

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

**Тема: «Використання селективних
розчинників в процесах виробництва і регенерації олив»**

Виконавець: Макаров Артьом Сергійович, група АП 407 Б _____

Керівник: Косенко Олена Іванівна, доцент, к.х.н. _____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р., доцент, к.х.н. _____

КИЇВ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« _____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Макарова Артьома Сергійовича

1. Тема роботи: «Використання селективних розчинників в процесах виробництва і регенерації олив»

затверджена наказом ректора від 20 квітня 2022 р. № 417/ст

2. Термін виконання роботи: з 23.05.2022 року по 19.06.2022 року.

3. Вихідні дані до роботи: селективні розчинники в процесах регенерації олив та їх використання.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ОЛИВИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ВИРОБНИЦТВА.

Розділ 2. СЕЛЕКТИВНІ РОЗЧИННИКИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ОЛИВ.

Розділ 3. ТЕХНОЛОГІЇ СЕЛЕКТИВНОГО ОЧИЩЕННЯ ДИСТИЛЯТНИХ І ЗАЛИШКОВИХ ОЛИВНИХ ФРАКЦІЙ.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу:

Схема атмосферно-вакуумної переробки мазуту на оливні фракції, загальна технологічна схема виробництва олив, схема роторно-дискової екстракційної колони, установка селективного очищення олив N-метилпіролідом, технологічна схема установки очистки оливних фракцій фурфуролом, технологічна схема установки селективного очищення олив.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05 – 25.05	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	25.05-27.05	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	27.05-28.05	
4.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	28.05-31.05	
5.	Підготовка доповіді та презентації.	31.05 – 01.06	
6.	Захист дипломної роботи	16.06	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи к.х.н., доц. _____ Косенко Олена Іванівна

Завдання прийняв до виконання _____ Макаров Артьом Сергійович

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Використання селективних розчинників в процесах виробництва і регенерації олив»: містить 54 с., 9 рис., 7 табл., 12 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: селективні розчинники в процесах очищення та регенерації олив.

Предмет дослідження: технології селективного очищення олив.

Мета роботи: дослідити використання селективних розчинників у процесах виробництва і регенерації олив.

Методи дослідження: теоретичні, аналіз наукової літератури, синтез і систематизація; узагальнення науково-теоретичних і дослідних даних; системний підхід, методи спостереження та порівняння.

Задля досягнення заявлених цілей необхідно було вирішити такі завдання:

1. Розглянути галузі застосування та призначення мастильних матеріалів.
2. Розглянути фізико-хімічні та експлуатаційні властивості олив та їх класифікацію.
3. Проаналізувати відомі методи очищення олив та зокрема селективну очистку.
4. Детальніше розглянути очистку за допомогою фурфуролу, фенолу та N-метилпіролідону.

МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ОЛИВИ, ОЧИСТКА ОЛИВ, СЕЛЕКТИВНА ОЧИСТКА, СЕЛЕКТИВНІ РОЗЧИННИКИ, НАФТОВІ ОЛИВИ, ФУРФУРОЛ, ФЕНОЛ, N-МЕТИЛПІРОЛІДОН, ДУОСОЛ ПРОЦЕС, ДЕАСФАЛЬТИЗАЦІЯ, ДЕПАРАФІНІЗАЦІЯ, РЕГЕНЕРАЦІЯ ОЛИВ.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ОЛИВИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ВИРОБНИЦТВА	8
1.1. Мастильні матеріали. Галузі застосування та призначення.....	8
1.2. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості олив.....	10
1.3. Класифікація олив.....	16
1.4. Технологія одержання нафтових олив.....	21
1.5. Процеси очищення нафтових олив.....	26
1.5.1. Гідроген-очищення.....	27
1.5.2. Очищення сірчаною кислотою.....	28
1.5.3. Очистка лугом.....	29
1.5.4. Адсорбційне очищення.....	29
1.5.5. Селективне очищення.....	29
РОЗДІЛ 2. СЕЛЕКТИВНІ РОЗЧИННИКИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ОЛИВ	30
2.1. Використання селективних розчинників в процесах очистки олив.....	30
2.2. Фурфурольна і фенольна очистка олив.....	33
2.3. Процес очистки нафтових олив N-метилпіролідом.....	35
2.4. Процеси очистки парними розчинниками (дуосол).....	36
2.5. Використання селективних розчинників в процесах регенерації олив.....	38
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЇ СЕЛЕКТИВНОГО ОЧИЩЕННЯ ДИСТИЛЯТНИХ І ЗАЛИШКОВИХ ОЛИВНИХ ФРАКЦІЙ	40

3.1. Технологія фурфурольної і фенольної очистки олив.....	40
3.2. Технологія очистки нафтових олив N-метилпіролідом.....	45
3.3. Технологія очистки парними розчинниками (дуосол).....	47
3.4. Процес деасфальтизації нафтових олив.....	49
3.5. Процес депарафінізації нафтових олив.....	50
ВИСНОВКИ	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	54

ВСТУП

Актуальність теми. Масильні матеріали – продукти переробки нафти або різні синтетичні речовини. Їх використовують між поверхнями що труться для зменшення сили тертя та зменшення зносу.

У міру появи більш складних механізмів експлуатаційні вимоги до олив зростали. Справжньою революцією у розвитку масильних матеріалів стало використання продуктів нафтопереробки – мінеральних олив. Сьогодні на їх основі створюються оливи, які не лише ефективно зменшують силу тертя, а й:

- надійно захищають вузли та механізми від корозії, очищають їх від забруднень та продуктів зносу, запобігають утворенню подряпин та задирок;
- при механічній обробці деталей відводять тепло з робочої зони верстата, забезпечують ретельне видалення стружки та абразивних частинок, чим продовжують термін служби інструменту та обладнання, покращують якість продукції;
- використовуються як робоче тіло гідравлічних приводів і амортизаторів, ізолюючого та тепловідвідного середовища в масляних трансформаторах;
- герметизують зазори в циліндропоршневих групах, що підвищують ККД поршневих компресорів, двигунів внутрішнього згорання.

На сьогодні, коли зниження витрат енергії, ресурсів, а також викидів займає основне місце серед еколого-економічних проблем, ММ привертають дедалі більшу увагу суспільства. Аналіз літератури та результатів наукових досліджень вказують

те, що в промислово розвинених країнах завдяки застосуванню сучасних знань та навичок в області хімотології, тертя, зношування та змащування, під час змащування тертьових елементів можна було б знизити енерговитрати на суму, еквівалентну

0,4 % внутрішнього валового продукту (ВВП) цих країн. На сьогодні в світі існує близько 1400 підприємств, що виробляють ММ в обсягах від великих до незначних. З одного боку, існують вертикально інтегровані нафтові компанії, основними видами діяльності яких є розвідка, видобуток та переробка нафти, а ММ є лише невеликою частиною їхнього бізнесу. 1200 незалежних компаній-виробників ММ концентрують свої зусилля на виробництві та збуті ММ, що є основним видом їх діяльності.

Виробництво мастильних матеріалів і зокрема олив складається з багатьох процесів які включають очистку оливних фракцій. Є різноманітні види очистки та регенерації олив в яких важливе місце займають процеси селективної очистки.

Мета роботи. Дослідити використання селективних розчинників у процесах виробництва і регенерації олив.

Об'єкт дослідження. Селективні розчинники в процесах очищення та регенерації олив

Предмет дослідження. Технології селективного очищення олив.

Методи дослідження:

- теоретичні, аналіз наукової літератури, синтез і систематизація;
- узагальнення науково-теоретичних і дослідних даних; системний підхід, методи спостереження та порівняння.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав, проаналізував та узагальнив наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював технології виробництва олив з використанням селективних розчинників та сформулював висновки на підставі розглянутого матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в навчальному процесі.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ОЛИВИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ВИРОБНИЦТВА

1.1. Мастильні матеріали. Галузі застосування та призначення

Мастильні оливи або рідинні мастильні матеріали, більшість із них є очищеними нафтовими оливами із спеціальними присадками, які дозволяють збільшити термін їхнього використання у 2-4 рази. Оливи без присадок використовують для змащення високошвидкісних вузлів машин, які отримують малі навантаження. Останнім часом через підвищення екологічних вимог, зокрема до нафтопродуктів та продуктів нафтохімічної промисловості, спостерігається світова тенденція до виробництва пластичних і рідких мастильних матеріалів на основі олій, особливо ріпакової, соєвої, пальмової, генетично модифікованої соняшникової та деяких інших.

Сфери застосування та призначення мастильних матеріалів дуже широкі. Крім своєї основної функції - змащення поверхонь, що труться, механізмів промислового обладнання в різних галузях від найпростіших до ядерної та космічної - вони служать робочими рідинами в гідравлічних передачах, створюють електроізоляцію в трансформаторах, конденсаторах і масляних вимикачах, знижують вібрацію і шум і т.д. Крім того, нафтові оливи або оливні фракції нафти є основами при виготовленні пластичних мастил, мастильноохолоджуючих технологічних середовищ, сировиною для присадок, пластифікаторів та інших важливих для народного господарства

продуктів. За сучасної тенденції збільшення чисельності машин і механізмів, посилення режиму їх експлуатації зростають потреби в нафтових оливах та вимоги до їх якості [1].

При роботі механізму в умовах високих температур особливу увагу слід приділяти на зольність (з її збільшенням зростає ризик прискороного абразивного зносу деталей, що труться) і коксування (схильність до утворення нагару) оливи.

Кожен вид оливи має свої переваги та недоліки. Тому при підборі оливи для конкретного механізму слід враховувати:

- умови його роботи (температура, вологість, ступінь агресивності довкілля);
- експлуатаційні навантаження (швидкісний та температурний режим, питомий тиск у зоні контакту);
- матеріали поверхонь, що труться;
- знос контактуючих деталей (з його збільшенням необхідно застосовувати оливу з більшою в'язкістю та щільністю) [2].

Для забезпечення надійної і довговічної роботи вузла, механізму, двигуна, машини досить велике значення має якість використовуваної оливи, яка покликана забезпечити наступні основні функції (призначення ММ):

– запобігання або зменшення зносу поверхонь тертя деталей, а також захист їх від заїдання на всіх режимах роботи при експлуатації. повинно бути відповідної якості і більш високу маслянистість, щоб забезпечити при нормальних умовах експлуатації рідинне тертя, а на перехідних режимах при граничному терті були мінімальні зноси;

– зменшення тертя між з'єднаними поверхнями, з метою сприяння скороченню непродуктивних втрат енергії і, як наслідок, підвищення ефективності. У цьому відношенні олива повинна мати меншу в'язкість, але цілком достатню для забезпечення рідинного тертя. Одночасно з цим олива повинна володіти пологою кривою в'язкості, тобто в меншій мірі змінювати в'язкість при зміні температури, що особливо важливо при пуску двигуна і тим більше при мінусових температурах навколишнього повітря;

- відведення тепла від третювих сполучень і деталей, що нагріваються, запобігання їх перегріву, що створює умови роботи як деталей, так і мастильних матеріалів;
- захист робочих поверхонь деталей від корозії, в результаті впливу різних факторів (води, кислотного середовища тощо);
- запобігання прориву робочої суміші і продуктів згоряння в картер двигуна, тобто погіршення компресії циліндро-поршневої групи;
- змивання з поверхонь тертя частин продуктів зносу, та інших забруднень, переведення їх у зважений стан з подальшим фільтруванням;
- захист поверхонь деталей від утворення на них смолисто-лакових відкладень і нагарів, що погіршують тепловіддачу від деталей і інші функції.

Маслянистість оливи може бути підвищена введенням у неї спеціальних полярно-активних речовин, молекули яких містять групи атомів з явно вираженою полярністю. Для мінеральних олив такими речовинами є оливи, сірчисті сполуки, деякі органічні кислоти тощо [1].

1.2. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості олив

Основним фактором масляної сировини є хімічний склад, що визначає вибір найбільш раціональних методів виробництва та використання олив. У виробництві олив використовують дистилятні фракції нафти (межі википання 320–500 °С) і залишок вакуумної перегонки мазуту – гудрон (вище 500 °С). Базові оливи повинні мати в'язкість, яка відповідає технічним вимогам щодо конкретного виду оливи. Як правило, регулювання в'язкості базових олив здійснюється компаундуванням дистилятних та залишкових компонентів. Більшість базових олив є сумішами залишкових і дистилятних компонентів, окрім деяких сортів малов'язких моторних, турбінних та індустріальних олив. Оливні фракції є складною сумішшю сполук, що відрізняються за складом та структурою молекул, за хімічними, фізичними, фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Вони містять вуглеводні в основному гібридної будови усіх гомологічних рядів і неуглеводневі сполуки –

сірчисті, азотисті, кисневі, металовмісні у складі смолисто-асфальтенових речовин. Саме тому, як правило, в оливах оцінюється лише груповий хімічний склад.

