

УДК 665.761.6

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛЫХ МАСЕЛ

П.Ф. ГРИШИН*(Представлено: канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК)*

Рассмотрены способы получения белых масел из нефтяного сырья. Изучены свойства остаточного продукта процесса гидрокрекинга, очищенного активированной глиной. Показана возможность использования адсорбционного метода очистки при получении белых масел. Предложена блок-схема процесса очистки.

Введение. Белые масла представляют собой высокоочищенные фракции нефтяных и парафиновых углеводородов без цвета, вкуса и запаха. Несмотря на малотоннажное производство, белые масла находят широкое применение в областях, где чистота продукта имеет первостепенное значение: производство парфюмерно-косметических изделий, медицина и ветеринария, синтез и переработка полимеров, производство резинотехнических изделий, текстильных материалов, упаковка продуктов питания и т.д. Обширный набор областей применения белых масел сопровождается различными специфическими требованиями к ним, как по физико-химическим показателям, так и степени очистки, что определяет выбор способа их получения.

Важно отметить, что на нефтеперерабатывающих мощностях ведущих зарубежных нефтяных компаний белые масла выпускают с применением гидрокаталитических процессов, в то время как отечественное производство представлено предприятиями, занимающимися производством медицинских субстанций и выпускающими вазелиновые и лампадные масла по технологии сернокислотной очистки [1].

Основная часть. Процессы сернокислотной очистки применяются для удаления непредельных, гетероорганических, смолисто-асфальтовых соединений и полициклических ароматических углеводородов из масляных фракций парафинового сырья для получения масел малотоннажного и специального ассортимента. При обработке серной кислотой перечисленные выше нежелательные компоненты масляных фракций подвергаются реакциям сульфирования с образованием кислых эфиров, сульфокислот, сульфонов, дисульфидов и т.д. В процессе протекают также побочные реакции, катализируемые серной кислотой: алкилирование аренов алкенами, полимеризация алкенов, поликонденсация аренов, смол и др. [2]. Сернокислотная очистка позволяет получать белые масла медицинского качества, однако процесс сопровождается выходом побочных продуктов, которые представляют опасность для экологии, а их утилизация затруднена. Поэтому в последние годы эти процессы заменяются на более совершенные и эффективные, в частности, экстракционные и гидрогенизационные процессы.

В отличие от сернокислотной очистки, в ходе которой происходит удаление нежелательных компонентов, гидрокаталитические процессы направлены на преобразование смол, гетероатомных соединений серы, кислорода, азота, ароматических и *n*-парафиновых углеводородов в более желательные соединения за счет каталитического взаимодействия с водородом. Данные технологии позволяют не только увеличить выход целевого продукта, но также обеспечить непрерывность процесса без образования побочных продуктов. Основными преимуществами гидрокаталитических процессов являются: высокий выход целевого продукта; отсутствие экологически опасных отходов; непрерывность процесса; высокое качество получаемых белых масел; гибкость процесса, обусловленная вариативностью ассортимента белых масел за счет изменения технологических параметров [1]. Для получения высокоиндексных базовых масел применяются различные комбинации гидрогенизационных процессов, включающие в себя гидрокрекинг, каталитическую гидроизодепарафинизацию, гидроочистку, гидроконверсию рафината, селективную очистку, гидроизомеризацию парафинов. Производство белого масла путем гидроочистки остаточного продукта гидрокрекинга или гидроконверсии рафината сопряжено с затратами на строительство новых установок и производство водорода. Оптимальным вариантом для выпуска малотоннажной продукции высокого качества является комбинация процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей и последующей адсорбционной очистки остаточного продукта. На рисунке 1 представлена поточная схема, включающая в себя различные комбинации способов получения белых масел.

Одним из важнейших технических показателей у белого масла является процентное распределение углеводородов. Особые требования предъявляются к содержанию ароматических углеводородов, т.к. они токсичны. Технические белые масла должны содержать менее 7% масс., а медицинские белые масла менее 0,1% масс. ароматических углеводородов. Другим важнейшим показателем является цвет. в нормах ASTM D 1500. Как у технического, так и у медицинского белого масла этот показатель, определённый по ASTM D 1500, должен быть менее 0,5 [3].

