

С. А. Антонов (к.х.н., зав. лаб. ¹, доц. ^{2a}), А. И. Матвеева (с.н.с. ¹, асп. ^{2a}), И. А. Пронченков (зав. лаб. ¹, асп. ^{2b}), Ю. В. Еремина (к.х.н., доц.) ³, С. А. Филатов (м.н.с. ¹, студ. ²),
Р. В. Бартко (к.т.н., нач. отд.) ¹, П. А. Никульшин (д.х.н., зам. ген. дир. ¹, проф. ^{2b})

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАРИАНТОВ ИХ КВАЛИФИЦИРОВАННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

¹ АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,
отдел смазочных материалов
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,

^a кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии,

^b кафедра технологии переработки нефти,

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru

³ Самарский государственный технический университет,

кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244; e-mail: eremina-htpng@mail.ru

S. A. Antonov ^{1,2}, A. I. Matveeva ^{1,2}, I. A. Pronchenkov ^{1,2}, U. V. Eremina ³,
S. A. Filatov ^{1,2}, R. V. Bartko ¹, P. A. Nikulshin ^{1,2}

INVESTIGATION OF BY-PRODUCT OF HYDROCONVERSION OF SELECTIVE PURIFIED RAFFINATES AND DETERMINATION OF VARIANTS OF THEIR QUALIFIED USE

¹ All-Russian Research Institute of Oil Refining

6/2, Aviamotornaya Str., 111116, Moscow, Russia; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas

65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru

³ Samara State Technical University

244, Molodogvardeyskaya Str., 443100, Samara, Russia; e-mail: eremina-htpng@mail.ru

Исследован состав и физико-химические свойства фракций 180–360 °С, выделенных при фракционировании продуктов гидроконверсии маловязкого, вязкого и остаточного рафинатов, а также масляных фракций 360–390, 360–410 и 360–425 °С, получающихся в качестве побочных продуктов данного процесса. Показано, что фракции 180–360 °С могут использоваться в качестве компонентов зимних дизельных топлив. Фракция 360–390 °С без дополнительных стадий переработки может использоваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива ДМВ с учетом сезонности применения. Депарафинированные масла, полученные из фракций 360–410 и 360–425 °С, имеют низкий индекс вязкости и не удовлетворяют требованиям к базо-

The composition and physico-chemical properties of 180–360 °C fractions isolated during fractionation of low-viscosity, viscous and residual raffinates, as well as oil fractions 360–390, 360–410 and 360–425 °C, obtained as by-products of this process, have been studied. It is shown that fractions 180–360 °C can be used as components of winter diesel fuels. The 360–390 °C fraction can be used as a component of DMB distillate marine fuel without additional processing steps, taking into account the seasonal application. Dewaxed oils obtained from fractions 360–410 and 360–425 °C have a low-viscosity index and do not meet the requirements for API Group II base oils, however, due to the low sulfur content, they can be classified as Group I+ and used as improved quality

Дата поступления 07.09.25

вым маслам II группы по API, однако ввиду низкого содержания серы могут быть отнесены к I+ группе и использоваться в качестве основ улучшенного качества для производства товарных масел различного назначения.

Ключевые слова: базовое масло; гидроконверсия рафинатов; дизельное топливо

Получение базовых масел II группы по API возможно при включении в сольвентную поточную схему производства масел процесса гидроконверсии рафинатов перед сольвентной депарафинизацией. Гидроконверсия рафинатов проводится при давлении 5.0–13.8 МПа, температуре 340–400 °С, соотношении водородсодержащий газ /сырье, равном 340–680 нм³/м³ сырья, объемной скорости подачи сырья 0.3–3.0 ч⁻¹ в присутствии Al-Ni-Mo катализаторов¹. Как и во всех гидропроцессах, протекающих при повышенном давлении и температуре, в процессе гидроконверсии рафинатов образуются побочные продукты более легкого фракционного состава по сравнению с исходным сырьем. На установках гидроконверсии при переработке рафинатов различного уровня вязкости предусматривается отбор топливной фракции 180–360 °С и легкой масляной фракции 360 °С–КК, выкипающей до температуры начала кипения перерабатываемого рафината.