Вуглеводнева частина оливних фракцій містить високомолекулярні алкани нормальної та ізобудови, поліциклічні циклоалкани з алкільними радикалами, моно- і поліциклічні арени з алкільними радикалами та значну кількість вуглеводнів змішаної будови. Невуглеводнева частина оливних фракцій містить сірчисті, азотисті, кисневі, металовмісні та полігетероатомні сполуки [3].

До складу оливних фракцій входять:

- алкани – 5–20 % мас., у тому числі ізобудови – до 0,5–1,5 % мас., нормальної будови – до 4 % мас.;
- циклоалкани – 50–80 % мас.;
- арени – 15–50 % мас.;
- тверді вуглеводні – 50–70 % мас.

До основних фізико-хімічних характеристик мастильних матеріалів, що визначають область їх застосування, відносяться такі показники:

Густина - характеризується вмістом маси оливи в одиниці об'єму та вимірюється в $\text{кг}/\text{м}^3$. Знання густини оливи необхідно для переведення об'ємних одиниць у масові та для підбору розділових дисків під час сепарації циркуляційних олив [4].

В'язкість – фундаментальна характеристика всіх мастильних матеріалів, що визначає тиск у мастильній системі, умови, за яких здійснюється гідродинамічний режим змащування, швидкість надходження оливи до змащуваних поверхонь після пуску, умови фільтрації або сепарації оливи тощо. Використання надто в'язкої оливи призводить до збільшення тертя в плівках оливи та перевитрати палива, погіршення або навіть неможливості холодного пуску двигуна. Застосування недостатньо в'язкої оливи призводить до підвищених зносів, перевитрати оливи на чадний газ, падіння тиску оливи в головній магістралі.

В'язкісно-температурні властивості. В'язкість визначає можливість забезпечення певного режиму рідинного тертя, ефективність охолодження вузла тертя; легкість пуску двигуна, прокачуваність олив в межах системи їх

напрявленого переміщення у двигуні. Інтенсивність зміни в'язкості при зміні температури залежить від вуглеводневого складу олив: найменша у парафінових вуглеводів та найбільша – у ароматичних вуглеводів, а нафтові оливи займають проміжне положення.

Відповідно до нормативно-технічної документації в'язкісно-температурні властивості моторних олив і композицій характеризують індексом в'язкості. Це – відносна величина, яка показує ступінь зміни в'язкості в залежності від температури. Індекс в'язкості розраховується за значеннями кінематичної в'язкості за двох значень температури: за 40 °С та за 100 °С.

Низькотемпературні властивості олив характеризуються значеннями температури застигання. Це температура за якої олива втрачає рухливість, зокрема при нахилі пробірки з оливою під кутом 45 ° рівень рідини не змінюється протягом 1 хв. Температура застигання залежить від вмісту в оливі парафінових вуглеводів, їх структури та молекулярної маси. Оливи з температурою застигання до мінус 10 - мінус 15°С одержують видаленням парафінів у процесі депарафінації. Для одержання зимових олив з температурою застигання від мінус 25 °С до мінус 30 °С та нижче, депарафінація не досягає своєї мети і є економічно недоцільною, тому для зниження температури застигання використовують присадки-депресори.

Загальне лужне число є характеристикою нейтралізуючих властивостей оливи, її здатності переводити в нейтральні сполуки кислоти, що утворюються в двигуні внаслідок згоряння палива та окислення самої оливи. Оскільки лужне число оливи в процесі роботи знижується, бажано мати гарантований запас показників нейтралізуючих властивостей на весь термін зміни оливи. В нормативно-технічній документації з цієї причини обмежується нижня межа лужного числа. В основному нейтралізуюча здатність олив обумовлена введенням до їх складу зольних миючих присадок, що мають лужний резерв. Роль беззольних присадок при цьому невелика. Обмеження верхньої межі сульфатної зольності моторних олив накладає обмеження на збільшення лужного числа.

Загальне кислотне число характеризує наявність у оливі кислих продуктів, що утворюються в процесі старіння оливи та забруднення її продуктами згоряння

палива. Визначається кількістю лугу в мг, необхідним на нейтралізацію 1г оливи. Кислотне число є показником, що характеризує корозійну активність оливи. При оцінці якості оливи за кислотним числом важлива не сама його величина, а характер її зміни порівняно з первісною та швидкість наростання.

Температура спалаху - це температура, при якій пари нагрітої оливи в суміші з повітрям спалахують при контакті з полум'ям. Може визначатися в закритих або відкритих ємностях. Спалах у закритій посудині відбувається за нижчої температури, ніж у відкритій, на 15-25°C залежно від виду нафтопродукту. Для циркуляційних олив зміна температури спалаху оливи є показником зміни її фракційного складу внаслідок випаровуваності чи потрапляння палива.

Температура застигання - це температура, при якій олива втрачає текучість. Це важливо при виборі температурного діапазону працездатності оливи. Для забезпечення надійного запуску ДВЗ з холодного стану мінімальна температура навколишнього повітря повинна бути на 10-15 °C вище температури застигання оливи.

Коксованість характеризує схильність оливи до нагароутворення в умовах високої температури. Коксованість визначається величиною відношення ваги коксового залишку до ваги кількості оливи, що утворила його, у відсотках. Для циркуляційних олив коксованість є показником ступеня їхнього старіння внаслідок впливу підвищених температур та забруднення продуктами зношування та неповного згоряння палива [5].

Мийно-диспергуючі властивості характеризують здатність оливи забезпечувати необхідну чистоту деталей двигуна, підтримувати продукти окиснення та забруднення у зваженому стані. Чим вищі мийно-диспергуючі властивості оливи, тим більше нерозчинних речовин (продуктів старіння) може утримуватися у робочій оливці без випадання у осад, тим менше лакових відкладень та нагароутворень утворюється та залишається на гарячих деталях.

Антиокислювальні властивості. Умови експлуатації моторних олив у двигунах настільки жорсткі, що запобігти їх окисненню повністю не вдається. Відповідною очисткою базових олив від небажаних сполук, які присутні у сировині, а також

додаванням антиокислювальних присадок можна значно загальмувати процеси окиснення оливи, які призводять до зростання її в'язкості та корозійної активності, здатності до утворення відкладень, швидкого забивання оливних фільтрів та до інших небажаних наслідків. Окиснення оливи у двигуні найбільш інтенсивно відбувається у тонкому шарі на металічних поверхнях деталей, що нагріваються до високої температури (поршень, поршневі кільця, циліндр).

Протизношувальні властивості. Здатність моторних олив зменшувати інтенсивність зношування деталей, що труться, залежить від хімічного складу та полярності компонентів базової оливи, а також від складу композиції присадки. Важливе значення має також в'язкісно-температурна характеристика оливи з додатками, а саме: ефективна в'язкість за високої температури (130-180°C) та високому градієнті зсуву, залежність в'язкості від тиску, властивості граничних шарів олив, а також здатності мастильної композиції хімічно модифікувати поверхневі шари деталей, які труться.

Антикорозійні властивості. Корозійна активність моторних олив залежить від вуглеводневого складу базових компонентів, концентрації та ефективності антиокислювальних та антикорозійних присадок, наявності в оливі природних антикорозійних сполук та антиокислювачів. У більшості моторних олив в якості як антиокислювальних, так і антикорозійних присадок використовують діалкіл- або діаріл-дитіофосфати цинку.

Зольність визначається величиною мінерального залишку, що утворюється після прожарювання проби оливи. Вимірюється у відсотках. Для олив з присадками зольність є показником, що характеризує вміст у ньому присадок [6].

Про хімічний склад мін-олив судять за вмістом окремих груп вуглеводнів: парафінових, нафтових, ароматичних, а також асфальто-смолистих речовин, які виділяють хроматографічним способом. Приблизний груповий хімічний склад одного із типових зразків нафтової мін-оливи (відсоток об.) такий:

- моноциклічні, біциклічні та поліциклічні нафтени (44-45%);
- моноциклічні, біциклічні та трициклічні арени з нафтовими кільцями (32-35%);

- парафінові та ізо-парафінові вуглеводні (24-20%).

Чим вищими є густина і в'язкість оливи, тим, як правило, складнішим є їх хімічний склад, оскільки, із збільшенням молекулярних мас (М) вуглеводнів (ВВ), різко зростає кількість їх ізомерів. Загалом, вміст окремих груп ВВ у складі мін-олив визначається природою нафтової сировини та глибиною і способом їх очищення [5].

Сучасні оливи повинні відповідати багатьом вимогам, найважливіші з яких:

- високі миючі, дисперсно-стабілізуючі та солюбілізуючі властивості різних нерозчинних забруднень, що забезпечують чистоту деталей двигуна;
- висока термічна і термоокиснювальна стабільності дозволяють використовувати оливи для охолодження поршнів, підвищувати граничне нагрівання оливи в картері, збільшення інтервалу часу перед заміною;
- достатні протизносні властивості, що забезпечуються міцністю оливної плівки, необхідною в'язкістю при високій температурі та високому градієнті швидкості при зсуві, здатністю хімічно модифікувати матеріал поверхні металу при граничному терті та нейтралізування кислоти, що утворюється при окисненні оливи або з продуктів згоряння палива;
- відсутність корозійного впливу на матеріали деталей двигуна при його роботі, та при тривалих перервах;
- стійкість до старіння, протидія зовнішнім впливам з мінімальним погіршенням властивостей;
- пологість в'язкісно-температурної характеристики, що забезпечують холодний запуск, пропомпуваності при холодному запуску та надійне змащування в екстремальних умовах при високих навантаженнях і температурі навколишнього середовища;
- сумісність з матеріалами защільників, сумісність з каталізаторами системи нейтралізації відпрацьованих газів;
- висока стабільність при транспортуванні і зберіганні в регламентованих умовах;
- при високій і низькій температурах мала піноутворюваність;

- низька витрата на чад та мала леткість (екологічність).

До деяких олив висуваються специфічні, додаткові вимоги. Так, оливи, які загущені в'язкісними присадками, повинні виявляти достатньо високу стійкість до механічної та термічної деструкції [6].

1.3. Класифікація олив

Щоб правильно обрати оливу, їх класифікують за різними принципами.

За вихідною сировиною або походженням розрізняють наступні мастильні матеріали:

– мінеральні або нафтові, які виробляються шляхом відповідної переробки нафти і є основною групою вироблених олив (більше 90%). У свою чергу в залежності за способом одержання класифікуються на дистилятні, залишкові і компаундировані або змішані;

– рослинні і тваринні, органічного походження. Рослинні оливи отримують шляхом переробки насіння певних рослин, серед яких найбільш широко застосовуються в техніці – касторове, гірчичне і ріпакове. Тваринні оливи отримують шляхом переробки тваринних жирів, серед яких використовуються такі як: бараняче та яловиче сало, технічний риб'ячий жир, кісткові та спермацетові олії тощо. Слід зазначити, що органічні оливи мають вищі змащувальні властивості, але при цьому мають низьку термостабільність у порівнянні з нафтовими оливами. У зв'язку з цим їх застосування обмежене і найчастіше вони використовуються в сумішах з нафтовими;

– синтетичні, які отримують з різної сировини різними методами, у тому числі: каталітичною полімеризацією рідких або газоподібних вуглеводнів як нафтової, так і ненафтової сировини; синтез кремнійорганічних сполук (полісиліконів), одержання фторвуглеродних - олив і т.д [7].

За способом одержання. Оливи поділяються на дистилятні, отримані очищенням оливних фракцій (або дистилятів) вакуумної перегонки мазуту залишкові, отримані з гудрону - залишку від вакуумної перегонки мазуту компаундовані, отримані змішуванням різних олив дистилятних один з одним і з залишковими. Самостійну групу складають загущені оливи - приготовлені з базових олив запровадженням полімерних присадок [8].

Зазвичай при експлуатації олива виконує одну або дві будь-які функції залежно від його призначення. Тому в промисловості виробляють оливи, що мають певне призначення та забезпечують у цій галузі найбільший ефект.

Деякі з цих груп діляться ще на підгрупи з більш вузьких сфер застосування. Для кожної групи або підгрупи, залежно від призначення та умов застосування, є свої характерні показники якості. Так, для електроізоляційних олив найважливішими експлуатаційними властивостями є газостійкість і діелектричні втрати, які не відіграють ролі при експлуатації моторних олив. Для них одним із основних показників є миючі властивості. Для гідравлічних олив, що контактують з гумовими ущільненнями, дуже важлива хороша сумісність з ними, тобто вони не повинні викликати розчинення або набухання гум і т. д. Найбільший обсяг виробництва серед олив займають мастильні, які в свою чергу діляться на моторні індустриальні, трансмісійні, турбінні, газотурбінні, компресорні та приладові. У кожній групі або підгрупі є безліч марок олив, які визначаються показниками якості, способами отримання, наявністю присадок і т. д.

