

УДК 665.6; 665.76

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРОКРЕКИНГОВЫХ БАЗОВЫХ МАСЕЛ И СПОСОБЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

П.Ф. ГРИШИН, канд. техн. наук, доц. **А.А. ЕРМАК**
(Полоцкий государственный университет)

Представлено обобщение литературных данных о влиянии химического состава и происхождения масел на их устойчивость к окислению молекулярным кислородом. Рассмотрены причины низкой устойчивости к окислению глубоочищенных гидрокрекингových масел, механизм процесса окисления углеводов различного строения и их смесей. Систематизированы факторы, влияющие на окислительную стабильность масел. Приведены результаты изучения влияния термообработки глубоочищенного гидрокрекингového масла на его оптические характеристики – коэффициент пропускания света с различной длиной волны. Показана возможность количественной оценки интенсивности окисления масел по изменению их оптических характеристик. Выявлены кинетические и термодинамические закономерности процесса окисления гидрокрекингového масла. Показано, что кинетическая кривая окисления гидрокрекингového масла имеет стадию самоторможения продуктами окисления. Рассмотрены способы повышения устойчивости гидрокрекингových базовых масел к окислению кислородом воздуха. В качестве наиболее эффективного способа повышения окислительной устойчивости глубоочищенных гидрокрекингových масел предложено введение в их состав ингибиторов процесса радикально-цепного окисления углеводов.

Ключевые слова: гидрокрекингové базовые масла, химический состав, окислительная стабильность, механизм и факторы процесса окисления углеводов, оптические характеристики, коэффициент пропускания света, кинетика и термодинамика окисления, ингибиторы окисления масел.

Введение. Использование гидрогенизационных процессов при производстве базовых масел позволяет получать высококачественные гидрокрекингové товарные масла с улучшенными техническими характеристиками по сравнению с традиционными минеральными маслами. Гидрокрекингové базовые масла обладают высоким индексом вязкости, лучшей приемистостью к присадкам, более экологически чистые [1; 2]. Однако у глубоочищенных гидрокрекингových базовых масел имеются и недостатки. В частности, они характеризуются низкой устойчивостью к автоокислению кислородом воздуха при хранении, что приводит к изменению их цвета и химического состава, повышению коррозионной активности, образованию осадка. В связи с этим выявление причин и факторов, влияющих на окислительную стабильность гидрокрекингových базовых масел, а также поиск способов ее повышения являются актуальной задачей. В настоящей статье систематизированы современные представления о механизме окисления углеводов, входящих в состав гидрокрекингových масел, и результаты изучения изменения оптических характеристик образца глубоочищенного гидрокрекингového масла в процессе его термоокислительной обработки.

Основная часть. Подробные сведения по вопросам окисления углеводов различного строения, их смесей, а также отдельных нефтяных фракций и масел молекулярным кислородом, приведены в фундаментальной работе Н.И. Черножукова и С.Э. Крейна [3]. Наибольшей стабильностью обладают ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями. Они окисляются с образованием продуктов уплотнения. При увеличении длины цепей, как правило, стабильность углеводов снижается. Нафтеноароматические углеводороды окисляются активно с образованием ряда продуктов, в т.ч. смол. Нафтеновые и парафиновые углеводороды масел при значительной продолжительности окисления менее стабильны, чем ароматические, и образуют в основном кислоты и оксикислоты.

Стабильность масел в основном определяется количеством и особенно строением содержащихся в них ароматических углеводов. При введении во фракцию насыщенных углеводов до 10% масс. ароматических соединений без боковых цепей или с короткими боковыми цепями, а также углеводов, содержащих фенильные радикалы, резко тормозится окисление смеси. Фракции ароматических углеводов с длинными боковыми цепями эффективны лишь при концентрации более 20% масс. Стабильность смеси насыщенных и ароматических углеводов не аддитивна стабильности составляющих смесь компонентов.

