

УДК 541.64:547(256.2+313)

Научные основы и технологическое оформление процесса получения синтетических олигодеценовых масел для автомобильного транспорта

П. Е. МАТКОВСКИЙ¹, Г. П. СТАРЦЕВА¹, В. Я. ЧУРКИНА¹, С. М. АЛДОШИН¹, В. Н. ТРОИЦКИЙ¹,
В. И. САВЧЕНКО¹, Р. Г. ХАННАНОВ², М. А. ДЕМИДОВ², В. Г. ШАМСУТДИНОВ², Г. Л. ИЛЬЯСОВ²,
Р. С. ЯРУЛЛИН³, ДЖ. МИХАЙЛОВИЧ⁴, К. ЙОТАНОВИЧ⁴

¹Институт проблем химической физики РАН,
проспект Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка 142432 (Россия)

E-mail: pet@icp.ac.ru

²ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл»,
а/я 60, Нижнекамск 423574 (Россия)

³АО «Татнефтехиминвест-холдинг»,
ул. Ершова, 29, Казань 420045 (Россия)

⁴НИС – Рафинерия нефти Нови Сад,
Put Sajakskog odreda, 4, Novi Sad 21000 (Serbia)

Аннотация

Разработана новая каталитическая система для получения синтетических олигодеценовых масел для автомобильного транспорта, в состав которой входят металлический алюминий с размером частиц 4–40 мкм, алкилалюминийгалогенид (в частности $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$), галоидорганическое соединение (в частности, *трет*-бутилхлорид $(CH_3)_3CCl$). Показано, что в сочетании с трубчато-щелевым реактором олигомеризации ее применение позволяет комплексно решать основные проблемы получения олигодеценовых масел. Полученные результаты подтверждены на пилотных установках и воплощены в проекте Нижнекамского завода синтетических масел.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Интенсивное развитие техники, создание новых типов мощных двигателей, сложных машин, механизмов и приборов сопровождается повышением требований к смазочным материалам. В современной технике для смазывания элементов скольжения или качения и в качестве среды для передачи усилий и тепла используются различные типы масел, что способствует снижению скорости коррозии металлов, повышению долговечности и надежности работы механизмов, уменьшению удельного расхода топлива и токсичности выхлопных газов на транспорте, а также существенному увеличению сроков эксплуатации механизмов. В настоящее время в различные смазочные материалы перерабатывается около 1 % от массы всей добываемой

нефти. Традиционно применяемые нефтяные (минеральные) масла во многих случаях уже не соответствуют современным техническим требованиям эксплуатации. В результате проведенных рядом зарубежных фирм исследований, направленных на повышение качества смазочных материалов, созданы и в промышленных масштабах реализуются процессы получения синтетических смазочных материалов, которые могут успешно эксплуатироваться при температурах от -70 до $+290$ °С (лучшие смазочные материалы на минеральной основе эксплуатируются при температурах от -20 до $+240$ °С). Срок эксплуатации синтетических смазочных материалов может достигать 8000 ч (нефтяных масел – всего 500–2000 ч). Широкое применение получили синтетические масла на основе полиальфаолефинов (ПАО). При замене нефтяных сма-

зочных материалов на синтетические обеспечивается экономия горючего, снижаются расходы на масло, ремонтные услуги, уничтожение либо утилизацию отходов. Замена минеральных масел на синтетические существенно улучшает экологические характеристики механизмов, поэтому темпы роста производства синтетических масел неуклонно растут. Так, в настоящее время мировое производство ПАО-масел (ПАОМ) уже превышает 400 тыс. т в год. Дальнейшее наращивание объемов производства ПАОМ лимитируется приростом производства исходного олефинового сырья (в частности, децена-1). В России синтетические масла на основе ПАО до начала 2004 г. не производились. В то же время в России сейчас эксплуатируется около 22 млн легковых автомобилей (в том числе, более 5 млн иномарок), 5 млн грузовиков, 600 000 автобусов, большое число различных видов спецавтотранспорта – автомобили скорой помощи, пожарной охраны, милиции, инкассации, МЧС. Каждый автомобиль потребляет в среднем около 10 л моторных масел в год, следовательно, потребление синтетических моторных ПАОМ только в автомобильной промышленности может составить 150–200 тыс. т в год. Синтетические моторные масла используются также в гражданской и военной авиации, в морском и других видах транспорта, в ракетных и космических системах и пр. Наряду с моторными маслами ПАОМ могут применяться как основа трансмиссионных, редукторных, вакуумных, компрессорных, холодильных, трансформаторных, кабельных, веретенных, медицинских, парфюмерных и других масел, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей и пластификаторов для полимеров и каучуков [1]. Ввиду отсутствия промышленного производства синтетических ПАОМ в России на отечественном рынке синтетических моторных и других масел в настоящее время представлена продукция зарубежных производителей (фирмы Chevron, Mobil, Shell, NESTA, Esso, Amoco и др.). Реализация этой технологии в России особенно актуальна потому, что она относится к числу северных стран и для многих ее регионов характерны многомесячные экстремально низкие температуры, а это