За призначенням мін-олив розрізняють два їх класи: змащувальні і незмащувальні. Кожен із цих класів включає ряд груп і підгруп олив, призначених для використання в різних типах техніки. Виділяють кілька груп олив залежно від їхнього функціонального призначення - мастильні, консерваційні, електроізоляційні, гідравлічні, технологічні, вакуумні, медичні та парфумерні (білі).

За призначенням оливи класифікуються за такими групами (табл. 1.1) за ДСТУ 4106.:

– моторні оливи (оливи для карбюраторних, дизельних і авіаційних двигунів);

- трансмісійні оливи (автотракторні, редукторні, оливи для гідравлічних муфт, гідротрансформаторів і автоматичних трансмісій);
- енергетичні оливи (турбінні, компресорні та електроізоляційні); – індустриальні оливи;
- консерваційні оливи;
- оливи спеціального призначення

Таблиця 1.1

Класифікаційні типи оливо за призначенням

Група оливо	Підгрупа оливо
Моторні	Для бензинових двигунів, дизелів та універсальні Для судових тітепловозних дизелів
Трансмісійні	Для механічних передач
Гідравлічні	Для гідростатичних і гідродинамічних передач та робочі рідини для гідравлічних систем
Турбінні	Газотурбінні Турбінні загального призначення Для роботи за високих температур та навантаження
Компресорні	Для поршневих та ротаційних компресорів
Індустриальні	Загального призначення Спеціального призначення Приладові
Оливи різного призначення	Циліндрові Холодильні Ізоляційні

Крім призначення, передбаченого ДСТУ, необхідно враховувати і вартість оливи. Так, для оливи вузлів тертя, що працюють у щадних умовах (при невисоких температурах і тисках, відсутності агресивних середовищ), чудово підходить найдешевший безприсадковий мінеральний ММ. Для механізмів, умови експлуатації яких висувають підвищені вимоги до протизносних, антиокислювальних, протизадирних, протискачкових, адгезійних властивостей

мастильних матеріалів застосовуються більш дорогі мінеральні, напівсинтетичні або синтетичні оливи з відповідними присадками [9].

Найважливіше значення при виборі оливи має індекс в'язкості (ІВ) – залежність в'язкості (ν) від температури.

До змащувальних мастильних матеріалів відносять:

а) моторні – для двигунів внутрішнього згоряння: автотракторні (автоли), авіаційні; дизельні;

б) для промислового обладнання і приладів – індустріальні, приладні;

в) для високонавантажених механізмів – трансмісійні, вісьові;

г) для поршневих парових машин – циліндрові; д) для парових і водяних турбін – турбінні;

е) для повітряних компресорів і холодильних машин – компресорні.

До незмащувальних відносять такі мастильні матеріали:

а) електроізоляційні – трансформаторні, конденсаторні, кабельні;

б) для гідравлічних і гальмівних систем;

в) для технологічних цілей – абсорбенти, для загартування металів, зм'ягчуючі агенти тощо;

г) для фармації і парфумерії (білі оливи).

На початку 1990-х років як доповнення до існуючих класифікацій товарних моторних олив за в'язкістю та експлуатаційними властивостями була прийнята класифікація базових олив (API Base Oil Classification), що систематизувала усі базові оливи на п'ять груп залежно від походження (способу виробництва) і способу очищення: мінеральні, напівсинтетичні, гідрокрекінгові, ПАО-синтетичні та «ненафтові» синтетичні (табл. 1.2)

Таблиця 1.2.

Категорії базових олив (API 1509, додаток E (2016))

Група	Вміст сірки, % ваг.	Вміст насичених вуглеводнів	Індекс в'язкості (ІВ)
I	> 0,03	< 90	80–119
II	≤ 0,03	≥ 90	80–119
III	≤ 0,03	≥ 90	≥ 120
IV	ПАО		
V	Усі інші синтетичні оливи, не уведені до груп I–IV		

Базові оливи селективного очищення зазвичай називаються базовими оливами групи I та характеризуються як такі, що містять менше 90 % насичених вуглеводнів (більше 10 % ароматичних вуглеводнів) і більше 0,03 % сірки. У табл. 1.2. показано основні групи базових олив за класифікацією API. Базові оливи групи II відрізняються від базових олив групи I, оскільки вони містять значно менше домішок (менше 10 % ароматичних вуглеводнів, менше 0,03 % сірки). Вони також мають інший зовнішній вигляд. Оливи групи II, виготовлені з використанням новітньої технології гідроочищення, настільки чисті, що вони на вигляд майже не мають кольору. Дані табл. 1.3 свідчать, що API визначає відмінність між базовими оливами груп II та III тільки в перерахунку на індекс в'язкості (ІВ). Базові оливи зі стандартним індексом в'язкості (від 80 до 119) відносяться до групи II, а базові оливи з нестандартним ІВ (120 +) відносяться до групи III. Оливи групи III називаються базовими оливами з дуже високим ІВ. Технологічно сучасні базові оливи групи III виготовляються з використанням тієї ж технологічної схеми, що й сучасні базові оливи групи II. Більш високий ІВ досягається підвищенням інтенсивності експлуатації установки для гідрокрекінгу або переходу на подачу сировини з більш високим ІВ.

Сучасні базові оливи групи III мають властивості, що дозволяють експлуатувати їх за найскладніших умов, у багатьох випадках вони мають експлуатаційні характеристики, відповідні або вищі за показники традиційних синтетичних олив. Відомо, що оливи на основі ПАО порівняно зі стандартними нафтовими оливами мають кращі експлуатаційні характеристики (такі як ІВ, температура перепаду текучості, випаровуваність та стійкість до окиснення). ПАО – коротколанцюгові поліальфаолефіни, що отримують хімічним синтезом. Під час виробництва сучасних базових олив є можливість незалежно варіювати ІВ, межею

температури текучості, випаровуваністю та стійкістю до окиснення. Сучасні оливи групи III можуть перевищувати експлуатаційні характеристики ПАО за деякими суттєвими для ММ параметрами, такими як додаткова розчинність, змащувальна здатність та зносостійкість. Базові оливи групи III в наш час можуть конкурувати з сировиною з ПАО і за експлуатаційними характеристиками. До параметрів експлуатації готових змащувальних продуктів, за якими оливи групи III повинні конкурувати з оливами групи IV, відносяться:

- температура втрати текучості;
- випаровуваність за NOACK;
- стійкість до окиснення.

Базові оливи групи V – інші базові оливи, що отримують хімічним синтезом. Найчастіше використовують поліефірні оливи (ПЕО). На сьогодні на практиці формується новітня група базових олив – синтетичні рідини (полігліколеві (ПГО), поліалкіленгліколеві (ПАГО), алкільовані ароматичні сполуки (ААС), силіконові (SIO) – полімери або олігомери, одержані методом хімічного синтезу з різних мономерів. Ті оливи, що створені на основі груп I і II (з малим додаванням інших базових олив) називають мінеральними оливами. Напівсинтетичними є оливи, що створені на базових оливах з груп I та II, а також базових олив вищих груп у визначених обсягах. Віднесення оливи до напівсинтетичних здійснюється на основі оцінки відсоткового вмісту базових олив груп III, IV та V у базовому складі, мінімальне значення якого різниться у різних країнах. Зазвичай це 25 % або 30 %. Це значить, що можлива ситуація, коли олива з вмістом у своїй базі 74 % групи II і 26 % групи III в одній країні буде вважатись напівсинтетичною, в іншій – мінеральною [7].

1.4. Технологія одержання нафтових олив

Нафтові базові оливи – отримують із залишку атмосферної перегонки нафти і видалення з нього бензинових і дизельних фракцій (мазуту), що утворюється після. Цей залишок піддається подальшій переробці, включаючи вакуумну перегонку, очищення, деасфальтизацію, депарафінізацію та інші процеси нафтопереробки.

Процеси атмосферної і вакуумної перегонки (тобто процесів розділення) мазуту технологічно реалізуються в межах одного промислового комплексу – на так званій атмосферно-вакуумній установці (рис. 1.1).

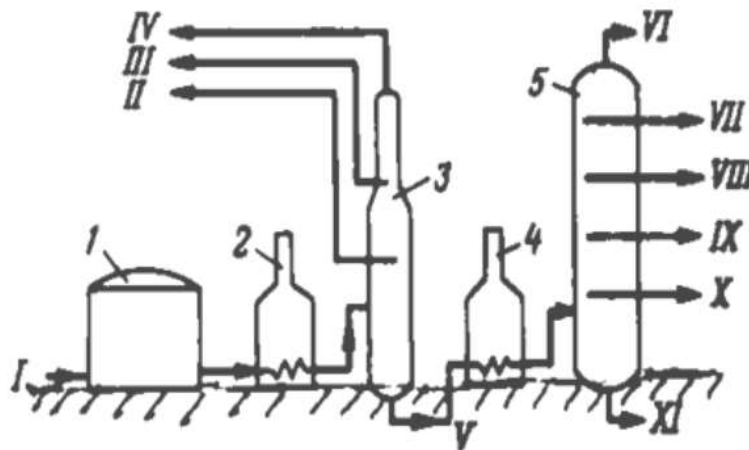


Рис. 1.1. Схема атмосферно-вакуумної устатки переробки мазуту на оливні дистиляти

1 – резервуар для мазуту; 2, 4 – печі; 3 – атмосферна колона; 5 – вакуумна колона; I – первинний мазут; II – газойль; III – широка бензинова фракція; IV – бензина; V – вторинний мазут; VI – вакуумний газойль; VII – легка веретенна олива; IX – моторна олива; X – важка моторна олива; XI – бітум.

Важливою метою вакуумної перегонки вторинного мазуту (рис. 1.2) є регулювання температури спалаху і в'язкості, які є визначальними характеристиками оливних фракцій. За умов вакуумної перегонки в'язкість – характеристичний параметр, що є функцією температурних інтервалів кипіння, а отже і середньої молекулярної маси фракцій.

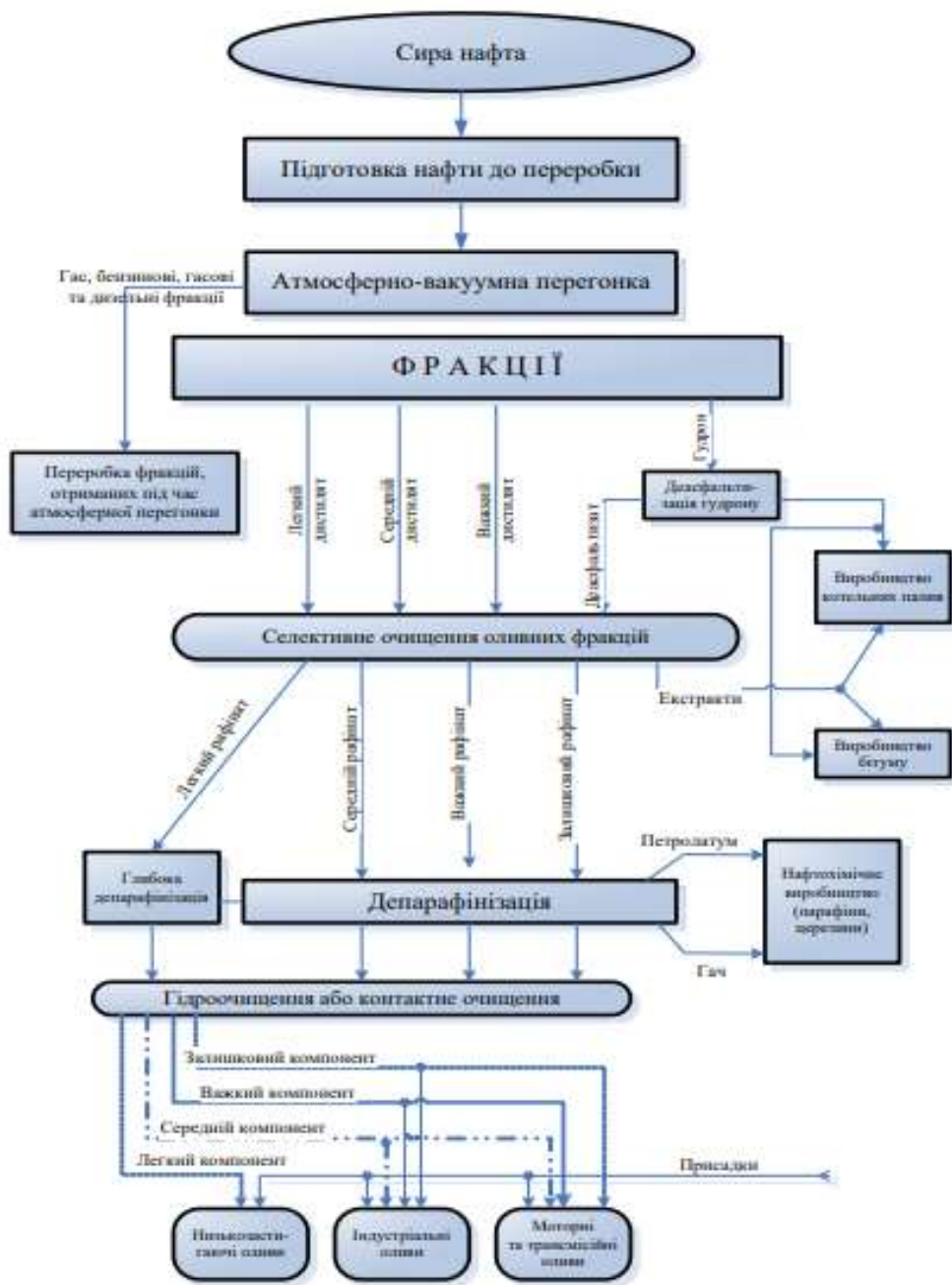


Рис. 1.2. Загальна технологічна схема виробництва оливи

При згадці ММ зазвичай мають на увазі оливи на мінеральній основі.

