

УДК 665.662.5

**ВЛИЯНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК
НА ОКИЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРОКРЕКИНГОВОГО БАЗОВОГО МАСЛА****А. В. САКОВИЧ, Н. А. СОВЕТНИКОВ**
(Представлено: П. Ф. ГРИШИН)

Изучена возможность улучшения термоокислительной стабильности депарафинизированного базового гидрокрекингového масла с помощью различных антиокислительных присадок.

Введение. Гидрокрекинг является одним из самых перспективных методов улучшения свойств масла, в ходе которого протекает ряд химических реакций, в результате которых удаляются соединения серы и другие гетероатомные соединения, гидрируются полициклические ароматических соединения, раскрываются нафтеновые кольца, протекает деструкция длинных парафиновых цепей и изомеризация продуктов. Отличительными особенностями базовых масел, получаемых с использованием гидрокаталитических процессов по сравнению с маслами, вырабатываемыми по сольвентной технологии, являются [1]:

- цвет – более чистые и прозрачные;
- индекс вязкости – более высокий индекс вязкости;
- устойчивость к окислению – хорошая приемистость к антиокислительным присадкам
- термическая стабильность – хорошая устойчивость к нагреванию;
- коксуемость – низкая коксуемость;
- эмульгируемость – не образуют седиментационно устойчивых эмульсий с водой;
- токсичность – нетоксичны, глубокоочищенные белые масла могут быть в косметологии.

Однако базовые масла, полученные с использованием гидрокаталитических процессов, имеют и некоторые недостатки, к которым следует отнести:

- низкую устойчивость глубокоочищенного базового масла к окислению, в т. ч. автоокислению кислородом воздуха при хранении, в связи с отсутствием в его составе антиоксидантов – недостаток устраняется введением антиокислительных присадок;
- низкую смазывающую способность глубокоочищенного базового масла, в связи с отсутствием в его составе поверхностно-активных веществ – недостаток устраняется введением пакета присадок.

Основная часть. Нефтяные базовые масла являются сложной смесью углеводородов, отличающихся по структуре и составу молекул, по физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Химические реакции, протекающие в масле в присутствии кислорода воздуха, приводят к накоплению в нём продуктов окисления, приводящих к образованию осадка, снижению вязкостно-температурных характеристик, повышению коррозионной активности, ухудшению цвета.

В составе очищенного адсорбционным методом депарафинизированного гидрокрекингového масла практически полностью отсутствуют ароматические углеводороды, это приводит к снижению его устойчивости к окислению, это обусловлено удалением из него природных ингибиторов [2].

Эффективными природными ингибиторами окисления углеводородов базовых масел являются алкилсульфиды. Они легко реагируют с пероксидами с образованием сульфоксидов и сульфонов, тогда как тиофены и диарилсульфиды менее эффективны [3]. Однако в процессе гидрокрекинга соединения серы, как и другие естественные ингибиторы окисления углеводородов, практически полностью удаляются. Как показали ранее проведенные исследования, остаточный продукт процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей представляет собой сложную смесь высококипящих соединений, состоящую, преимущественно из парафиновых и нафтеновых углеводородов, с содержанием серы не более 10 мг/кг [4]. Для улучшения окислительной стабильности базовых гидрокрекингového масла могут применяться антиокислительные присадки.

Антиокислительные присадки уменьшают скорость окисления, старения масла, накопления в масле продуктов окисления, из которых формируются углеродистые отложения на механизмах.

Антиокислительные присадки замедляют окисление масел и неизбежно следующее за ним образование коррозионно-активных осадков. Они делятся на присадки-ингибиторы, работающие в общем объеме масла, и на антитермоокислительные присадки, выполняющие свои функции в рабочем слое на нагретых поверхностях. В настоящее время в качестве противоокислительных присадок, содержание в масле которых порядка 3% масс., используются несколько классов химических соединений: органические соединения серы и фосфора, фенолы и амины. Применяют диалкил- и диарилдитиофосфаты цинка, беззольные дитиофосфаты, дитиокарбонаты различных металлов, производные фенола, ароматические амины. Кроме различий в природе полярных функциональных групп они отличаются также

по числу и размерам алкильных заместителей, повышающих растворимость присадок в углеводородах. Антиоксиданты различаются и по своим гидрофильно-липофильным свойствам, а следовательно, и по степени взаимодействия с мицеллами других присадок в маслах при их совместном присутствии в составе реальных смазочных композиций. Очевидно, что более липофильные антиоксиданты, например, пространственно (стерически) затрудненные фенолы, будут предпочтительно находиться в неполярной углеводородной фазе. Более полярные соли диалкилдитиофосфорной и диалкилдитиокарбаминных кислот в зависимости от длины алкильных заместителей будут либо находиться в оболочке обращенных мицелл детергентных присадок, либо формировать собственные ассоциаты типа обращенных мицелл. Беззольные антиокислители – пространственно затрудненные фенолы и ароматические амины в сочетании с дитиофосфатами цинка – дают синергетический эффект, поэтому их часто комбинируют друг с другом. Наилучший антиокислительный эффект достигается при введении в масло присадок, обладающих различным механизмом действия. Диалкил- и диарилдитиофосфаты цинка улучшают также антикоррозионные и противоизносные свойства. Некоторые моюще-диспергирующие присадки, в частности алкилсалицилатные и алкилфенольные также являются антиокислителями. Оптимальная суммарная концентрация смеси антиокислителей меньше, чем при их индивидуальном применении. Правильный подбор композиций антиокислительных добавок, таким образом, связан не только с выбором функциональных групп, но и с учетом структурных особенностей и типа ПАВ, входящих в состав присадок в целом.

