления менее 1,49; моноциклическим аренам – от 1,49 до 1,51; бициклическим аренам – от 1,51 до 1,53; полициклическим аренам – от 1,53 до 1,56; смолам – свыше 1,56. В нашем случае к смолам были отнесены углеводороды темного цвета, десорбируемые ацетоном.

Результаты определения группового углеводородного состава исследованных базовых компонентов масел представлены в табл. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере утяжеления фракционного состава масляных компонентов они обедняются парафинафтенными углеводородами и обогащаются би- и полициклическими аренами гибридного строения.

Таблица 1

Групповой химический состав базовых компонентов масел, определенный методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле

Группы углеводородов	Концентрация углеводородных групп в масляном компоненте, мас. %				
	средневязком	вязком	средневязком	вязком	остаточном*
	Западносибирская нефть		Каменноложская нефть		
Парафинафтенная часть ($n_D^{20} < 1,490$)	74,9	53,5	83,7	70,4	30,1
Моноциклические арены ($n_D^{20} = 1,491...1,510$)	13,5	30,3	8,2	19,0	38,5
Бициклические арены ($n_D^{20} = 1,511...1,530$)	6,7	9,9	4,7	6,9	19,8
Полициклические арены ($n_D^{20} > 1,531-1,560$)	3,0	4,3	0,9	2,7	6,8
Смолы ($n_D^{20} > 1,560$, вытесняются ацетоном)	0,4	0,2	0,2	0,2	2,6
Потери	1,4	1,9	2,4	0,8	2,2

* Остаточный масляный компонент получен на основе смеси гудронов Западносибирской и Каменноложской нефтей.

Помимо этого из данных табл. 1 видно, что масляные компоненты, полученные на основе Каменноложской нефти (по сравнению с Западно-сибирской нефтью) менее ароматичны и обогащены парафинонафтеновой частью.

Далее были измерены кинематические вязкости при 40 и 100 °С углеводородных групп, выделенных жидкостно-адсорбционной хроматографией из средневязкого, вязкого и остаточного масляного компонентов, полученных на основе Западносибирской нефти.

Определение проводили с использованием капиллярных вискозиметров марки ВПЖ-3 (ГОСТ 10028–81), поскольку данные приборы позволяют проводить измерение вязкости проб объемом 2–4 мл (в зависимости от модификации прибора и диаметра капилляра).

Индекс вязкости вычисляли по методике, изложенной в ГОСТ 25371–97, на основе значений кинематической вязкости образца при температурах 40 и 100 °С.

В случае недостаточного объема анализируемой углеводородной группы ее компаундировали с группой, выделенной в ходе параллельного разделения и имеющей близкий показатель преломления.

Результаты определения кинематической вязкости и расчета индекса вязкости для исходных масляных компонентов и углеводородных фракций, выделенных из них, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения величин кинематических вязкостей при 40 и 100 °С, а также расчета индекса вязкости углеводородных групп, выделенных из масляных компонентов