Оливи нафтового походження або мінеральні оливи (мін-оливи) – суміш високомолекулярних вуглеводнів різних класів, які призначені для змащування контактних поверхонь вузлів тертя машин, механізмів, приладів, устаткування; електроізоляційних цілей; в якості робочих рідин у гідросистемах, а також обробки металів тощо.

Мінеральні компоненти продовжують кількісно лежати в основі ММ. Нафтохімічні компоненти та, у все зростаючій мірі, похідні продуктів перероблення нафтової промисловості знаходять все більш широке застосування завдяки їх екологічній сумісності та деяким технічним перевагам. Оливи, на які припадає понад 90% загального споживання ММ, складаються в середньому на 93% з базових олив і на 7% з хімічних присадок та інших компонентів (частка може коливатися від 0,5 до 40%).

Компаундування базових олив одержують шляхом змішування дистилляту та залишкових компонентів. Змішування компонентів проводиться як для одержання заданої в'язкості, так і для досягнення необхідного вуглеводневого складу базових олив [4].

Бажані компоненти базових олив:

- ізопарафінові вуглеводні;
- нафтово-парафінові вуглеводи;
- моно і біцикличні ароматичні вуглеводні з довгими бічними ланцюгами.

Небажані компоненти базових олив:

- поліцикличні ароматичні вуглеводні;
- тверді парафінові вуглеводні;
- смолисті й асфальто-смолисті сполуки;
- неграничні вуглеводні;
- елементоорганічні сполуки.

Виробництво товарних олив складається з двох стадій – виробництво базових олив і змішування компонентів (компаундування). Виробництво великої кількості різновидів олив технічно та економічно недоцільно. Для уникнення цього нафтопереробною промисловістю продукується обмежена кількість базових олив, що можуть змішуватися між собою та з додатками на оливозмішувальних заводах для одержання товарних олив з необхідними експлуатаційними властивостями. Базові оливи розрізняються між собою в'язкістю, хімічним складом і деякими іншими властивостями. Компаундування олив є відносно нескладним технологічним процесом, що може здійснюватися на порівняно невеликих

оливозмішувальних заводах. Блок-схема загального технологічного процесу виробництва базових мінеральних олив складається з низки технологічних процесів (деталізована схема технологічного процесу отримання товарних олив див. вище на рис. 1.2):

- атмосферна перегонка, за якої відділяються низькокиплячі фракції (світлі нафтопродукти) та атмосферний залишок або мазут, що є сировиною для вакуумної перегонки для виробництва олив;

- вакуумна перегонка дозволяє позбутися висококиплячих компонентів (гудрон) і розділити продукт переробки на ряд фракцій (дистилятів), які мають різні температури википання, а отже і різну молекулярну масу, склад і властивості (густина, в'язкість, індекс в'язкості, температуру спалаху тощо); вакуумна перегонка атмосферного залишку (мазуту) здійснюється за значно нижчих температур у вакуумі, що дозволяє переганяти в'язкі продукти. Одержують фракції олив – вакуумні дистиляти з різною в'язкістю та вакуумний залишок, з яких виробляють високов'язкі базові оливи;

- очищення (сірчаноокислотне, адсорбційне, гідроочищення, селективне та ін.) проводиться для видалення небажаних компонентів (наприклад сірчистих і неграничних вуглеводнів тощо), які у процесі роботи олив можуть робити негативний вплив. Зазначені вище методи очищення в залежності від обраної технологічної схеми можуть застосовуватися як самостійно, так і в сполученні з іншими методами.

Класична технологія отримання мінеральних олив полягає в поступовому очищенні попередньо виділених з нафти оливних фракцій (див. рис. 1.2). За такою технологією виробляється до 85 % всіх мінеральних олив. Порівняно невеликий вибір мінеральних олив, вироблених з нафти без будь-яких добавок, сьогодні називається базовими оливами. Основні фракції вакуумної перегонки атмосферного залишку (мазуту): – легка вакуумна олива (температура кипіння 300-350 °С); – середня вакуумна олива (температура кипіння 350-420 °С); – важка олива (температура кипіння 420-500 °С). За фракційним складом базові оливи поділяються

на дистилятні, компаундовані та залишкові. Дистилятними оливами є окремі фракції або їх суміші.

Нафтові базові оливи, отримані за традиційними схемами виробництва та очищення, являють собою складні суміші вуглеводнів (ізопарафінових, нафтопарафінових, нафто-ароматичних, ароматичних різної ступені циклічності) з молекулярною масою від 300 до 750 і утримуючих у складі молекул 20-60 атомів вуглецю, а також гетероорганічних сполук (утримуючих кисень, сірку, азот і деякі метали). Ці оливи мають індекс в'язкості приблизно 90-100 одиниць [12].

Процеси очищення нафтових олив включають в себе:

- деасфальтизація проводиться для видалення високомолекулярних продуктів з високов'язкого залишку після вакуумної перегонки асфальтенів, що викликають підвищене нагаро- і лакоутворення при роботі олив. Очищена оливна фракція (деасфальтизат) використовується як компонент базових олив.

- депарафінізація служить для видалення з дистилятів і деасфальтизатів високоплавких парафінів, що підвищують температуру загустіння олив;

- селективна очистка - процес переробки нафтової сировини, спрямований на покращення якості оливних фракцій.

- інші технологічні процеси для поліпшення якості базових олив: гідрування, каталітичний гідрокрекінг, очищення відбілюючою глиною, кристалічним алюмосилікатом або цеолітом тощо.

Процеси виробництва та очищення базових олив можуть комбінуватися різними способами.

1.5. Процеси очищення нафтових олив

Вельми важливим етапом виробництва базових мін-олив є їх очищення, оскільки вакуумні дистиляти забруднені небажаними компонентами, які роблять практично неможливим безпосереднє їх використання. Лише видалення цих компонентів дозволяє одержувати функціонально якісні оливи навіть із нафт з високим вмістом парафінів чи аренів, а також сполук сірки тощо.

Таблиця 1.3.

Типові властивості оливних фракцій і бітуму, одержуваних переробленням мазуту (з нафт нафтової основи) на атмосферно-вакуумній установі (фракції VII-XI)

Властивості	Мазут	Фракції				
		VII	VIII	IX	X	XI
Густина за 15 °С, г/см ³	0,942	0,900	0,915	0,930	0,936	1,017
В'язкість, мм ² /с:						
• за 40 °С	371,0	10,1	26,6	119,0	385,0	-
• за 100 °С	21,8	2,48	4,25	9,73	19,5	3100
Індекс в'язкості	65	52	28	36	37	-
Температура спалаху, (t _{спал.}), °С	203	160	181	221	258	338
Температура розм'якшення (t _{рз.}), (кільце і шар), °С	-	-	-	-	-	45

Для очищення первинних олив використовують різні процеси, такі як:

- каталітичне гідрогенування (гідроген-очищення);
- очищення реакційноздатних компонентів сірчаною кислотою (кислотне очищення) з видаленням залишку цього очищення;
- очистка лугом;
- адсорбція;
- селективне очищення – екстрагування селективними розчинниками.

Саме цей комплекс очищення призводить до покращення стійкості до окиснення і в'язкісно-температурних характеристик товарних олив. Крім того, ці процеси дозволяють видаляти із первинних олив сульфідні гетероциклічні сполуки

(зокрема похідні тіофену), які є «природними» прискорювачами окиснення. Очищення покращує приємність олив до синтетичних інгібіторів окиснення пропорційно глибині очищення.

1.5.1. Гідроген-очищення

Метою процесу гідроочищення олив є поліпшення кольору та стабільності, деяке підвищення індексу в'язкості, значне зниження вмісту сірки та коксу. Гідроочищення олив може ефективно застосовуватися в різних поєднаннях з основними процесами оливного виробництва залежно від якості сировини та вимог до готових олив. Зазвичай оливи піддають гідроочищенню після очищення вибірковими розчинниками. Гідродоочищення олив – гідроочищення застосоване замість очищення відбілюючими землями [11].

Депарафіновані оливи з дистилатних рафінатів піддають гідроочищенню після очищення фенолом і фурфуролом, а також депарафіновані оливи з залишкових фракцій після деасфальтизації пропаном і фенольного очищення. Крім того, є можливе застосування процесу гідроочищення до та замість селективного очищення. Енергетичні оливи, одержувані очищенням селективними розчинниками, не володіють необхідною стабільністю проти окислення. Застосування гідрування, навпаки, призводить до отримання в цьому випадку високостійкої оливи. Оливи, очищені селективними розчинниками, мають більш однорідний склад і містять менше сірчистих сполук, смол і поліциклічних ароматичних вуглеводнів, ніж неочищені продукти тих же меж википання. Ця обставина призводить до необхідності проводити гідрування рафінатів у більш м'яких умовах. Побічними продуктами гідроочищення є сірководень, вуглеводневі гази і відгін (к.к. нижче 350°C). Сірководень використовується для виробництва сірки або сірчаної кислоти, вуглеводні гази застосовуються як паливо безпосередньо на установці, відгін додається до котельних палив для зниження їх в'язкості.

1.5.2 Очищення сірчаною кислотою

При обробці сірчаною кислотою з оливної фракції видаляються смолисто-асфальтенові речовини, ненасичені вуглеводні, нафтеніві кислоти, частково азотисті та сірчисті сполуки, поліциклічні ароматичні вуглеводні. Оливна фракція, оброблена сірчаною кислотою, розшаровується на два шари.

Нижній шар - кислий гудрон - складається з продуктів реакції, надлишку кислоти, сполук, що розчинилися в кислоті, і оливи, механічно захопленої в нижній шар.

Верхній шар - кисла олива - складають вуглеводні оливи і незначна кількість продуктів реакції та кислоти, розчинених у оливі. Параметри сірчано-кислотного очищення (а також залужування та водного промивання), які залежать від хімічного складу та в'язкості сировини та від необхідної якості очищеного продукту, у кожному окремому випадку підбираються дослідницьким шляхом. Результати очищення залежать від температури очищення, тривалості контакту оливи з кислотою, концентрації та витрати сірчаної кислоти, порядку введення кислоти. Очищення олив сірчаною кислотою слід вести при більш низьких температурах. Підвищення температури посилює реакцію утворення сульфокислот, що призводить до великих втрат; крім того, при вищій температурі посилюється розчинення гудрону в кислій оливі, через що погіршується колір товарного продукту. Сульфатна кислота, що застосовується для очищення, має концентрацію від 92 до 96%. Активність сірчаної кислоти значно знижується при міцності її нижче 90%. Кислий гудрон містить від 25 до 70% непрореагованої сірчаної кислоти. Витрата сірчаної кислоти на очищення залежить як від якості сировини, так і від необхідного ступеня очищення. Зі збільшенням витрати кислоти колір оливи покращується. Очищений продукт зазвичай містить вологу, яка розбавляє кислоту і знижує її ефективність. Тому перед очищенням оливу підсушують, застосовуючи для осушування 0,25-2% (мас.) тієї ж сірчаної кислоти, що і для очищення. Після підсушування кислий гудрон видаляють і далі обробляють оливу порціями кислоти по 3-4% (мас.), Щоразу ретельно осаджуючи і відокремлюючи кислий гудрон. Залишкові оливи очищають в один прийом через погане осадження кислого гудрону [5].