Фракции нафтеноароматических углеводов, добавляемые к насыщенным углеводам, направляют процесс окисления в сторону образования продуктов глубокого уплотнения и снижают выход кислых продуктов. При изучении состава продуктов окисления большого количества индивидуальных

углеводородов экспериментально установлено наличие у них функциональных групп, соответствующих перекисным соединениям, свободным кислотам, спиртам, фенолам, соединениям с карбонильной группой. Кроме того, были выделены H_2O , CO_2 и летучие кислоты. Характеризуя свойства отдельных групп продуктов окисления, авторы указывают, что спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры и смолы растворяются в окисляемых углеводородах. Остальные соединения или малорастворимы, или вообще нерастворимы в углеводородах и выпадают в осадок.

Экспериментально доказано, что первичными устойчивыми продуктами окисления углеводородов являются гидроперекиси [3]. Их распад порождает в веществе активные частицы – свободные радикалы, количество которых вследствие разветвления цепи быстро возрастает во времени. Достаточно появиться одному свободному радикалу, чтобы был возможен процесс их размножения. Свободные радикалы представляют собой либо осколки молекул, либо молекулы, находящиеся в электронно-возбужденном состоянии. Они содержат неспаренный электрон и обладают свободной валентностью, большой химической активностью и электронейтральны. Образование первичных радикалов может происходить за счет энергии термического или фотохимического воздействия или при наличии металлов с переменной валентностью. Накопление в системе гидроперекиси R-O-O-H, которая является главным промежуточным продуктом окисления, обуславливает автоускорение процесса, т.к. она распадается с образованием свободных радикалов. По окончании индукционного периода окисления скорость реакции вырожденного разветвления намного превышает скорость реакции зарождения радикалов из исходных углеводородов. Поэтому реакция распада перекисей в развивающейся реакции является практически главным источником свободных радикалов в системе. Вслед за образованием гидроперекисей появляются продукты глубокого окисления. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что конечным продуктом распада гидроперекисей являются спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты. Кроме того, перекиси могут вступать в реакции конденсации с карбонильными соединениями с образованием оксильных перекисей, распадающихся на кислоту, альдегид и водород.

Перекиси могут подвергаться повторной пероксидации с образованием многоатомных гидроперекисей, распадающихся с образованием кислородсодержащих осколков и воды, а также принимать участие в реакциях окислительной полимеризации. Изучение кинетических закономерностей окисления углеводородов позволило установить, что скорость их окисления в основном определяется концентрацией перекисных радикалов ROO^\bullet . Последняя зависит от соотношения скоростей образования и гибели свободных радикалов. Следовательно, для подавления процессов окисления следует уменьшать концентрацию перекисных радикалов.

Внедрение кислорода в молекулы углеводородов парафиновых, нафтеновых, нафтоароматических, ароматических и непредельных при их окислении в жидкой фазе происходит между C-H-связью (а не между C-C, C=C и C-H-связями ароматического кольца) с образованием гидроперекиси. У парафиновых и нафтеновых углеводородов легче всего окисляется третичная СН-группа. Группа четвертичного углерода не окисляется сама и препятствует окислению ближайших к ней C-H-групп (даже третичных). Пероксидации способствует присутствие ароматического кольца, двойной связи, эфирного кислорода, при этом она направлена на ближайшую к ним алифатическую или алициклическую C-H-связь.

Исследования химического состава остаточных продуктов процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей показало, что они состоят преимущественно из парафино-нафтеновых углеводородов, небольшого количества ароматических соединений и смол и имеют ультранизкое содержание серы [4; 5]. Таким образом, одной из основных причин низкой окислительной стабильности гидрокрекинговых масел, полученных из остаточных продуктов процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей, является их химический состав. После удаления в ходе депарафинизации парафинов нормального строения и парафинонафтеновых соединений с длинными алкильными заместителями, обладающих высокой температурой плавления, в составе депарафинизированного масла остаются низкозастывающие углеводороды, содержащиеся в своем составе наименее химически стабильные третичные атомы углерода, находящиеся в молекулах изоалканов и алкильных заместителях нафтеновых углеводородов. Практически полное отсутствие в составе таких масел природных антиокислителей, в качестве которых выступают ароматические и серосодержащие соединения [6], и приводит к их низкой устойчивости к окислению.

Помимо химического состава на окисление углеводородов в жидкой фазе также влияют следующие факторы: концентрация кислорода, продолжительность окисления, температура окисления, воздействие света, площадь соприкосновения масла с кислородом и концентрация растворенного в масле кислорода.