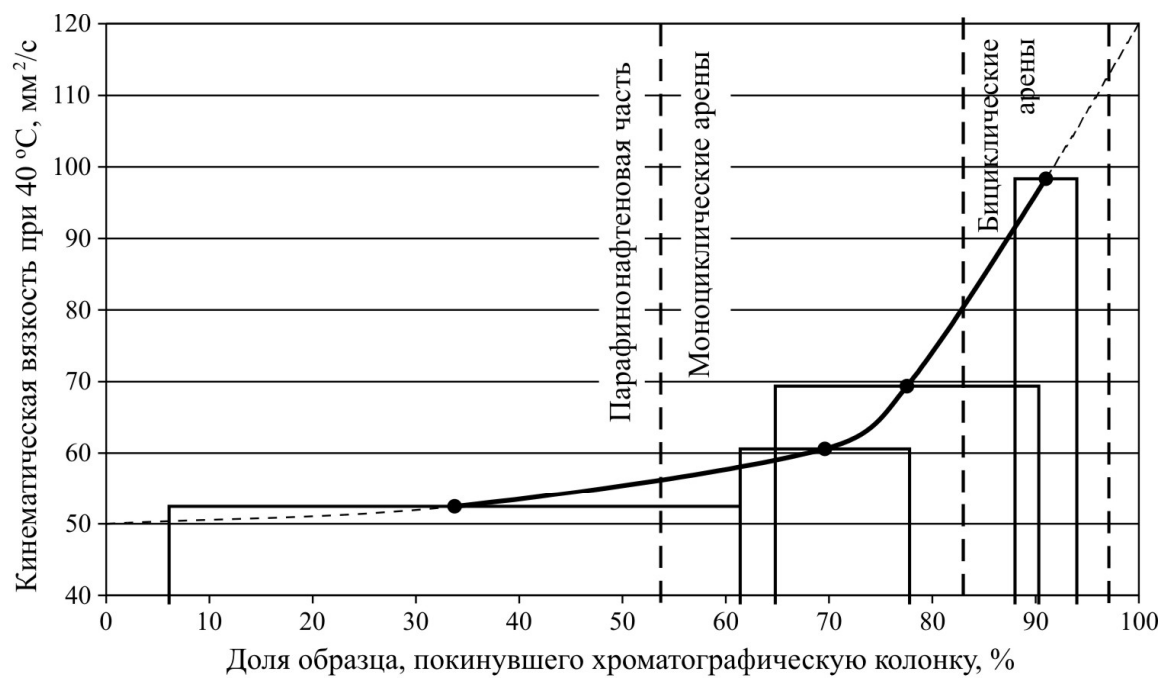
Номер фракции	Доля компонента, покинувшего колонку, мас. %		Показатель преломления при 25 °С*	Кинематическая вязкость, мм ² /с		Индекс вязкости
	начало выхода фракции	окончание выхода фракции		при 100 °С	при 40 °С	
1	2	3	4	5	6	7
<i>Средневязкий масляный компонент, Западносибирская нефть</i>						
Исходный компонент	–	–	–	4,96	27,26	106
1	0,8	19,0	1,476	4,72	23,79	118
2	13,4	42,7	1,478	4,80	24,77	115
3	35,3	53,3	1,482	4,95	26,04	115
4	42,7	92,4	1,488	5,04	28,10	104
5	81,0	93,3	1,501	5,95	38,52	95