1.5.3. Очистка лугом.

Очищення лугом доповнює сірчаноокислотну. Відбувається нейтралізація кислотних сполук, що утворюються при обробці сірчаною кислотою. Для лужного очищення використовують 10% водний розчин гідроксиду натрію. Після обробки виріб промивають водою для видалення залишків лугу та деяких солей, а потім сушать перегрітою парою. У очищеному нафтопродукті не повинно бути залишків кислот і лугів.

1.5.4. Адсорбційне очищення

Адсорбційне очищення олив полягає в його пропущенні через шар адсорбенту - високопористої речовини, структура якого дозволяє затримувати в собі ряд розчинених домішок. Як такий високопористий матеріал можуть виступати природні матеріали, такі як відбілююча глина і боксити, а також спеціально підібрані матеріали, такі як силікогель або оксид алюмінію. Ефективність адсорбційного очищення сильно залежить від співвідношення розмірів пор і частинок, що затримуються. Висока ступінь очищення даних методів має зворотний бік як дорожнечі виробництва адсорбуючих матеріалів, які під час експлуатації вимагають періодичної регенерації, а гіршому разі є одноразовими. Природні адсорбенти обходяться дешевше, але й ефективність їх помітно поступається штучним. Апарати щодо адсорбції називаються адсорберами.

1.5.5. Селективне очищення.

Селективне очищення оливи є одним із найпоширеніших методів очищення нафти за допомогою розчинників, які мають вибрані розчинні властивості. Існує два методи селективного очищення: 1) розчинення небажаних домішок, коли вуглеводневий склад нафти залишається незмінним; 2) видалення основної частини оливи, домішки не розчиняються. У першому випадку розчинник видаляють перегонкою від домішок, а в другому - з очищеної оливи і повторно використовують. Як розчинник рідкий пропан, який розчиняє компоненти нафти і фенолу, нітробензол, фурурол для вилучення шкідливих домішок.

РОЗДІЛ 2. СЕЛЕКТИВНІ РОЗЧИННКИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ОЛИВ

2.1. Використання селективних розчинників в процесах очистки олив

Оливні фракції складаються із суміші вуглеводнів різних класів та гетероциклічних сполук різноманітної будови. Фізичні властивості вуглеводнів залежать так як від їх приналежності до певного класу, так і від молекулярної маси. Фізичні властивості гетероциклічних сполук відрізняються від властивостей вуглеводнів. Зокрема, всі ці сполуки по-різному і за різних температур (вибірково) розчиняються в ряді органічних розчинників.

Вибірчими, або селективними, розчинниками називають такі рідкі речовини, які мають здатність вилучати при певній температурі із суміші (наприклад, з нафтопродукту) тільки якісь певні компоненти, не розчиняючи інших компонентів і не розчиняючись у них. Найбільший інтерес для цілей очищення представляють такі розчинники, які здатні розчинити різні речовини, що входять до складу олив, при різко відмінних практичних температурах розчинення.

Іноді розчинники добре розчиняють вуглеводні, а не бажані компоненти осаджуються з розчину і легко відокремлюються. На цьому принципі засновані процеси видалення смолисто-асфальтенових речовин (деасфальтизація) і твердих вуглеводнів (депарафінізація).

В інших процесах навпаки, розчинники добре розчиняють небажані компоненти, але майже не розчиняють цінних компонентів оливної фракції. Цей спосіб застосовується при селективному очищенні фенолом і фурфуролом. Очищений продукт та концентрат небажаних компонентів у кожному процесі мають свої назви. Так, при деасфальтизації очищена оливна фракція називається деасфальтизатом, а концентрат смолисто-асфальтенових речовин асфальтом. При депарафінізації одержуємо депарафіновану оливу (деп-оливу, депарафінат) і концентрат твердих вуглеводнів, званий або гач, або петролатум. При фенольному та фурфурольному очищенні отримуємо - очищену оливу-рафінат та концентрат смолистих, асфальтенових та поліциклічних ароматичних вуглеводнів – екстракт.

Селективність розчинників не ідеальна, тобто розчинник повністю розчиняє одну із фаз і частково другу. Наприклад, фенол добре розчиняє поліциклічні ароматичні вуглеводні, але при цьому частково розчиняє і вуглеводні оливи. Отже, фенол має низьку селективність або хорошу загальну розчинну здатність. Низька селективність призводить до того, що разом з екстрактом або з гачем захоплюються цінні компоненти оливи, а в деасфальтизат потрапляють смоли та асфальтени. У першому випадку зменшується вихід оливи, у другому погіршується якість деасфальтизату [10].

Додавання води, а також бензолу і толуолу змінює селективність і загальну розчинну здатність таких розчинників, як фенол, фурфурол, дихлоретан, спирти, кетони. Додавання води підвищує селективність розчинника і знижує його загальну розчинну здатність. Введення бензолу і толуолу, навпаки, знижує селективність розчинника, при цьому підвищується його загальна розчинна здатність.

Нижче наводяться загальні вимоги до розчинників.

1. Розчинник повинен володіти яскраво вираженою виборчою розчинністю, що зберігається в широкому інтервалі температур.

2. Розчинник не повинен добре розчинятися в продукті, що очищається.

3. Бажана велика різниця густини розчинника та сировини, що полегшує процес поділу на фази.

4. Розчинник повинен бути хімічно стабільним і хімічно інертним по відношенню до сировини, нетоксичним, непорушно небезпечним і не повинен викликати корозії апаратури.

5. Розчинник повинен легко та повно регенеруватися. Для цього його температура кипіння повинна бути значно нижчою за температуру кипіння оливи. Проте дуже низька температура кипіння також небажана, бо призводить до необхідності вести процес під тиском.

6. Розчинник повинен мати низьку теплоту випаровування, що сприяє зниженню енергетичних витрат і витрати охолоджуючої води.

7. Розчинник має бути дешевим і недефіцитним.

Для процесів очищення олив виборчими розчинниками також мають значення такі фактори: температура процесу, критична температура розчинення оливної фракції в розчиннику, співвідношення розчинника і сировини, спосіб взаємодії розчинника з сировиною. Тиск дається взнаки лише при використанні в якості розчинників зріджених газів (пропан, сірчистий газ).

Регенерація розчинника з розчинів олив і розчинів небажаних компонентів здійснюється в кілька стадій: спочатку розчинник відганяють при підвищеному або атмосферному тиску, потім із застосуванням водяної пари і іноді з використанням вакууму. Процес регенерації розчинника з рафінованого розчину здійснюється у два ступені: спочатку у випарній колоні після підігріву в теплообміннику та печі, потім у відпарній колоні. Регенерація розчинника з екстрактного розчину здійснюється в три ступені: відкачуваний з низу колони розчин надходить у сушильну колону, потім, піддається процесу відгону розчинника в колоні і далі остаточної відпарювання парів розчинника водяною парою. Вибір розчинника для екстракції залежить головним чином від його селективності. Тобто розчинник необхідно вибирати за правилом: гарний розчинник для небажаних компонентів і поганий розчинник для «оливних» насичених вуглеводнів. Залишковий вміст розчинника в продуктах очищення не повинен перевищувати 0,005-0,02% (мас.). Цінні вуглеводні оливи, як вже було згадано, можуть потрапляти в екстракт або в гач. В основному це відбувається через недостатню селективність розчинника по відношенню до вугілля водень, що за своєю будовою займає проміжне положення між цінними і небажаними компонентами оливи. Втрата цих компонентів, що отримали назву внутрішнього рафінату при фенольному та фурфурольному очищенні або оливи у разі депарафінації, знижує вихід цільового продукту. Внутрішній рафінат можна виділити за допомогою наступних технологічних прийомів:

- 1) зниження температури екстрактного розчину;
- 2) додавання води в екстрактний розчин;
- 3) додавання екстракту в екстрактний розчин;
- 4) промивання порцією свіжого розчинника за підвищеної температури.

При цьому перші три методи підвищують селективність розчинника, що призводить до виділення з екстрактного розчину внутрішнього рафінату, а четвертий сприяє виділенню оливи з гача або петролатуму.

2.2. Фурфурольна і фенольна очистка олив

Досі найбільш поширеними розчинниками в промисловій практиці є фенол і фурфурол. При взаємодії з оливна фракцією вони добре розчиняють небажані компоненти оливи і відносно мало розчиняють цінні вуглеводні. При обробці оливи розчинником утворюються дві фази. Верхня фаза - рафінатний розчин містить оливу з невеликою кількістю розчинника, нижня фаза - екстрактний розчин містить основну масу розчинника та небажані компоненти. Кількість розчинника має бути оптимальною.

Фурфурол — це органічна сполука з формулою C_4H_3OCHO (рис. 2.1.). Це безбарвна рідина, хоча комерційні зразки часто коричневі. Він має альдегідну групу, приєднану до 2-положення фурану. Це продукт зневоднення цукрів, як і в різноманітних побічних продуктах сільського господарства, включаючи кукурудзяні качани, вівсяні, пшеничні висівки та тирсу. Фурфурол отримують лише з лігноцелюлозної біомаси, тобто його походження є нехарчовим або не на основі вугілля/нафти. Окрім етанолу, оцтової кислоти та цукру, це одна з найстаріших поновлюваних хімічних речовин. Він також міститься в багатьох оброблених харчових продуктах і напоях.

Молярна маса - 96,0846 г/моль

Густина - 1,16 г/см³

t° плавлення – -38°C

t° спалаху – 129 °C

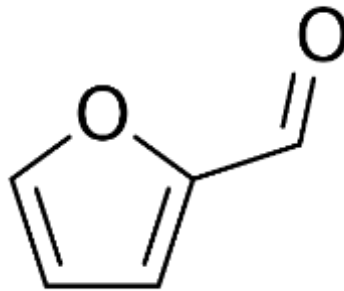


Рис. 2.1. Структурна формула фурфуролу

Фенол (також званий карболовою кислотою) є ароматичною органічною сполукою з молекулярною формулою C_6H_5OH (рис. 2.2.). Це біла кристалічна тверда речовина, яка є летючою. Молекула складається з фенільної групи ($-C_6H_5$), зв'язаної з гідроксигрупою ($-OH$). Помірно кисла, вимагає обережного поводження, оскільки може викликати хімічні опіки.

Основним розчинником, що використовується в Україні є фенол. Фенол спочатку добувався з кам'яновугільної смоли, але сьогодні виробляється у великих масштабах (близько 7 мільярдів кг/рік) із нафтової сировини. Це важливий промисловий товар як попередник багатьох матеріалів і корисних сполук.

Молярна маса - 94,111 г/моль

Густина - 1,0722 г/см³ (при 20 °С); 1,0545 г/см³ (при 45°С)

t° плавлення – 42°С

t° кипіння – 182°С

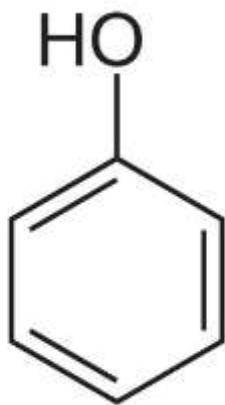


Рис. 2.2. Структурна формула фенолу

Очищення технічних олив фурфуролом (в якості екстрагента) характеризується селективністю вищою у порівнянні із селективністю SO_2 .

Фурфурол менш токсичний, дає більш високий (на 12-15 % (мас.)) вихід рафінату і значно економічніший за фенол внаслідок нижчих значень температури кипіння і питомої теплоти випаровування. Але в ряді випадків, зокрема при очистці залишкових олив, якість рафінату після фурфурольного очищення гірше, ніж після фенольної, і збільшення співвідношення фурфурол:сировина не дає жодного ефекту. Фурфурол гірше ніж фенол розчиняє смоли, тому оливи після фурфурольного очищення мають більш темний колір [11].

Фенол добре витягує з олив смолисті, поліциклічні та частково сірчисті сполуки. Селективність Фенолу нижче, ніж фурфуролу, а здатність, що розчиняє, вище. До недоліків фенолу відносяться його здатність осмолятися (хоча і меншою мірою, ніж фурфурол), токсичність, досить висока розчинність у воді, висока температура плавлення і корозійний вплив на апаратуру.