Процесс гидроконверсии рафинатов нашел широкое распространение за рубежом^{2,3}, в нашей стране такие установки еще не введены в эксплуатацию, но их строительство уже ведется. При этом данные о качестве побочных продуктов – дизельных и легких масляных фракций и вариантах их дальнейшего использования в литературе отсутствуют. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение состава и свойств дизельных фракций и легких масляных фракций, образующихся в процессе гидроконверсии рафинатов и определение вариантов их квалифицированного использования.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три топливные фракции 180–360 °С и три масляные фракции – 360–390, 360–410 и 360–425 °С, полученные при гидроконверсии маловязкого, вязкого и остаточного рафинатов соответственно в лабораторных условиях. Топливные фракции были проанализированы на соответствие требованиям к дизельному топливу по ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия», фракция 360–390 °С – на соответствие требованиям к дистиллятному судовому топливу по ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия». Для масляных фракций определялись физи-

bases for the production of commercial oils for various purposes.

Key words: base oil; diesel fuel; hydroconversion of raffinates

ко-химические показатели по стандартным методам ГОСТ, групповой углеводородный состав определялся на приборе «Градиент-М».

Масляные фракции 360–410 и 360–425 °С подвергались депарафинизации на лабораторной установке⁴ с целью снижения температуры застывания следующим образом: масляная фракция смешивалась с растворителем (состав растворителя метилэтилкетон (МЭК) : толуол = 1 : 1 (об.)) в соотношении 1:4 (мас.) (в т. ч. на холодную промывку 1:1 (мас.)) в плоскодонной конической колбе с обратным холодильником и подвергалась термической обработке при 55 °С. Затем колба помещалась в металлический сосуд, где она охлаждалась со скоростью 1°С/мин до температуры минус 18 °С для фр. 360–410 °С и до температуры минус 20 °С для фр. 360–425 °С. Охлажденный раствор депарафинированного масла количественно переносился в воронку Бюхнера с бумажным фильтром, помещенную в изолированный сосуд с охлаждающей смесью. При вакуумировании лепешка твердых углеводородов оставалась на бумажном фильтре, а фильтрат (депарафинированное масло) собирался в колбе Бунзена. Отгонку растворителя (смеси МЭК с толуолом) из депарафинированного масла проводили под вакуумом.

Для депарафинированных масел определялись физико-химические свойства и групповой углеводородный состав по указанным выше методам.

Обсуждение результатов

При сравнении показателей качества топливных фракций с требованиями ГОСТ 32511-2013 установлено, что по низкотемпературным свойствам они соответствуют зимним классам дизельных топлив (табл. 1). При этом фр. 180–360 °С, выделенная при гидроконверсии маловязкого рафината может быть отнесена к классу 2, имея некоторый запас по температуре помутнения и предельной температуре фильтруемости, а аналогичные фракции, выделенные из вязкого и остаточного рафинатов, могут быть отнесены к классу 1. По фракционному составу, содержанию полициклических ароматических углеводородов, вязкостно-температурным характеристикам и другим основным физико-химическим показателям фракции 180–360 °С из вязкого и остаточного

рафинатов соответствуют требованиям ГОСТ, но несколько превышают регламентируемые значения по содержанию серы – 13 и 21 ppm при норме не более 10 ppm. Принимая во внимание небольшой объем суммарной выработки данных фракций (порядка 13.9 тыс. т/год при средней производительности установки гидроконверсии рафинатов 300 тыс. т/год), это количество может быть компаундировано с гидроочищенным дизельным топливом, имеющим запас по качеству по показателю «содержание серы» (средняя мощность одной установки гидроочистки дизельных топлив 1418.0 тыс. т/год⁵), что позволит получить продукт без превышения требований по содержанию серы.

Фракция 360–390 °С по содержанию серы (0.0024 % мас. при норме не более 0.03% мас.), парафино-нафтеновых углеводородов (95.1% мас. при норме не менее 90 % мас.) и индексу вязкости (82 при норме 80–120) соответствует базовому маслу II группы по API, однако характеризуется положительным значением температуры застывания, что обуславливает необходимость ее переработки на установке сольвентной депарафиниза-

ции. Без дополнительных стадий переработки данная фракция может рассматриваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 32510-2013. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика фр. 360–390 °С и судового топлива DMB.