С увеличением концентрации кислорода скорость окисления возрастает. Имеются данные [7], что при низкой концентрации кислорода в случае окисления трансформаторных масел преобладают реакции окислительной конденсации, что приводит к накоплению продуктов уплотнения. Окислительные реакции

протекают как на поверхности раздела масло–воздух, так и в объеме масла. Имеет место ускорение окисления нефтяных масел с уменьшением толщины его слоя. В случае окисления в условиях доступа воздуха

к поверхности масла, когда низкомолекулярные продукты окисления остаются в основном в масле, идут вторичные реакции конденсации продуктов окисления с образованием осадка. Очевидно, что если добиться практически полного удаления из масла растворенного в нем кислорода и исключить возможность соприкосновения масла с кислородом, можно предотвратить процесс его окисления. Исследование изменения свойств различных групп углеводов при длительном термостатировании в инертной среде – в запаянных ампулах в течении 1500 ч в жидкостной бане при 100 °С, показали следующее [7]:

– при отсутствии кислорода парафиновые и нафтенновые углеводороды не выделяют водород и остаются бесцветными, а ароматические углеводороды темнеют и выделяют водород;

– при наличии следов кислорода парафиновые и нафтенновые углеводороды не изменяются по цвету, но выделяют водород, а ароматические углеводороды темнеют и выделяют водород.

Отсюда следует, что на стадии инициирования при отсутствии кислорода или при наличии его следов парафиновые и нафтенновые углеводороды более устойчивы к окислению, чем ароматические углеводороды.

В зависимости от состава масел и условий окисления кинетические кривые, характеризующие окисление масел во времени, различаются. Для масел неглубокой очистки с достаточно большим содержанием ароматических углеводов имеет место кинетическая кривая, для которой в начальной стадии окисления характерна автокаталитическая реакция, а в конечной стадии – самотормозящаяся реакция. Для этого типа кривой можно четко дифференцировать следующие периоды процесса. Начальная стадия, в течение которой не наблюдается видимых изменений масла, так называемый индукционный период. Вслед за периодом индукции процесс вступает в автокаталитическую стадию, т.е. в период самоускоряющейся реакции, вызванной в основном распадом образовавшихся гидроперекисей, ведущих вырожденное разветвление, на радикалы. Затем наступает период постоянной скорости процесса, в котором скорости реакций образования и гибели свободных радикалов равны. В этот период образуются продукты окисления (фенольного типа), способные тормозить процесс. Когда концентрация этих продуктов оказывается достаточной, наступает последний период процесса – период самоторможения. Для глубокоочищенных масел, практически не содержащих ароматические углеводороды, стадия самоторможения может быть связана с накоплением смол. Смолистые продукты ароматического характера являются антиокислителями. Однако смолы нафтенного происхождения менее эффективно тормозят окисление, а иногда даже его ускоряют. Поэтому для глубокоочищенных масел кинетическая кривая может не иметь периода самоторможения, а после завершения индукционного периода принять вид кривой, характерной для ускоряющейся автокаталитической реакции.

Определяющее влияние на скорость и направление окислительных реакций оказывает температура. Поэтому важно установить связь между температурой и скоростью окисления масла. Обычно эта зависимость условно выражается температурным коэффициентом скорости окисления, определяющим, во сколько раз увеличится скорость окисления при повышении температуры на 10 °С. Этот коэффициент не постоянен, а зависит от выбранного температурного интервала, состава масла, условий окисления параметра, характеризующего степень (скорость) окисления (количество поглощенного кислорода, индукционный период окисления, выход летучих кислот, кислотное число, осадок и др.). Температурный коэффициент выше у нафтенновых углеводов масла (1,8–1,9) и ниже у ароматических углеводов (1,4 для тяжелой ароматики).

При низких температурах накапливаются первичные продукты окисления – перекиси, при более высоких – вторичные продукты превращения перекисей, в частности, спирты и кислоты, наконец, при высоких – продукты диссоциативного окисления, в т.ч. вода, СО и СО₂ и др. При одной степени окисления (по количеству поглощенного кислорода) повышение температуры вызывает у насыщенных углеводов масла увеличение выхода летучих кислот, а у ароматических – осадка, продуктов глубокого уплотнения. При различных температурах составы конечных продуктов окисления различных масел при том же количестве поглощенного кислорода могут существенно отличаться.