2.3. Процес очистки нафтових олив N-метилпіролідон

Найбільш сучасним і ефективним процесом очищення оливних дистилатів і деасфальтизатів є селективне екстрагування таким високо селективним і нетоксичним розчинником, як н-метил-2-піролідон (НМП): $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}(\text{O})\text{-N-CH}_3$ (рис. 2.3.). Безбарвна прозора рідина (25 °С вище); Чистота $\geq 99,9\%$; Вода $\leq 0,01\%$; Показник заломлення 1.468-1.471; Густина 1.032-1.035, розчинний у воді і в

органічних розчинниках, є похідним від α -пірролідона – п'ятичленного гетероцикла $C_3H_6C(O)-NH$.

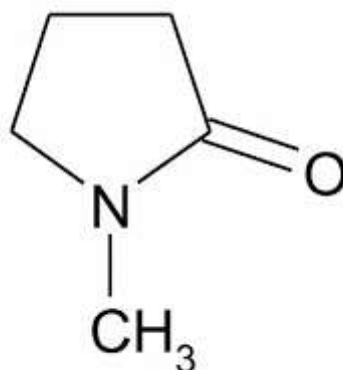


Рис. 2.3. Структурна формула N-метилпірролідону

N-метилпірролідон стабільний, неагресивний та має температуру кипіння $206^{\circ}C$, температуру плавлення мінус $240^{\circ}C$, менш токсичний і більш селективний, ніж фенол і фурфурол.

За кордоном нині проводять заміну фенолу на N-МП. У Сполучених Штатах вже всі фенольні установки замінені на N-МП, також проводиться будівництво нових. Також відбувається скорочення фурфурольних установок.

За кордоном основними фірмами, що реалізують процес очищення олів N-МП, є «Еххон» та «Техасо».

2.4. Процеси очистки парними розчинниками (дуосол)

Ще одним сучасним, високоефективним процесом очищення технічних мін-олив (дистилятів) є, так званий, «дуосол-процес», який базується на використанні двох розчинників, які не змішуються між собою, а саме:

- пропан, який утворює фазу рафінату;
- суміш фенолу та крезолів (так зване «селекто»), яка екстрагує небажані ацени і нафтени, асфальтени і смоли, а також інтенсивно забарвлені сполуки.

Процес «дуосол» використовують для виробництва базових мін-олив з високими значеннями ІВ, світлого кольору і низької коксуємості із дистилятів або

залишків перегонки майже будь-якого походження. Ефективність процесу «дуосол» з метою селективного очищення як дистилата, так і залишка перегонки, можна оцінити на основі аналізу даних табл. 2.1.

Процес «дуосол» з одночасним екстрагуванням і деасфальтизацією використовують головним чином для одержання високоякісних деасфальтизатів із вакуумних залишків. Нетоксичність, висока селективність і універсальність щодо очищення як парафіністих, так і нафтенистих мін-олив роблять НМП перспективним альтернативним розчинником.

Таблиця 2.1.

Усереднена характеристика ефективності процесу «дуосол» селективного очищення як дистилатної оливи, так і залишку перегонки

Показник	Оливний дистилат			Залишок перегонки		
	сировина	рафінат*	екстракт	сировина	рафінат*	екстракт
Густина за 15°C, г/см ³	0,897	0,876	0,999	0,964	0,895	1,025
В'язкість, мм ² /с за:						
• 40 °C	49,0	45,5	-	-	438	-
• 100 °C	6,4	6,6	-	31,2	29,4	-
Індекс в'язкості	6,4	6,6	-	158	95	-
Константа в'язкість-тиск	0,839	0,811	-	0,876	0,809	-
Вихід, % об.	-	73,0	27,0	-	43,6	56,4
*Депарафінізований до $t_{заст.} = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$.						

Очищення парними розчинниками використовується переважно для отримання залишкових олів покращеної якості.

Даний процес характеризується спільним використанням двох не змішуваних абсолютно різних за своєю природою розчинників. Один з них - рідкий пропан, який добре витягує вуглеводні з сировини і сприяє осадженню небажаних компонентів (смола, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів), другий – суміш фенолу та крезолу, яка добре розчиняє саме ці небажані компоненти. Обидва розчинники різко відрізняються один від одного за фізичними властивостями і незначно розчиняються один в одному. Велика різниця в густині дозволяє легко розділити на два шари

розчини екстракту та рафінату. Температури кипіння різні, що дає можливість регенерувати з розчинів екстракту і рафінату за окремістю спочатку пропан, потім феноло-крезольною суміш [11].

У вітчизняній нафтопереробці набув поширення сумісний процес легкої деасфальтизації пропаном з очищенням парними розчинниками. В результаті цього процесу отримують очищений оливний дистилят, тобто рафінат, а також екстракт і асфальт.

2.5. Використання селективних розчинників в процесах регенерації олив

Як відомо, відпрацьовані мастильні матеріали нині становлять суттєву екологічну небезпеку. Ці матеріали становлять близько 60% всього забруднення нафтопродуктами, або 20% загального техногенного забруднення.

В Україні до 75 % всіх відпрацьованих олив скидається в ґрунт і, відповідно, у водоймища. На регенерацію надходить лише 14-15%, знищується близько 10%. Аналогічні цифри для Європейського Союзу становлять відповідно 17% ,63% та 20%. Виходячи з цього, необхідність подальшого розвитку методів очищення відпрацьованих олив, удосконалення системи моніторингу та розробка законодавчих актів, що регулюють обіг мастильних матеріалів є актуальними.

Регенерація — складна, як правило, багатостадійна процедура, яка може включати кілька видів очищення олив. Так, відрізняють фізичні, фізико-хімічні і хімічні технології. При цьому визначені етапи можуть поєднуватися/видалятися в процесі регенерації або виконуватися в певній послідовності. В залежності від необхідного кінцевого результату, властивостей вихідного сировини і передбачуваного подальшого застосування продуктів регенерації, відпрацьована олива може підлягати повній або частковій очистці.

Селективне очищення відпрацьованих олив засноване на вибіркового розчиненні окремих речовин, які забруднюють оливу: сірчистих, кисневих і нітрогенвмісних сполук, а також при необхідності поліциклічних вуглеводнів з

короткими бічними ланцюгами, що погіршують в'язкісно-температурні властивості олив.

Як селективний розчинник застосовуються фурфурол, фенол та його суміш з крезолом, нітробензолом, різні спирти, ацетон, метил етиловий кетон та інші рідини. Селективне очищення може проводитися в апаратах типу «змішувач-відстійник» у поєднанні з випарниками для відгону розчинника (ступінчаста екстракція) або в двох колонах екстракційної для видалення з оливи забруднень і ректифікаційної для відгону розчинника (безперервна екстракція).

Різновидом селективного очищення є обробка відпрацьованої оливи пропаном, при якій вуглеводні оливи розчиняються в пропані, а асфальтосмолисті речовини, що знаходяться в оливі в колоїдному стані, випадають в осад.

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЇ СЕЛЕКТИВНОГО ОЧИЩЕННЯ ОЛИВНИХ ФРАКЦІЙ

3.1. Технологія фурфурольної і фенольної очистки олив

Селективність фурфуролу знижується в міру підвищення температури повільніше, ніж у інших екстрагентів. Цей розчинник найбільш придатний для очищення висококиплячих парафіністих олив, для яких необхідні високі температури екстрагування. Крім того, його селективність спрямована на видалення тих компонентів дистилятних олив, які:

- особливо чутливі до окиснення і схильні до шкідливих процесів шлако- і нагаро- утворення в перебігу експлуатації олив;
- інтенсивно забарвлюють оливи, зокрема за рахунок смолистих і сірковмісних сполук.

Разом з очищеною оливою з низьким вмістом аренів, яку називають рафінадом селективного очищення (нейтральною оливою), в процесі селективного очищення (після випаровувального виділення розчинника) отримують так званий екстракт з високим вмістом поглинутих аренів. Такий екстракт знаходить своє використання в якості технологічної оливи, наприклад, у виробництві каучуку, спецфарб тощо, а також в якості сировини каталітичного крекінга та компонента котельного палива.

На глибину очищення олив впливають температура, співвідношення сировина/розчинник та інші параметри, які оптимізують з метою досягнення високого виходу рафінату (аж до 95 % об.) з гранично допустимим вмістом аренів. Індекс в'язкості олив селективного очищення досягає 90-100 од., залишковий вміст аренів за стандартом DIN 51378 складає 5-10 %. Ступінь очищення не спричиняє майже ніякого негативного впливу на в'язко-температурні характеристики, стійкість олив до окиснення та температуру їх спалаху. Крім того, таке очищення знижує

густину і в'язкість рафінатів у порівнянні з дистилатами, а значення ІВ підвищується в міру збільшення кількості виділеного екстракту. Отже, густина і в'язкість екстрактів стають вищими, ніж у дистилатів (густина за 15 °С часто буває вище 1 г/см³) [3].

Температура застигання ($t_{заст.}$) рафінатів вище температури застигання сировини, причому це підвищення ($\Delta t_{заст.}$) також залежить від кількості виділеного екстракту. Вміст сірки (в сполуках) знижується на 50%, причому залежно від походження дистилату і умов процесу. Коксуємість (за Конрадсоном), колір і його стабільність у рафінатів як правило значно покращуються.

Фурфурол добре витягає з олив поліциклічні ароматичні і нафтенно-ароматичні вуглеводні, причому дозволяє отримати високий вихід рафінату. До недоліків фурфуролу відносяться його здатність осмолятися під впливом високої температури і кисню, досить висока розчинність у воді та токсичність.

Технологічна схема установки очистки оливних фракцій фурфуролом представлена на рис. 3.1.

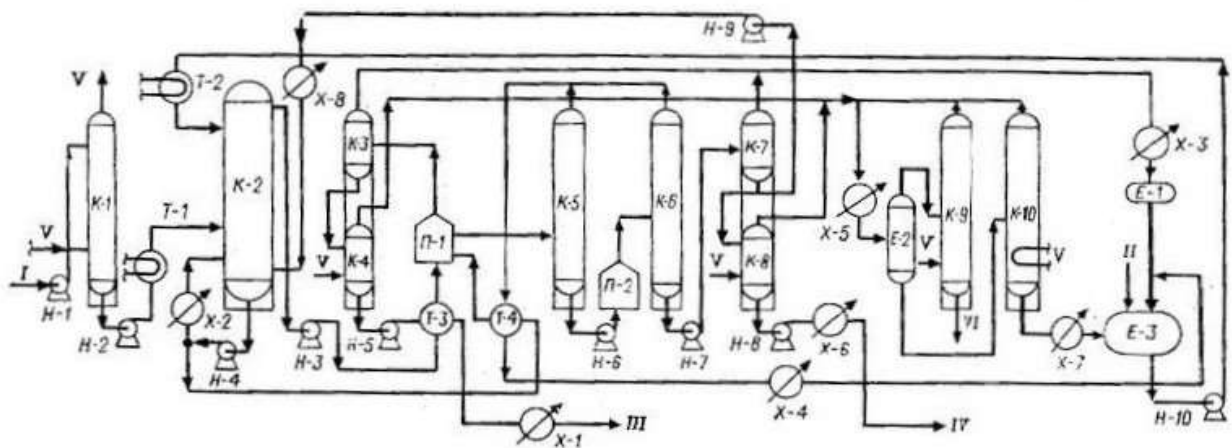


Рис. 3.1. Технологічна схема установки селективного очищення олив фурфуролом.

I – сировина; II – фурфурол; III – рафінат; IV – екстракт; V – водяна пара; VI – вода;

Оливна фракція сировинним насосом Н-1 подається в деаератор К-1, де олива за допомогою водяної пари звільняється від розчиненого повітря. З деаератора К-1 через підігрівач Т-1 олива направляється в середню частину дискового контактора

К-2. Зверху вводиться нагрітий у підігрівачі Т-2 фурфурол. У нижній частині контактора відстоюється екстрактний розчин. Тут з екстракту виділяється вторинний рафінат в результаті зниження температури низу контактора К-2 і введення з колони К-7 екстракту, звільненого від розчинника. Рафінатний розчин зверху контактора К-2 насосом Н-3 подається через теплообмінник Т-3 і піч П-1 на відпарку розчинника послідовно в колони К-3 і К-4. У колону К-4 вводиться водяна пара. Рафінат з низу колони К-4 насосом Н-5 після охолодження в тепло обміннику Т-3 і холодильнику

Х-1 виводиться з установки. Екстрактний розчин знизу контактора К-2 відкачується насосом Н-4. Частина розчину через холодильник Х - 2 повертається в низ контактора з метою зниження температури К - 2, інша частина розчину прямує на регенерацію розчинника через теплообмінник Т-4 і піч П-1 в колону К-5. Далі екстрактний розчин з низу колони К-5 подається насосом Н-6 через піч П-2 в колону К-6 і з низу колони К-6 насосом Н-7-в колону К-7, звідки частково повертається насосом Н-6 9 вниз контактора К-2 , решта перетікає в колону К-8 . З низу К-8 екстракт насосом Н-8 відводиться з установки.