По основным физико-химическим характеристикам фр. 360–390 °С соответствует требованиям, предъявляемым к судовому топливу DMB, а по содержанию серы и температуре вспышки имеет значительный запас по качеству. Однако, данная фракция характеризуется высокой температурой текучести (5 °С), что накладывает некоторые ограничения на ее сезонное использование. При этом в ГОСТ 32510-2013 указано, что требования к значению показателя «температура текучести» (зимой и летом) устанавливается в контрактах на поставку.

При сравнении физико-химических свойств масляных фракций 360–410 и 360–425 °С определено, что они имеют близкие значения кинематической вязкости, плотности, показателя преломления и содержания серы. В связи с большим зна-

Таблица 1

Сравнение основных показателей качества топливных фракций с требованиями к зимнему дизельному топливу (классы 1, 2) согласно ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Требования ГОСТ 32511-2013	180–360 °С от маловязкого рафината	180–360 °С от вязкого рафината	180–360 °С от остаточного рафината
Цетановое число	не менее 49.0 для класса 1 не менее 48.0 для класса 2	52	51	50
Цетановый индекс	не менее 46.0	52.1	50.3	50.9
Плотность при 15 °С, кг/м ³	800.0-845.0 для класса 1 800.0-840.0 для класса 2	831.6	841.7	841.9
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %	не более 8.0	0.1	0.1	0.2
Массовая доля серы, мг/кг	не более 10	6	13	21
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 55 для класса 1 не ниже 40 для класса 2	75	80	86
Массовая доля воды, мг/кг	не более 200	отс.	отс.	отс.
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1	1а	1а	1а
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1.500-4.000	2.586	2.845	2.996
Фракционный состав: до 180 °С перегоняется, % об., не более до 360 °С перегоняется, % об., не менее	10 95	0 96.9	0 97.1	0 98.0
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	минус 26 для класса 1 минус 32 для класса 2	минус 34	минус 28	минус 31
Температура помутнения, °С	не выше минус 16 для класса 1 не выше минус 22 для класса 2	минус 25	минус 22	минус 24

чением температуры конца кипения у фракции 360–425 °С закономерно отмечается повышенное содержание всех групп ароматических углеводородов по сравнению с фракцией 360–410 °С (табл. 3). Также как фракция 360–390 °С, фракции 360–410 и 360–425 °С удовлетворяют требованиям API к базовым маслам II группы, но характеризуются положительными значениями температуры застывания (11 и 14 °С соответственно), в связи с чем они были подвергнуты сольвентной депарафинизации. Характеристика депарафинированных масел представлена в табл. 3.

У депарафинированных масел по сравнению с сырьем несколько увеличивается кинематическая вязкость, плотность, содержание серы, показатель преломления. За счет удаления твердых уг-

леводородов у депарафинированных масел снижается температура застывания и индекс вязкости, что согласуется с данными по изменению группового углеводородного состава. Полученные депарафинированные масла по значению индекса вязкости не удовлетворяют требованиям к базовым маслам II группы по API, а депарафинированное масло фр. 360–425 °С помимо ИВ не удовлетворяет требованиям по содержанию парафино-нафтеновых углеводородов. Оба депарафинированных масла ввиду низкого содержания серы могут быть отнесены к группе I + по API и использоваться для производства масел улучшенного качества.

Таким образом, фракции 180–360 °С, полученные в качестве побочных продуктов процесса

Таблица 2

Сравнительная характеристика фр. 360–390 °С и судового топлива DMB по ГОСТ 32510

Наименование показателя	Требования ГОСТ 32510-2013 к DMB	Фр. 360–390 °С
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2.000-11.000	7.865
Плотность при 15 °С, кг/м ³	не более 900.0	847.0
Цетановый индекс	не менее 35	60
Массовая доля серы, %	не более 0.5	0.0024
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 61	94
Содержание сероводорода, мг/кг	не более 2.00	отс.
Кислотное число, мг КОН/г	не более 0.5	отс.
Коксуемость (микрометод), % мас.	не более 0.30	0
Температура текучести, °С: - зимой - летом	не выше 0 не выше 6	5
Содержание воды, % об.	не более 0.30	отс.
Зольность, %	не более 0.010	отс.
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	не более 520	430