Световая энергия также является активным фактором инициирования окислительных цепей в углеводородных смесях. Для образования свободных радикалов под действием квантов света необходимо, чтобы кванты поглощаемого света обладали достаточной энергией. Облучение светом длиной 250–400 нм может вызвать диссоциации связей С-С или С-Н в углеводородах. Углеводороды слабо поглощают свет в этой области. Окрашенные масла быстрее темнеют и окисляются на свету, чем слабоокрашенные или бесцветные. По-видимому, вещества, окрашивающие масла, – смолы, являются сенсбилизаторами. Сенсбилизаторы интенсивно поглощают свет и передают энергию окисляемому субстрату, распадающемуся на свободные радикалы. Скорость фотохимического окисления углеводов пропорциональна интенсивности света. Как показали исследования, даже непродолжительное нахождение гидрокрекинговых масел на свету

приводит к увеличению их оптической плотности, сопровождающемуся снижением коэффициента пропускания света и ухудшением цвета. При этом, при прочих равных условиях, при увеличении глубины очистки масла от примесей степень изменения вышеуказанных свойств, а, следовательно, интенсивность процессов автоокисления входящих в его состав углеводов, увеличивается [8].

Скорость окисления масла зависит и от концентрации растворенного в нем кислорода. Барботирование содержащего кислород газа, например, воздуха, через масло, ускоряет окисление масла благодаря более интенсивному растворению ввиду увеличения поверхности соприкосновения масла с газом в многочисленных пузырьках. Чем мельче образующиеся пузырьки (при постоянной скорости газа), тем больше в масле будет растворено кислорода.

Таким образом, помимо низкой окислительной стабильности, связанной с особенностью химического состава, интенсификации процессов окисления гидрокрекинговых масел способствуют: повышенная температура, облучение светом и контакт с кислородом воздуха. С увеличением глубины очистки масла и уменьшением содержания в нем смол интенсивность процесса окисления гидрокрекинговых масел увеличивается. При этом увеличивается и количество образующегося осадка. Так, при снижении содержания смол в масле с 0,95 до 0,06% масс. массовая доля осадка при окислении образцов в условиях ГОСТ 981 увеличилась в 2 раза. Изменилась и окраска глубокоочищенного масла – от бесцветной до насыщенно желтой. Кривые изменения коэффициента пропускания света позволяют оценить термодинамику (рисунок 1) и кинетику (рисунок 2) процесса окисления глубокоочищенного гидрокрекингового масла.

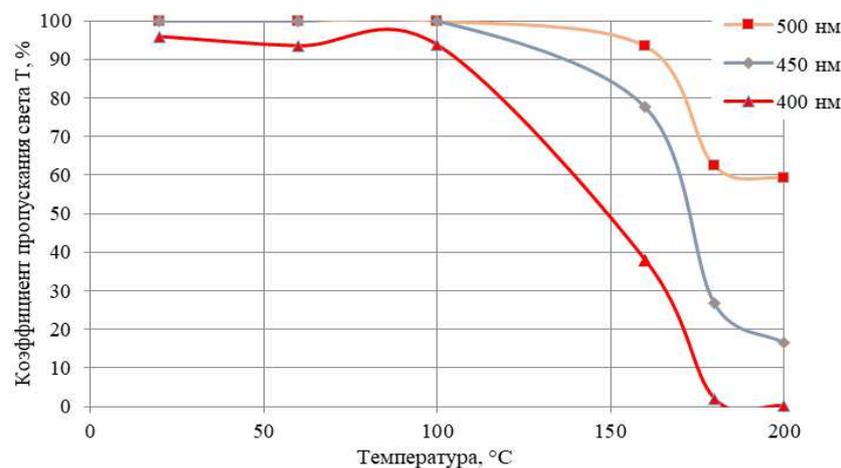


Рисунок 1. – Изменение коэффициента пропускания света с различной длиной волны в результате термостатирования глубокоочищенного гидрокрекингового масла в течение 60 минут в условиях ГОСТ 20354