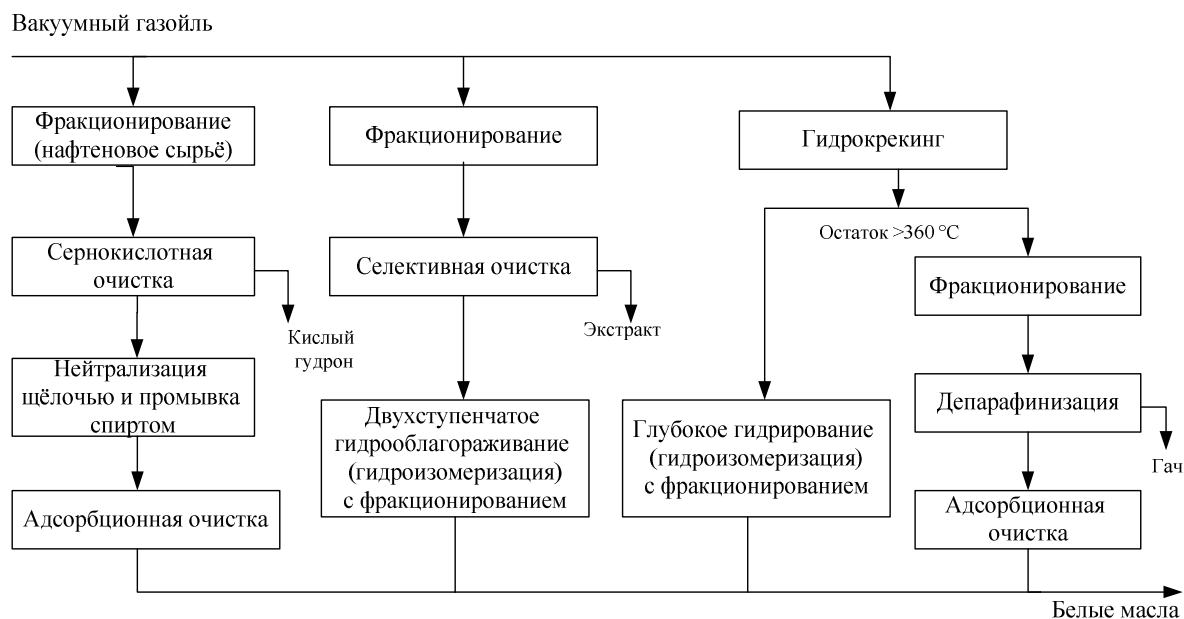


Рисунок 1. – Способы получения белых масел

Для достижения данных показателей адсорбционной очисткой остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумного газойля необходим подбор эффективного адсорбента. В промышленности в качестве адсорбентов используются отбельные глины. Путем адсорбционной очистки можно существенно улучшить цвет и стабильность при хранении масел и жиров. Для очистки применяются разные классы отбельных глин.

Первая группа образует класс высокоактивных, основанных, главным образом, на монтмориллоните, отбельных глин НРВЕ (high performance bleaching earth). Эта группа включает, в частности, активированные кислотой монтмориллониты, причем кислотное активирование осуществляют дорогостоящим способом: путем dealюминирования необожженных глин концентрированными кислотами при высоких температурах. При таком способе получают отбельные глины с очень высокой удельной поверхностью и большим объемом пор. Недостатком этих высокоактивных отбельных глин является то, что из-за dealюминирования кислотами при получении скапливаются большие количества кислых, богатых солями сточных вод, которые можно обработать или утилизировать только путем дорогостоящих процессов.

Другая группа образует класс естественно активных глин. Эти отбельные глины натурального происхождения применяются для очистки жиров и масел уже сотни лет. Эти естественно активные системы (называемые также флоридин или фуллеровы земли) можно получить с очень малыми затратами. Однако они имеют очень незначительную отбеливающую силу, так что в большинстве своем они не подходят для очистки трудноотбеливаемых масел и жиров.

Компромисс между низкой стоимостью получения и приемлемой активностью представляет третий класс отбельных глин, так называемые поверхностно-активированные системы SMBE (surface modified bleaching earth; поверхностно-активированные отбельные глины). Здесь в естественно активную необожженную глину вводятся небольшие количества кислоты и этим достигается активирование "in situ". Для этого способа используются необожженные глины, содержащие аттапульгит и хормит. Они имеют очень высокую для природных необожженных глин удельную поверхность: от примерно 100 до 180 м²/г, и объем пор от примерно 0,2 до 0,35 мл/г. Так как соли, образованные при кислотном активировании, или непрореагировавшая часть кислот не вымываются, они остаются на продукте и по меньшей мере частично откладываются также в порах. Из-за этого активированные кислотами отбельные глины, как правило, не достигают такой же эффективности, какая достигается с высокоактивными отбельными глинами (НРВЕ), получаемыми dealюминированием кислотой. Однако простой способ получения делает возможным сравнительно экономичное производство, так как не накапливается никаких кислых сточных вод [4].

Проведенные исследования показали, что при адсорбционной очистке остаточного продукта процесса гидрокрекинга с помощью активной глины возможно получение белого масла. Свойства очищенного продукта представлены в таблице.