Таким чином, регенерація фурфуролу з екстрактного розчину відбувається в 4 ступені: у колонах К-5 та К-6 - під тиском, в колонах К-7 і К-8 - під вакуумом. У колону К-8 , так як і в колону К-4, подається водяна пара. Пари сухого фурфуролу з колон К-3 і К-7, а також з колон К-5 і К-6 конденсуються і збираються в ємності Е-3, звідки насосом Н-10 фурфурол подається в контактор К-2. З колон К-4 і К-8 пари фурфуролу та води прямують у систему поділу води та фурфуролу. Сконденсовані в холодильнику Х-5 вода і фурфурол збираються в ємності Е-2, де поділяються на два шари: верхній розчин фурфуролу (7%) у воді і нижній розчин води (6%) у фурфуролі. Верхній шар вводиться в колону К-9, що обігривається гострим водяною парою. З низу колони К-9 виходить вода зі слідами фурфуролу. Ця вода використовується тут же на установці для отримання водяної пари. Таким чином, по-перше скорочуються втрати фурфуролу, по-друге, зменшується забруднення стоків. Нижній шар подається в колону К-10, що обігривається змішаним з

водяною парою. З низу колони К-10 сухий фурфурол надходить у ємність Е-3. З верху колони К-9 і К-10 йдуть пари азеотропної суміші фурфуролу та води, що надходять знову в холодильник Х-5 та ємність Е-2. Колони К-4, К-5, К-6, К-7 і К-8 зрошуються сухим фурфуролом [11].

Важливо, що фурфурол навіть у водних розчинах і у вигляді азеотропних з водою сумішей не виявляє корозійної агресивності. Ефективність фурфурольного екстрагування дистилятів можна оцінити з допомогою даних наведених в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Усереднена характеристика ефективності фурфурольного екстрагування оливних дистилятів

Матеріал процесу	d^{15} , г/см ³	ν , мм ² /с		ІВ	$t_{\text{заст.}}$, °С	Коксуємість, % мас.
		за 40 °С	за 100 °С			
Сировина оливний дистилят	0,929	93	8,2	26	-30	0,17
Оливний рафінат	0,906	77	8,1	62	-34	0,07

d^{15} – густина за 15 °С; ν – кінематична в'язкість; ІВ – індекс в'язкості; $t_{\text{заст.}}$ – температура застигання; коксуємість за Конрадсоном.

Селективному очищенню піддають як дистилятні, так і залишкові оливні фракції для видалення з них смолисто-асфальтенових сполук і поліциклічних ароматичних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами. В результаті покращується колір оливи, підвищується індекс в'язкості, знижуються коксівність та вміст сірчистих сполук.

При постійній температурі склад екстрактної та рафінатної фази перебувають у стані рівноваги. Збільшення співвідношення розчинник:сировина призводить до зменшення концентрації екстрактного розчину та порушення рівноваги між фазами. Частина вуглеводнів внаслідок цього переходить з рафінатного в екстрактний розчин. Ступінь очищення підвищується, вихід рафінату скорочується. Зменшення співвідношення розчинник:сировина призводить до зворотного результату. Однак при занадто великих обсягах розчинника може утворитися однорідний розчин без поділу фаз.

Очищення виборчими розчинниками можливе в таких температурних умовах, коли існує дві фази. З підвищенням температури розчиняюча здатність розчинника збільшується, а вибірковість повільно знижується, і при критичній температурі розчинення виходить однорідний розчин. Тому до розчинників селективного очищення пред'являється специфічна вимога: критична температура розчинення сировини в розчиннику повинна бути досить високою, щоб можна було вести екстракцію в інтервалі температур 80-150 °С. Екстракція фенолом і фурфуролом здійснюється в апаратах. Розчинник, що має більш високу густину чим сировина, що подається зверху, сировина вводиться в низ колони. Піднявшись все вище по колоні і перебуваючи безупинно в контакті з розчинником, сировина все більше звільняється від небажаних компонентів, а розчинник чим нижче опускається по колоні, тим більше збагачується смолистими і поліциклічними сполуками. При цьому критична температура рафінату підвищується. Для поліпшення процесу екстракції на введенні розчинника підтримується більш висока температура, ніж на введенні оливи. Різниця цих температур, що залежить як від властивостей розчинника, так і від властивостей сировини, називається температурним градієнтом екстракції.

Схема роторно-дискової екстракційної колони представлена на рис. 3.2.

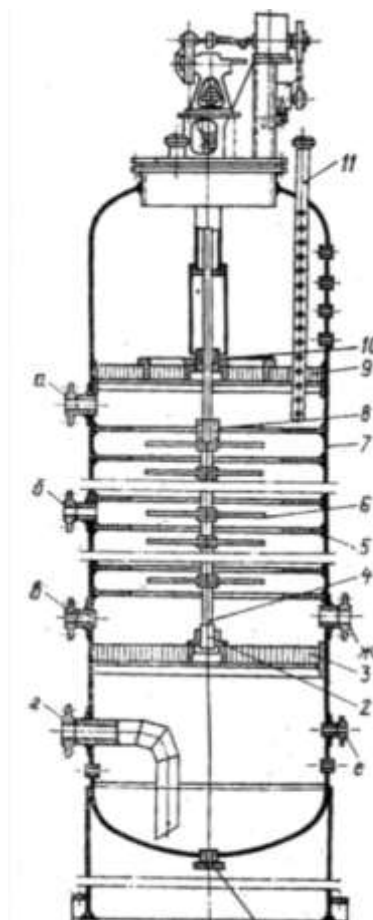


Рис. 3.2. Роторно-дискова екстракційна колона.

а – введення екстрагенту; б, в – введення сировини; г – виведення екстракту;
д – дренаж; е – введення пари для пропарки колони; ж – введення рециркуляту;
2, 10 – внутрішні опори; 3, 9 – нижня й верхня решітки; 4 – вал; 5 – нерухоме кільце;
6 – диск; 7 – корпус; 8 – муфта; 11 – труба для регулювання рівня поділу фаз.

Вимоги до роботи роторно-дискової екстракційної колони: тиск – 0,1-0,3 МПа, температура – 45-115 °С.

Розчинник і оптимальні параметри очищення в кожному окремому випадку підбирають дослідним шляхом залежно від якості вихідного продукту та вимог до продукту, що отримується. фурфурол має перед фенолом ряд переваг.

3.2. Технологія очистки нафтових олив N-метилпіролідом

Селективність НМП як розчинника можна підвищити додаванням до нього води, що дозволяє перетворювати навіть низькоякісні дистиляти у високоякісні базові мін-оливи, причому за умов достатньо низького відношення розчинник/дистилят. Установа екстракції за допомогою НМП складається із трьох головних технологічних вузлів, а саме: власне екстракційної колони, колони для видалення розчинника методом розшаровування із фаз як рафіната, так і екстракту, а також фаз секції осушування НМП. Про ефективність екстракційного очищення технічних мін-олив за допомогою НМП-розчинника можна судити за даними табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Усереднена характеристика ефективності селективного екстрагування мін-олив н-метил-піролідом (НМП)

Матеріал процесу	d^{15} , г/см ³	ν , мм ² /с		ІВ	Вміст сірки, % мас.	Колір за ASTM	η , %
		за 40 °С	за 100 °С				
Сировина – нафтовий дистилят	0,924	156,0	10,6	9	0,23	8,0	-
Оливний рафінат	0,892	89,5	8,7	57	0,08	4,5	57

d^{15} – густина за 15 °С; ν – кінематична в'язкість; ІВ – індекс в'язкості; η – вихід рафінату.

Завдяки селективній здатності пропану осаджувати асфальтени і смоли процес поєднує в собі селективне очищення і деасфальтизацію пропаном, причому відмінної селективності. Обидва розчинники використовуються за принципом протитоку на семи послідовно розміщених ступенях екстракції. На кожній ступені більш легка фаза пропану виводиться із екстрактора через верх колони, а більш важка – «селекто» (екстракт) відбирається з нижньої частини колони [8].

На наступному етапі рафінат очищують свіжим «селекто» таким чином, щоб в кінці екстрагування повністю весь рафінат із фази «екстракт-селекто» був видалений свіжим пропаном. Регенерування обох розчинників здійснюють у випарних апаратах.

Призначення процесу. Поліпшення якості неочищених парафінових або нафтових оливних дистилятів шляхом надзвичайно високовибірчої екстракції низькоякісних компонентів із застосуванням N-метилпіролідону (N-МП) як екстрагент. Поліпшення якості включає підвищення індексу в'язкості, прийомистості до присадок та стійкості до окислення, поліпшення кольору, зниження коксування та вмісту сірки.

Продукція. Високоякісні рафінати, придатні (після депарафінізації у разі парафіністої сировини) для компаундування найбільш високоякісних моторних та індустріальних олив, а також дистилятних оливи та брайтстоки.

Опис процесу. На рисунку 3.3. представлений один із можливих варіантів апаратурного оформлення процесу. Установа складається з секцій екстракції або очищення, регенерації N-МП з рафінатного та екстрактного розчинів, водного

промивання та зневоднення, проміжних резервуарів, теплообмінників, печей, нагрівачів та насосного обладнання.

N-МП є дуже високовибірчим екстрагентом, що дозволяє зменшити відношення екстрагент: сировину; необхідні вихід та якість продукту при цьому не знижуються.

У разі потреби на тому чи іншому нафтопереробному заводі установку селективного очищення можна реконструювати для переведення її на роботу з використанням N-МП. Метою такого переведення може бути збільшення продуктивності установки або зменшення питомої витрати палива. На установках, що знову будуються, очищення із застосуванням N-МП дає значну економію на капіталовкладеннях і експлуатаційних витратах порівняно з установками, що працюють на інших екстрагентах.

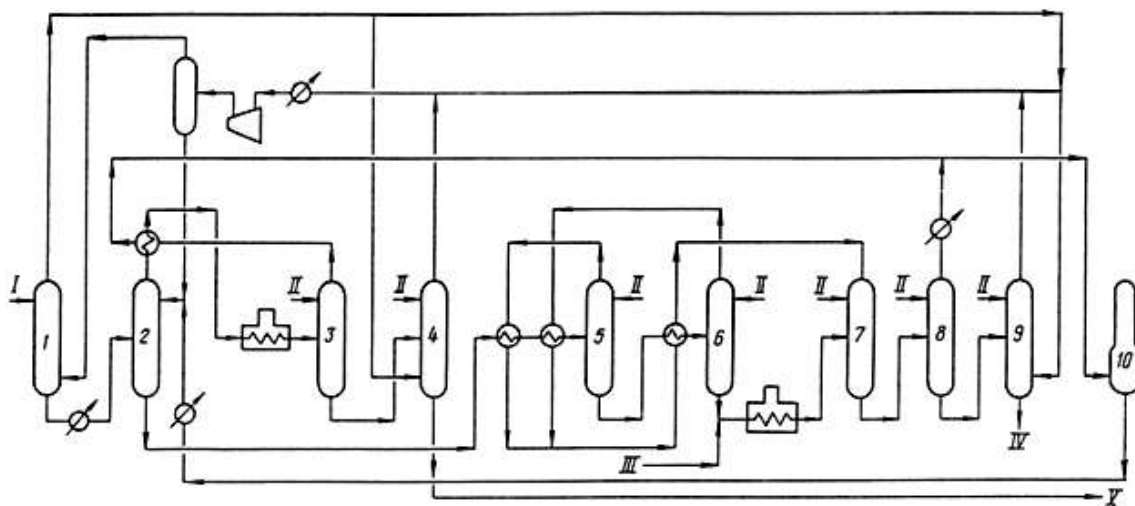


Рис. 3.3. – Установка селективного очищення оливо N-метилпіроліденом:

1 - азотний скруббер; 2 - протиточна екстракційна колона; 3 - вакуумна колона перегонки очищеної оливи; 4 - колона відпарювання очищеної оливи з азотом під вакуумом; 5, 6, 7 - відповідно колони низького, середнього та високого тиску для відпарювання розчинника від екстракту; 8 - колона для відпарювання розчинника від екстракту під вакуумом; 9 - колона відпарювання екстракту з азотом під вакуумом; 10 - збірник розчинника. Лінії: I - сировина; II - зрошення; III - подача свіжого N-метилпіролідону з резервуару; IV - екстракт; V - очищений N-метилпіролідон продукт; VI – азотний контур.