Окончание табл. 2

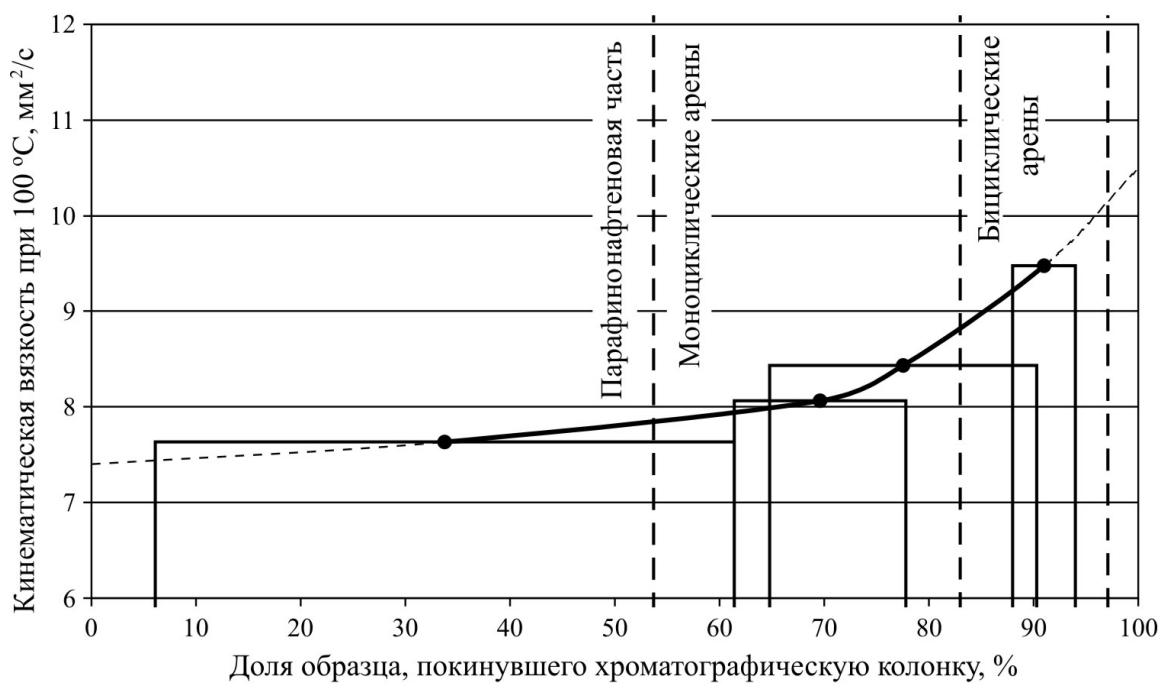
1	2	3	4	5	6	7
<i>Вязкий масляный компонент, Западносибирская нефть</i>						
Исходный компонент	–	–	–	7,92	62,31	91
1	6,1	61,4	1,485	7,63	52,43	109
2	6,6	65,2	1,484	7,51	51,56	108
3	14,7	64,8	1,485	7,60	52,33	108
4	61,4	77,8	1,494	8,06	60,57	99
5	64,8	90,3	1,503	8,43	69,34	89
6	88,0	94,0	1,526	9,47	98,34	62
<i>Средневязкий масляный компонент, Каменноложская нефть</i>						
Исходный компонент	–	–	–	4,93	25,21	121
1	5,7	32,3	1,476	4,70	22,71	127
2	16,6	62,6	1,478	4,65	23,02	120
3	32,3	65,7	1,477	4,69	23,12	122
4	62,6	80,3	1,482	4,86	25,29	114
5	65,7	91,7	1,484	4,90	25,09	119
6	91,7	96,0	1,508	5,25	31,88	91
<i>Вязкий масляный компонент, Каменноложская нефть</i>						
Исходный компонент	–	–	–	8,37	66,42	94
1	7,2	47,5	1,482	7,87	60,57	94
2	47,5	67,0	1,484	8,11	62,35	96
3	67,0	78,7	1,491	7,95	65,39	84
4	78,7	86,2	1,501	8,46	72,31	83
5	86,2	95,2	1,512	9,85	95,17	77
<i>Остаточный масляный компонент</i>						
Исходный компонент	–	–	–	21,92	326,05	80
1	0,0	41,2	1,486	16,27	174,05	97
2	47,8	72,9	1,503	22,44	325,31	84
3	75,0	88,0	1,526	35,16	831,75	64

* Отнесение выделенных фракций к той или иной группе углеводородов в соответствии с методикой осуществляли по показателю преломления (n_D^{20}). К парафинафтеновым углеводородам относили фракцию с показателем преломления менее 1,49; моноциклическим аренам – от 1,491 до 1,51; бициклическим аренам – от 1,511 до 1,53; полициклическим аренам – от 1,531 до 1,56; смолам – свыше 1,56.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что индекс вязкости плавно понижается с переходом от парафинафтеновой части масляного компонента к моноциклической и далее бициклической ароматике. При этом даже в пределах одной и той же углеводородной группы



a



б

Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости при 40 (а) и 100 °С (б) от доли вязкого масляного компонента (Западносибирская нефть), покинувшего хроматографическую колонку

(определяется по показателю преломления) по мере увеличения доли компонента, покинувшего колонку, индекс вязкости понижается. Это говорит о достаточно плавном увеличении средней доли ароматических колец в составе гибридных молекул масла при переходе от одной группы к другой.

Кинематическая вязкость при 40 и 100 °С также возрастает при переходе от парафинонафтеновой части масляного компонента к моноциклической и далее бициклической ароматике. При этом вязкость при 40 °С повышается в большей степени по сравнению с вязкостью при 100°С.