Таблица. – Свойства очищенного продукта

Показатель	Значение
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	40,82
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	6,88
Индекс вязкости	127
Показатель преломления при 50 °С	1,4558
Показатель преломления при 20 °С	1,4661
Цвет, ед. ЦНТ (ASTM D 1500)	0
Плотность при 20 °С, кг/м ³	842,0
Кислотное число, мг КОН/гр.	0,0014
Групповой состав, % масс.:	
– парафино-нафтяные углеводороды	99,72
– 1 группа ароматических углеводородов	0,27
– 2 группа ароматических углеводородов	0
– 3 группа ароматических углеводородов	0
– 4 группа ароматических углеводородов	0
– смолы	0,01

Исходя из показателей качества полученного продукта, можно сделать вывод о пригодности данного масла для технических нужд. При проведении процесса адсорбции на активированной глине адсорбент осмолается и изменяет цвет с белого на угольно-черный цвет. В связи с этим существует необходимость дальнейшей промывки и регенерации адсорбента [5]. Принципиальная блок-схема установки адсорбционной очистки депарафинизированной фракции остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей представлена на рисунке 2.

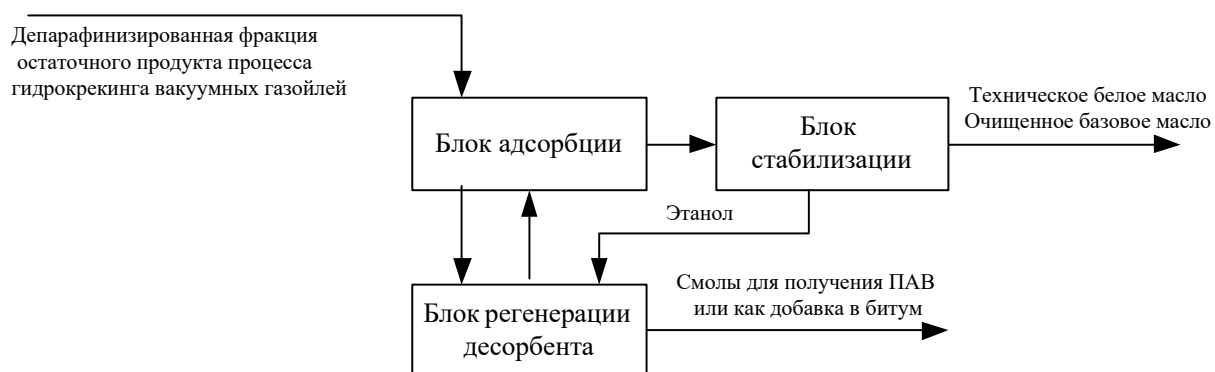


Рисунок 2. – Блок-схема установки адсорбционной очистки активированной глиной депарафинизированной фракции остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей

Установка адсорбционной очистки активированной глиной депарафинизированной фракции остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей должна состоять из:

- блока адсорбции, включающего в себя несколько абсорберов работающих параллельно по схеме «адсорбция – десорбция – промывка»;
- блока регенерации десорбента, представляющего собой смесь этилового спирта с бензолом или толуолом, и промывочного этилового спирта. В состав блока входит две ректификационные колонны и ёмкости хранения десорбента и спирта;
- блока стабилизации очищенного масла, включающего в себя стабилизационную колонну и ёмкости хранения очищенного масла.

Вывод. Белые масла могут быть получены различными способами: сернокислотной очисткой нафтяного сырья, с использованием процессов селективной очистки и гидрооблагораживания масляных фракций, путём глубокого гидрирования остаточного продукта процесса гидрокрекинга. Одним из перспективных и относительно простых способов получения технических белых масел является адсорбционная очистка остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумного газойля с применением ак-

тивных глин. Для оценки возможности использования очищенного продукта в медицинской и парфюмерной промышленности необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиголева, И.В. Разработка технологии получения белых масел для эмульсионных вакцин из остаточных продуктов гидрокрекинга: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина». – 2018. – 156 с.
2. Виск В., Клюр А. Производство белого масла.// IV международный нефтяной конгресс. Том IV. Технология переработки нефти и сланцев. – М.: Государственно научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1956. – 265–286 с.
3. Использование белых масел и некоторые требования к ним.// [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://autokomplekt.com/info/articles/the-use-of-white-oils-and-some-requirements/> – Дата доступа: 19.09.2019.
4. Патент RU 2379104. МПК В01J 20/12. Глины с высокой удельной поверхностью для получения отбельных глин, а также способ активирования этих глин. / Шурц Клаус (DE). Заявка №2007145413/15, Заявлено 08.06.2005; Опубл. 20.01.2010. Бюл. №2
5. Ермак А.А., Гришин П.Ф., Артеменок Н.А. Перспективы применения активированной глины для доочистки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2019. – № 3. – 111–117 с.