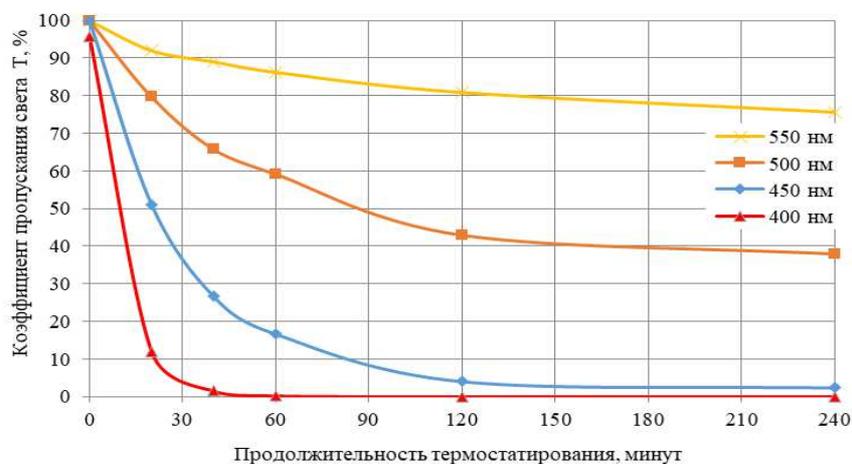


Рисунок 2. – Изменение коэффициента пропускания света с различной длиной волны в результате термостатирования глубокоочищенного гидрокрекингового масла при 200 °С в условиях ГОСТ 20354

При температуре ниже 100 °С исследуемый образец практически не окисляется, а затем при повышении температуры до 180 °С наблюдается интенсивное окисление масла. При дальнейшем повышении температуры до 200 °С интенсивность процесса окисления снижается.

При температуре 200 °С индукционный период окисления исследуемого образца масла не превышает 1 мин. Затем в течение 20 мин в масле накапливаются продукты окисления, что приводит к резкому увеличению его оптической плотности и снижению коэффициента пропускания света. Постепенно скорость окисления снижается, а при термостатировании более 120 мин окислительные процессы в масле существенно замедляются, но не прекращаются. Так, если через 60 мин термостатирования образец становится полностью непрозрачным для света с длиной волны 400 нм, то при большей длине волны наблюдается незначительное снижение коэффициента пропускания света, что связано с увеличением оптической плотности образца в результате накопления в нем продуктов окисления. Таким образом, кинетическая кривая переходит в стадию самоторможения продуктами окисления, которые начинают выступать в качестве ингибиторов процесса окисления.

Известно, что наиболее распространенным способом повышения устойчивости углеводородных масел к окислению в присутствии кислорода воздуха и при воздействии температуры является введение в их состав ингибиторов окисления, механизм действия которых заключается во взаимодействии пероксидных радикалов, образующихся при распаде первичных гидроперекисей, с молекулой ингибитора. В качестве ингибиторов радикально-цепного окисления углеводородов чаще всего используются алкилированные фенолы, например, 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол или Агидол-1), и алкилароматические амины [7].

Восприимчивость масел к присадкам, в т.ч. ионолу, повышается по мере снижения концентрации в масле ароматических углеводородов. Состав насыщенной части масла в значительно меньшей степени влияет на восприимчивость к присадке. Отсюда следует, что практически из любого нефтяного сырья можно получить высококачественное масло путем глубокой очистки, позволяющей оставить в масле 8–20% ароматических углеводородов, и добавления к базовому маслу 0,2–0,5% (масс.) ионола. По данным [7], трансформаторные масла, полученные гидрокрекингом из сибирских нефтей с последующей депарафинизацией и ингибированные ионолом, по своим качественным показателям, в т.ч. по противокислительной стабильности, превосходят обычные минеральные масла.

В эксплуатационных условиях эффективность действия антиокислительных присадок, в т.ч. ионола, намного ниже, чем при испытаниях в лабораторных условиях. Однако более 20-летний опыт эксплуатации масел, ингибированных ионолом, показывает, что его эффективность все же достаточно высока, особенно для масел глубокой очистки, содержащих относительно мало ароматических углеводородов. Известно также, что при смешении неингибированного и ингибированного ионолом масел при концентрации в смеси присадки ниже 0,05% масс. она проявляет себя как проокислитель.