Механизм действия антиокислителей основан на переводе образующихся свободных радикалов в стабильные соединения (молекулярные продукты) и разложении гидроперекисей.

Распад гидропероксидов в процессе окисления углеводородов на свободные радикалы приводит к развитию этого процесса, в то время как разложение на молекулярные продукты, напротив, к его торможению. В углеводородной фазе гидропероксиды разлагаются, в основном с образованием свободных радикалов (рисунок 1), а будучи вовлеченными в состав мицеллярной фазы, они оказываются в полярном окружении, вследствие чего возрастает вероятность их гетеролитического распада на молекулярные продукты. Таким образом, ядра мицеллы – ловушки для гидропероксидов (эффект макроклетки) и основа ингибирования процесса окисления [5].

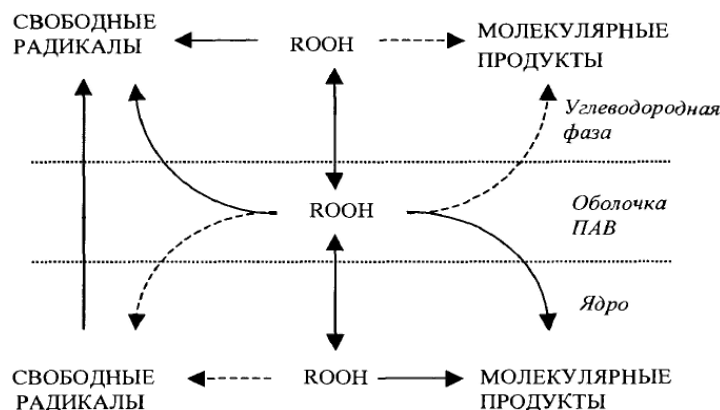


Рисунок 1. – Вероятные пути разложения гидропероксидов в различных фазах окисляющегося масла

Целью данной работы является изучение влияния антиокислительных присадок различного строения на окислительную стабильность гидрокрекингового базового масла.

Экспериментальная часть. В качестве антиокислительных присадок были выбраны: алкилароматический амин и алкилфенол.

Алкилароматический амин представляет собой желтую с коричневым оттенком вязкую жидкость с плотностью при 20°C равной 952,0 кг/м³ и вязкостью при 40°C 675,0 мм²/с. Растворяется в гидрокрекинговых маслах он достаточно плохо и склонен к седиментации. Для растворения присадки в масле требуется интенсивное перемешивание и нагревание до температуры (60-70) °C. Масло, ингибированное присадкой, окрашивается в светло желтый цвет.

Алкилфенольная представляет собой белые кристаллы с плотностью 1048,0 кг/м³. Она не токсична, разрешена для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами и биологическими организмами. Температуры плавления и кипения присадки равны соответственно 71°C и 265°C. При растворении в гидрокрекинговых маслах также склонна к седиментации. Но при интенсивном перемешивании и нагревании полностью растворяется в масле, не ухудшая его цвета. Очищенное гидрокрекинговое масло после растворения в нем алкилфенола остается бесцветным и прозрачным.

Главным преимуществом алкилфенольной присадки является то, что она почти полностью предотвращает образование осадка в хорошо очищенных маслах.

Исследования по определению термоокислительной стабильности проводились по ГОСТ 20354-74.

Результаты испытаний подтверждают теоретические данные о низкой окислительной стабильности депарафинизированного гидрокрекингového масла. После 60 минут термостатирования при температуре 200°C цвет образца изменился до светло-оранжевого (исходный образец был бесцветным, прозрачным), через 120 минут цвет образца меняется на темно-оранжевый.

При добавлении к исходному маслу 0.5 процентов алкилароматического амина, испытания проводились с тех же условиях, визуальных отличий от первого опыта не наблюдается после 60 и 120 минут термостатирования.

Наиболее эффективной антиокислительной присадкой к гидрокрекингového маслу является алкилфенол. Даже после термообработки в течение 120 минут при 200°C цвет ингибированного им масла практически не изменился. Алкилароматический амин не эффективен для использования в качестве антиокислительной присадки.

Изменение коэффициента пропускания света образцом гидрокрекингového масла в результате термообработки при 200°C в условиях ГОСТ 20354 до и после добавления антиокислительных присадок представлено на рис. 2.