Таблица 3

**Физико-химические свойства фракций
360–410 и 360–425 °С и полученных из них депарафинированных масел**

Наименование показателей	360–410 °С от вязкого рафината	Деп. масло фр. 360–410 °С	360–425 °С от остаточного рафината	Деп. масло фр. 360–425 °С
Вязкость кинематическая, мм ² /с:				
при 50 °С	7.67	8.12	9.37	9.65
при 100 °С	2.63	2.71	3.03	3.06
Индекс вязкости	81	75	87	74
Температура застывания, °С	11	-16	14	-18
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.8512	0.8557	0.8542	0.8600
Содержание серы, % мас.	0.0041	0.0085	0.0048	0.0090
Температура вспышки, °С	177	179	192	193
Показатель преломления при 50 °С	1.4561	1.4572	1.4568	1.4599
Цвет, ед. ЦНТ	< 0.5	< 0.5	< 0.5	1.0
Групповой углеводородный состав, % мас.:				
парафино-нафтеновые	94.1	93.0	91.3	87.9
легкие ароматические	3.9	4.3	6.5	8.5
средние ароматические	1.2	1.5	1.3	2.1
тяжелые ароматические	0.8	1.2	0.9	1.5
смолы	0	0	0	0
асфальтены	0	0	0	0

гидроконверсии рафинатов, характеризуются хорошими низкотемпературными свойствами и могут использоваться в качестве компонентов зимних дизельных топлив класса 1 и 2 с учетом их компаундирования с компонентами, имеющими запас по показателю «содержание серы». Масляные фракции 360–390, 360–410 и 360–425 °С соответствуют требованиям к базовым маслам II группы по API, однако характеризуются положительными значениями температуры застывания, в связи с чем должны быть подвергнуты депарафинизации.

Фр. 360–390 °С без дополнительных стадий переработки может использоваться в качестве компонента дистиллятного судового топлива ДМВ с учетом сезонности применения. Депарафинированные масла, полученные из фр. 360–410 и 360–425 °С имеют низкий ИВ и не удовлетворяют требованиям к базовым маслам II группы по API, однако в виду низкого содержания серы могут быть отнесены к I+ группе и использоваться в качестве основ улучшенного качества для производства товарных масел различного назначения.

Литература

1. Нигматуллин В.Р. Высокий потенциал классических процессов получения масел – селективная очистка и депарафинизация // Мир нефтепродуктов. – 2005. – №2. – С.16–17.
2. Patent №6325918 USA. Raffinate hydroconversion process / A.C. Ian, R.B. Douglas, J.L. Sandra, J.M. William, E.G. John, Gary L.H. // 2001.
3. Lynch T.R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. – New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. – 369 p.
4. Смидович Е.В., Лукашевич И.П., Глаголева О.Ф. и др. Практикум по технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
5. Канделаки Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ 2014–2025 гг. – М.: ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2015. – 554 с.

References

1. Nigmatullin V.R. *Vysokiy potentsial klassicheskikh protsessov polucheniya masel – selektivnaya ochistka i deparafinizatsiya* [High potential of classical processes for obtaining oils – selective purification and dewaxing]. *Mir nefteproduktov* [World of oil products], 2005, no.2, pp.16–17.
2. Ian A.C., Douglas R.B., Sandra J.L., William J.M., John E. G., Gary L.H. [Raffinate hydroconversion process]. Patent no.6325918 USA, 2001.
3. Lynch T.R. [Process Chemistry of Lubricant Base Stocks]. New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, 369 p.
4. Smidovich E.V., Lukashevich I.P., Glagoleva O.F., et al. *Praktikum po tekhnologii pererabotki nefi* [Practical training in oil refining technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 288 p.
5. Kandelaki T.L. *Neftepererabotka, gazopererabotka i neftekhimiya v RF 2014–2025 gg.* [Oil refining, gas refining, and petrochemistry in the Russian Federation 2014–2025]. Moscow, InfoTEK-CONSULT Publ., 2015, 554 p.