На основе данных табл. 2 были построены зависимости кинематической вязкости при 40 и 100 °С, а также величины индекса вязкости от доли образца, вышедшего из хроматографической колонки (в частности, на рис. 1, 2 представлены зависимости для вязкого масляного компонента, полученного на основе Западносибирской нефти, экстраполяция кривой до значений 0 и 100 % по оси абсцисс обозначена штриховой линией).

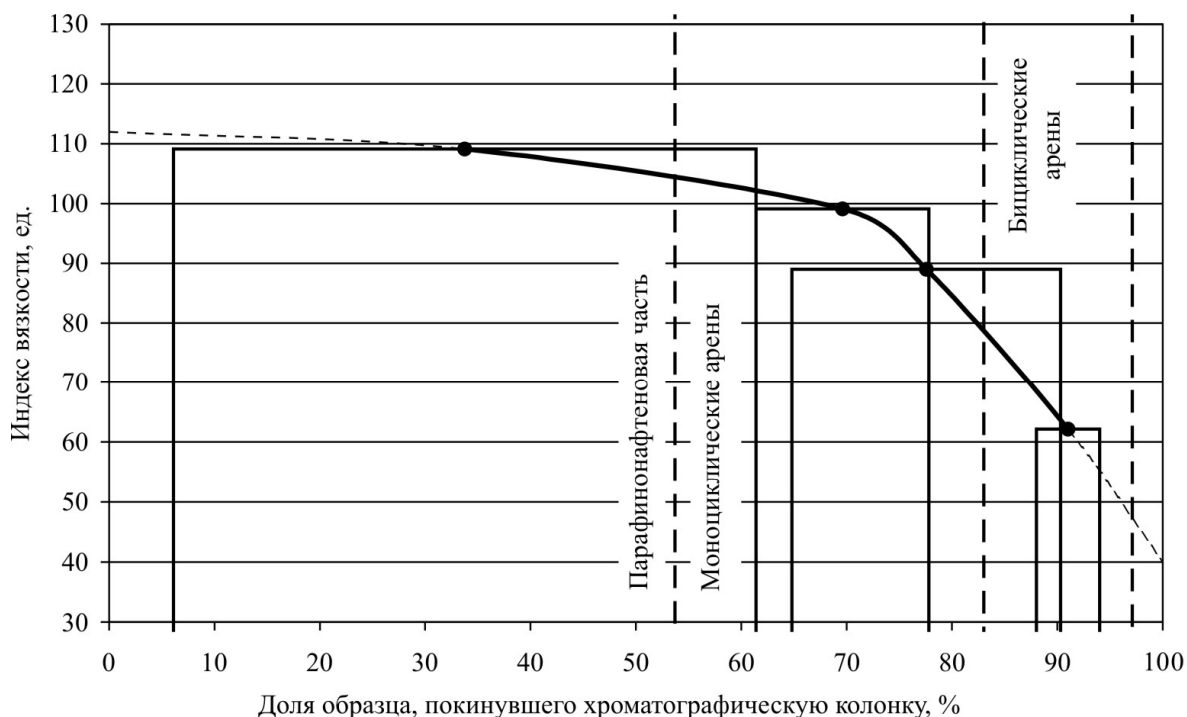


Рис. 2. Зависимость индекса вязкости от доли вязкого масляного компонента (Западносибирская нефть), покинувшего хроматографическую колонку

Анализ приведенных кривых позволил выявить, что для величин кинематической вязкости при 40 и 100 °С и индекса вязкости в случае узких масляных фракций (базовых компонентов масел) с определенными допущениями может быть применено правило аддитивности – усредненная величина данных показателей, полученная путем вычисления площади под кривыми рис. 1, 2 достаточно близко соответствует значениям соответствующих показателей для исходных компонентов (см. табл. 2) (относительное отклонение не превышает 4 %).

Таким образом, полученные в ходе исследований данные дают возможность прогнозировать вязкостно-температурные характеристики компонентов масла в зависимости от их группового состава, определяемого глубиной извлечения полициклических аренов и парафиновых углеводородов на установках селективной очистки и депарафинизации масел. Это может быть полезно при оценке эффективности процессов очистки масел и их оптимизации по индексу вязкости получаемого продукта.

Получено 20.06.2012