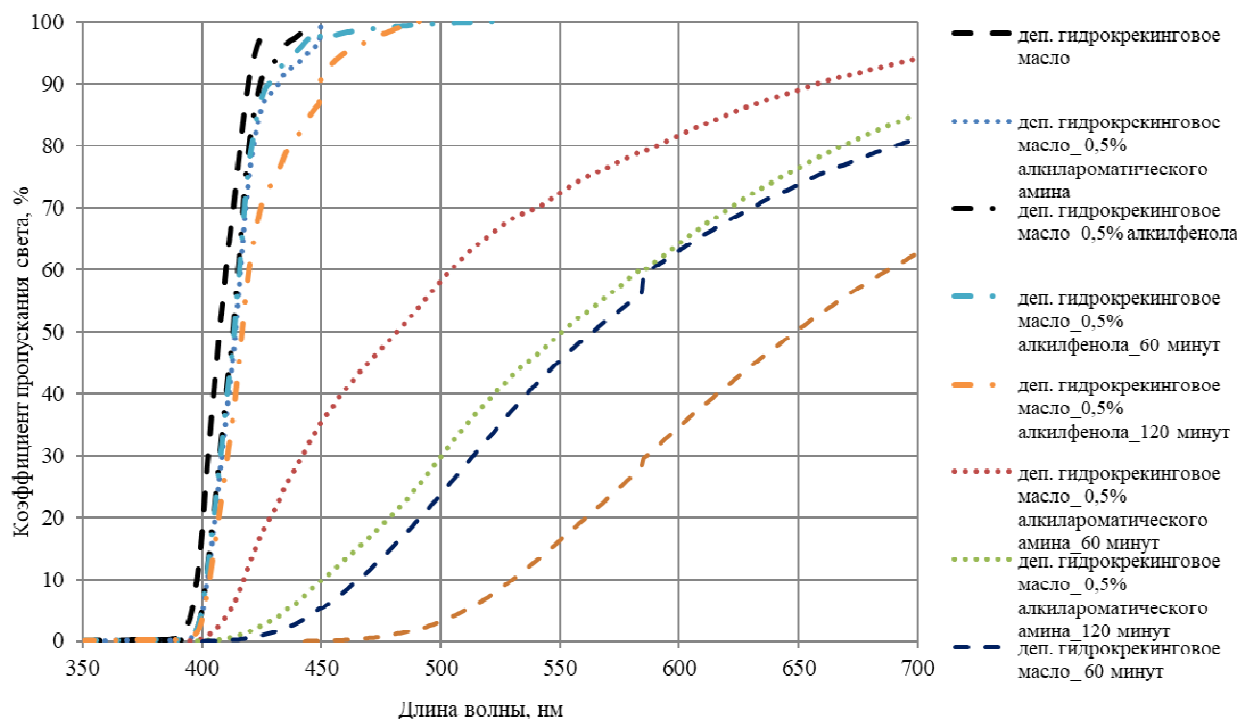


Рисунок 2. – Изменение коэффициента пропускания света образцом гидрокрекингového базового масла в результате термообработки при 200 °С в условиях ГОСТ 20354 до и после добавления антиокислительных присадок

В результате термообработки в условиях ГОСТ 20354 наименьший коэффициент пропускания света у образца исходного гидрокрекингového масла после термообработки. Добавление 0,5% масс. алкилароматического амина несколько улучшает термоокислительную стабильность масла, однако в значительно меньшей степени, чем введение в него такого же количества алкилфенольной присадки. Вывод

Вывод. Введение в гидрокрекингové масла антиокислительных присадок позволяет существенно повысить их устойчивость к окислению, увеличить индукционный период окисления, снизить интенсивность образования осадка и накопления кислых соединений. Наиболее эффективным ингибитором окисления для гидрокрекингového масла является алкилфенольная присадка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е.И., Карпенко О.В., Лабкович О.В., Аль-Рауки А.А. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов // Химия, технология органических веществ и биотехнология. — №4. — 2015. — с. 126-129.

2. M.R. Fenske, C.E. Stevenson, N.D. Lawson, G. Herbolsheimer, and E.F. Koch. Oxidation of Lubricating Oils – Factors Controlling Oxidation Stability, *Industrial and Engineering Chemistry* 33: 516-524 (1941).
3. G.H. Denison, Jr. Oxidation of Lubricating Oils, Effect of Natural Sulfur Compounds and of Peroxides, *Industrial and Engineering Chemistry* 36(5): 477-482 (1945).
4. Изучение продуктов вакуумного блока установки «Висбрекинг тяжелых остатков, термокрекинг нефтяных дистиллятов» и их смесей с целью определения возможности их вовлечения в сырьё процесса пиролиза: Отчет о НИР / УО «ПГУ»; Руководитель работы Ермак А.А; № ГР 20150531. – Новополоцк, 2015. – 90 с.
5. С.В. Покровская, И.В. Буряя, Ю.А. Булавка, М.О. Бабушкин, А.В. Завадский. Учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» по дисциплине «Специальные технологии переработки природных энергоносителей» — УО «Полоцкий государственный университет», 2013. — с. 42-55.