3.3. Технологія очистки парними розчинниками (дуосол)

На якість і вихід рафіната в великій степені впливають відношення розчинник:сировина і склад фенольно-крезольної суміші. Ці фактори підбираються дослідницьким шляхом в залежності від якості сировини. Зазвичай на 100 ч.(мас.) сировини застосовують 300-400 ч.(мас.) пропану та 400-600 ч.(мас.) феноло-крезольної суміші. Склад феноло-крезольної суміші коливається в межах 35-60 % (мас.) фенолу та 65-40 % (мас.) крезолу.

Установка очищення складається з трьох відділень: 1) відділення деасфальтизації пропаном; 2) відділення селективного очищення парними розчинниками (екстракція) ; 3) відділення регенерації розчинників із розчинів рафінату, екстракту, асфальту.

Двоступінчаста деасфальтизація пропаном відбувається у відстійниках горизонтального типу.

Селективне очищення протиточна ступінчаста екстракція - здійснюється у відстійниках-змішувачах горизонтального типу (рис. 3.4.). Таких відстійників зазвичай сім. У першій зліва надходять чистий пропан і екстракт з другого відстійника, в останній-чистий феноло-крезольний розчинник і рафінат з шостого відстійника. У кожному відстійнику здійснюється змішання та поділ екстрактного та рафінатного розчинів. При цьому відбувається обмін компонентами, що витягуються; з екстрактного розчину в рафінатний переходять цінні вуглеводні оливи, з рафінатного в екстрактно-небажані компоненти.

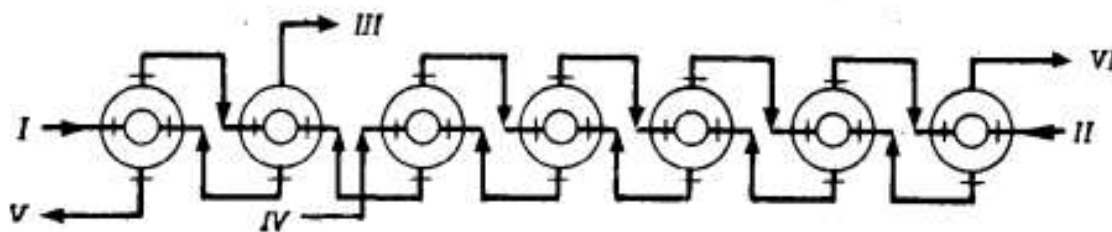


Рис. 3.4. Схема потоків в змішувачах-відстійниках:

I – зріджений пропан; II – фенольно-крезольна суміш; III – рафінатний розчин на деасфальтизацію; IV – деасфальтизат; V – екстрактний розчин; VI – рафінатний розчин на відгін розчинника.

Рухаючись протитечією, обидва розчини все більше концентруються. У результаті з першого по ходу пропану відстійника виходить найбільш концентрований екстрактний розчин, а із останнього найбільш концентрований рафінатний розчин. Рафінат з другого відстійника використовується як розчинник при деасфальтизації, так як складається майже з чистого пропану. Деасфальтизат - сировина селективної очистки - подається в третій відстійник. Розчини рафінату, екстракту та асфальту регенеруються кожен у своїй системі. Регенерація розчинників з розчинів рафінату, екстракту та асфальту здійснюється в чотири ступені: під тиском 1,8 МПа (регенерація пропану), 0,5 МПа, 0,1 МПа та під вакуумом (регенерація феноло-крезольної суміші).

3.4. Процес деасфальтизації нафтових оливо

Із високов'язкісного вакуумного залишку – гудрону (після вакуумної перегонки) можна виділити додатково певну кількість сировинних (технічних) мін-оливо. Шляхом реалізації процесу і технології деасфальтизації одержують так званий деасфальтизат. Вакуумний залишок – гудрон містить різні кількості (залежно від походження нафти) найбільш високомолекулярних компонентів – так званих асфальтенів із вмістом у нафтах від 1% до 20%, з середнім значенням $M = 1000-5000$, чорного чи бурого кольору, густиною приблизно $1,1 \text{ г/см}^3$, які розчиняються в аренах, CCl_4 , CHCl_3 , не розчиняються в алканах, спиртах, ацетоні.

Апаратура деасфальтизації нафтових оливо. Основний апарат установки продуктивністю 250 тис. т/рік - екстракційна колона діаметром 3 м та висотою 20 м. Колона має 11 тарілок жалюзійного типу. У верхній частині колони (20% від висоти колони) розташована відстійна зона без тарілок, яка забезпечена шістьма внутрішніми паровими підігрівачами. Подача пропану здійснюється за допомогою відцентрового насоса оснащеного торцевим ущільненням [7].

Отже, гудрон в процесі деасфальтизації розділяють на технічні міноливи – так званий деасфальтизат і асфальтени, які переробляють на бітуми. Деасфальтизацію роблять за допомогою селективних алканових розчинників (від пропану до гептану). При цьому мін-оливи переходять у розчинник, а асфальтени коагулюють і

випадають із розчину в осад. Деасфальтизація гудрону селективними розчинниками (рідкими алканами) на уставах із екстракційною колоною з обертальним дисковим контактором дозволяє одержувати деасфальтизати в'язкістю вище $45 \text{ мм}^2 / \text{с}$ за $100 \text{ }^\circ\text{C}$ і бітуми з температурою розм'якшення вище $90 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому значна частина поліциклічних аренів залишається в асфальтенах, що забезпечує високий індекс в'язкості деасфальтизатів.

3.5. Процес депарафінації нафтових оливо

Ще одним важливим процесом виробництва якісних базових мін-оливо є депарафінація дистилатів чи рафінатів, які містять високоплавкі парафіни, що обумовлюють високі температури застигання оливо і, отже, роблять не придатними їх використання в якості компонентів мастильних композицій. Для зниження вмісту парафінів в оливах вже давно впроваджені у виробництво спеціальні технології, які дозволяють шляхами звичайної, каталітичної чи екстрактивної кристалізації покращити низькотемпературні характеристики оливо.

Процеси каталітичної депарафінації, які розроблені в останні роки, мають за мету перетворення лінійних парафінів в низькокиплячі сполуки за допомогою гідрокрекінгу на селективних каталізаторах. Парафіни крекують у реакторі із стаціонарним шаром каталізатору у присутності водню. Для відведення тепла реакції в сепаратор нагнітають охолоджувальний газ. Охолоджений продукт реакції виводиться із сепаратора високого тиску і поступає в сепаратор низького тиску для видалення газу. Низькокиплячі компоненти потім відділяються в стабілізаційній колоні, а рециркулюючий газ очищують від шкідливих домішок.

Цей процес знижує температуру застигання ($t_{\text{заст.}}$) малов'язких оливо рядового призначення, а також трансформаторних та для холодникових машин, для яких суттєвою вимогою є низька $t_{\text{заст.}}$. Парафіни, що випадають із парафіністих оливо за температури нижче $t_{\text{заст.}}$, мають дуже погану фільтруємість. Отже, для рекристалізування парафінів з метою покращення їх фільтруємісті запропоновано процес змішування «парафіністих» оливо з відповідними селективними

розчинниками, що призводить до покращення фільтруємості кристалізованих парафінів. Кращими розчинниками є кетони, зокрема диметилкетон, метилетилкетон (МЕК), метил-ізо-бутилкетон (МіБК), а також хлорировані вуглеводні, зокрема дихлор-метан, дихлор-етан, толуол, крім того ще й суміші цих розчинників.

Процес депарафінації кетонами є класичним способом селективної депарафінації олив шляхом перемішування їх з відповідним кетоном і охолодженням суміші в шнекових кристалізаторах – теплообмінниках для осадження кристалів парафіну, які відфільтровують за $t = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, а потім розчинник регенерують. Ефективність каталітичної депарафінації можна оцінити за даними, наведеними в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Характеристика процесу каталітичної депарафінації дистилятів

Показник	Легка веретенна олива		Легка базова олива	
	оливний дистилят	продукт – трансформаторна олива	оливний дистилят	товарна олива
Густина за 15°C , г/см ³	0,8890	0,8886	0,9139	0,9355
В'язкість, мм ² /с				
• за $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	7,9	8,2	51,1	73,6
• за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,10	2,15	5,94	7,0
Температура, застигання $^{\circ}\text{C}$	+2	-57	+30	-29
Вміст сірки, % мас.	2,2	2,5	2,7	3,0
Вихід, % мас.:				
• оливний дистилят	-	70,0	-	80,0
• легкі вуглеводні C_5	-	23,0	-	14,9

Відомим є також сучасний процес депарафінації «Ділчіл», в якому кристалізація досягається введенням великої кількості охолодженого розчинника за інтенсивного перемішування. Цей процес використовують для депарафінації рафінатів з різної сировини з метою одержання високоякісних олив з низькими $t_{\text{заст.}}$, причому з виділенням спеціального парафіну із вмістом оливи менше 0,5 %. Процес «Ділчіл» – модифікація звичайного процесу депарафінації кетонами, в якому використовується оригінальний метод кристалізації парафіну в спеціальному

кристалізаторі «Ділчіл» з інтенсивним перемішуванням. Як розчинник використовують суміш двох кетонів МЕК та МіБК або толуолу. Кристали, що утворюються в процесі «Ділчіл», зберігають свою структуру і ефективну фільтруємість за нагрівання до необхідної температури відділення оливи. Регенерування розчинника із розчинів депарафінізованої оливи і гача реалізують за двоступінчатою схемою випаровування і відгонки з паром [12].

В процесі депарафінізації олив використовується аміачний кристалізатор. Аміачний кристалізатор є холодильником типу труба в трубі. Рідкий аміак, що надходить у зовнішні труби з розташованого зверху бака, випаровується, а пари його по відповідним колекторам знову збираються у верхній частині бака, звідки відсмоктуються в холодильне відділення. У внутрішні труби подається охолоджений розчин сировини. Щоб гач, що виділяється, не прилипав до стінок, усередині кожної труби встановлений вал зі скребками. Усі вали приводяться у рух від електродвигуна.

ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто використання селективних розчинників в процесах очищення та регенерації мінеральних олив. Розглянуто технології селективної очистки фенолом, фурфуролом, N-метилпіролідом, очистку парними розчинниками, процеси деасфальтизації та депарафінації.

За допомогою селективних розчинників з нафтової сировини можуть бути вилучені такі небажані компоненти, як ненасичені вуглеводні, сірко- та нітрогенвмісні сполуки, поліциклічні ароматичні та нафтенно-ароматичні вуглеводні з короткими бічними ланцюгами, а також смолисті речовини.

Очищений продукт (рафінат) має в порівнянні з сировиною менші густину, в'язкість, кислотність і особливо - коксівність і більш високу температуру застигання, в ньому менше сірковмісних сполук і він менш інтенсивно забарвлений.

Найбільш використовувані селективні розчинники на сьогоднішній день фенол, фурфурол та N-метилпіролідон та парні – суміш фенолу та креозолів.

Кожен з розчинників має свої фізико-хімічні властивості свою нішу призначення, вибір розчинників залежить від якості вихідної сировини та потрібних властивостей одержуваної оливи.

Розглянуто використання селективних розчинників в процесах регенерації відпрацьованих олив, що є актуальним з екологічної та економічної точок зору.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Білецький В. С. Основи нафтогазової справи / В. С. Білецький, [та ін.] — Полтава: ПолтНТУ, Київ: ФОП Халіков Р. Х., 2017. — 312 с
2. Бойченко С. В. Газ і мастильні матеріали / С. В. Бойченко, В. Г. Моца, О. С. Тітова. – К.: НАУ, 2002. – 188 с
3. Бойченко С. В. Раціональне використання вуглеводневих палив / С. В. Бойченко. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.
4. Бойченко С. В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навчальний посібник / С. В. Бойченко, [та ін.] – К. : НАУ, 2012. – 316 с
5. Технологія нафти та газу: Навч. посібник / М.М. Братичак., О.Б. Гринишин.– Львів: “Львівська політехніка”, 2002. – 180 с.
6. Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія / А.Г. Ковальова. – Львів: Вид-во "Світ", 1994.
7. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості товарних нафтопродуктів. Навчальний посібник / П. І. Топільницький, [та ін.] — Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. — 248 с.
8. Топільницький П.І. Переробка нафтових і природних газів. 2-ге вид. Навч. посібник – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2008 – 260 с

9. Чабанний В.Я., Магопець С.О., Мажейка О.Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. Книга 1. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво. – 2008. – 353с.
10. Шпак О.Г. Нафта та нафтопродукти.- Львів: “Львівська політехніка”, 2000. – 180 с.
11. Centralized Lubrication Systems. Catalog. LUBRICQUIP, INC., A Unit of IDEX Corporation. USA, 2001
12. Edwards J.D. Industrial Wastewater Treatment a guidebook / J.D. Edwards // CRC Press Boca Raton Fla. – 1995. – Pp. 1-192.