Получение неингибированных масел с оптимальным химическим составом, обеспечивающим высокую стабильность, является крайне сложной задачей. Такие масла могут быть получены из особо отборного сырья путем относительно неглубокой очистки, в результате которой масло содержит достаточное количество ароматических углеводородов, способных эффективно тормозить окисление насыщенных углеводородов. Стабильные неингибированные масла могут быть получены путем компаундирования достаточно глубоко очищенного масла и фракции ароматических, в основном фенантроновых углеводородов, в количестве от 1 до 5% (по массе) [7].

Заключение. Гидрокрекинговые базовые масла благодаря своему химическому составу обладают хорошими техническими характеристиками, однако имеют склонность к окислению кислородом воздуха, накоплению продуктов окисления и образованию осадка. Интенсификации процессов окисления гидрокрекинговых масел способствуют: повышенная температура, облучение светом и контакт с кислородом воздуха. Интенсивность окисления гидрокрекингового масла резко увеличивается с повышением температуры выше 100 °С. Кинетическая кривая окисления гидрокрекингового масла имеет стадию самоторможения продуктами окисления. Потенциально наиболее эффективным способом повышения окислительной устойчивости глубокоочищенных гидрокрекинговых масел является введение в их состав ингибиторов процесса радикально-цепного окисления углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Petro-Canada Lubricants Handbook 2017. Industry-leading products for improved business performance. Petro-Canada Lubricants Inc. Mississauga, Ontario, Canada. – 2017. – P. 228.
2. Технология и маркетинг гидрокрекинговых базовых масел [Электронный ресурс] / Автомобильные масла и смазки. Масла ConocoPhillips. – Режим доступа: <http://masla55.ru/3>. – Дата доступа: 26.11.2020.

3. Черножуков, Н.И. Окисляемость минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн. – М. : Гостоптехиздат, 1959. – 370 с.
4. Свойства и перспективные направления переработки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» / А.А. Ермак [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – № 11. – С. 115–120.
5. Pyrolysis of high-boiling product fractions from petroleum vacuum distillate hydrocracking / Gustav Sebor [et al.] // Fuel Processing Technology. – 1994. – V. 40, – P. 49–59.
6. Гуреев, А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М. : Химия, 1986. – 368 с.
7. Липштейн, Р.А. Трансформаторное масло / Р.А. Липштейн, М.И. Шахнович – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.
8. Гришин, П.Ф. Перспективный метод перколяционной очистки гидрокрекинговых масел / П.Ф. Гришин, А.А. Ермак // Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса : материалы науч.-практ. конф., 19–20 нояб. 2020 г. – М. : ВНИПИнефть, 2020. – С. 63–64.

Поступила 14.12.2020

OXIDATIVE STABILITY OF HYDROCRACKING BASE OILS AND WAYS TO IMPROVE IT

P. HRYSHYN, A. YERMAK

A summary of the literature data on the effect of the chemical composition of oils on their resistance to oxidation by molecular oxygen is presented. The reasons for the low oxidation resistance of deep-refined hydrocracking oils, the mechanism of the oxidation of hydrocarbons of various structures and their mixtures are considered. The factors affecting the oxidative stability of oils are systematized. The results of studying the effect of heat treatment of deep – refined hydrocracking oil on its optical characteristics-the light transmission coefficient with different wavelengths-are presented. The possibility of quantifying the oxidation intensity of oils by changing their optical characteristics is shown. Kinetic and thermodynamic regularities of hydrocracking oil oxidation are revealed. It is shown that the kinetic curve of hydrocracking oil oxidation has a stage of self-inhibition by oxidation products. methods of increasing the stability of hydrocracking base oils to oxidation by air oxygen are considered. As the most effective way to increase the oxidative stability of deep-refined hydrocracking oils, the introduction of inhibitors of the radical chain oxidation of hydrocarbons into their composition is proposed.

Keywords: *hydrocracking base oils, chemical composition, oxidative stability, mechanism and factors of the hydrocarbon oxidation process, optical characteristics, light transmittance, kinetics and thermodynamics of oxidation, oil oxidation inhibitors.*