определяет необходимость применения на автомобильном транспорте и других видах современной техники синтетических ПАОМ с низкими температурами застывания (до $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Из изложенного следует, что создание и промышленная реализация оригинального отечественного производства синтетических ПАОМ – важная научно-техническая задача. Следует отметить, что широкомасштабной реализации этой технологии в промышленности требуют также интересы повышения обороноспособности России.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ РЕШЕНИЯ

В реализованных в промышленных масштабах зарубежных технологиях олигомеризация децена-1 проводится под действием многокомпонентных катализаторов, включающих трехфтористый бор. Такие катализаторы характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и в высшей степени опасны для здоровья людей, поэтому обращение с ними требует соблюдения строжайших мер безопасности (среднесменная ПДК воздуха рабочей зоны составляет 0.1 мг/м^3 воздуха). Использование таких катализаторов в процессе олигомеризации децена-1 приводит к необходимости узкой ориентации производства на выпуск ПАО-4 и требует применения специальных материалов для изготовления оборудования. В этих технологиях олигомеризат, жидкие и газообразные отходы очищаются от трехфтористого бора и фтороводорода водными растворами NaOH или KOH.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Разработаны и запатентованы три группы катионных катализаторов олигомеризации олефинов: $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ (ЭАСХ) – NiX_2 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (ТБХ) (I), ЭАСХ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – ТБХ (II) и $\text{Al}(0)$ – ЭАСХ (HCl) – ТБХ (III) [2–4]. Изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности олигомеризации децена-1 и других олефинов, на строение, фракционный состав и физико-химические

свойства получаемых олигоолефинов. Выявлены особенности и оптимальные условия реализации стадийного механизма катионной олигомеризации различных олефинов.

В частности, показано [5, 6], что в ходе катионной олигомеризации протекают следующие процессы:

- децен-1 перед вхождением в олигомерный продукт под действием разработанных катализаторов (I–III) изомеризуется в смесь позиционных и геометрических изомеров децена с внутримолекулярным расположением двойных связей;

- децены с внутримолекулярным расположением двойных связей (включая децен-5) под действием разработанных катализаторов (I–III) олигомеризуются так же легко, как и децен-1;

- в ходе олигомеризации деценов с внутримолекулярным расположением двойных связей образуются более разветвленные (и поэтому застывающие при более низких температурах) олигодецены, чем в случае децена-1.

Институтом проблем химической физики (ИПХФ) РАН совместно с сербской компанией “Нефтяная Индустрия Сербии” (НИС) и ООО “Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл” (“Татнефть-НКНХ-Ойл”) разработаны научные основы и оригинальное технологическое (аппаратурное) оформление процесса получения ненасыщенных, гидрированных и ароматизированных полиолефиновых основ синтетических смазочных материалов. Технологическое оформление этого процесса включает узлы подготовки исходного сырья и растворов компонентов катализатора, олигомеризации деценов, выделения отработанного катализатора, очистки олигомеризата, разделения его на узкие фракции, гидрирования выделенных узких фракций ПАО и последующего компаундирования гидрированных фракций пакетом присадок [7].

Дополнительно предложенная технология может включать стадии конверсии (метатезиса) гексена-1 в децен-5, предварительной или синхронной с олигомеризацией изомеризации децена-1 в смесь деценов с различным внутримолекулярным расположением двойной связи в молекуле олефина [1, 6], дехлорирования хлорсодержащих олигодеценов и стадию деполимеризации высокомолекулярных оли-

годеценов в целевые продукты. Данные стадии способствуют улучшению технико-экономических показателей технологии, решению специфических химических проблем и повышают гибкость разработанной технологии по продуктам.

Показано, что наилучшим сырьем для производства ПАОМ является децен-1 [1, 5, 7]. Однако ресурсы его ограничены, а цена превышает 1000 долл. США за одну тонну. Конверсия ограниченно потребляемого гексена-1 в децен-5 позволяет удвоить ресурсы децена и существенно снизить его стоимость [2], поскольку гексен-1 почти вдвое дешевле децена-1.

Попутно следует отметить, что стадия метатезиса позволяет получать не только децен-5 из гексена-1, но и тетрадецен-7 из октена-1 и смесь децена-5, додецена-6 и тетрадецена-7 из смеси гексена-1 с октеном-1. Указанные олефины с внутримолекулярным расположением двойных связей, как и соответствующие им альфаолефины, – превосходное сырье для получения линейных моно- и полиалкилбензолов (ЛАБ и ПАБ соответственно), которые служат сырьем для получения быстро и полностью биоразлагающихся алкилбензолсульфонатных бытовых моющих средств, присадок к маслам, масел различного назначения, пластификаторов и других нефтехимических продуктов. Следует также отметить, что в разработанной технологии получения ПАОМ стадия конверсии гексена-1 в децен-5 носит факультативный характер (т. е. не является функционально необходимой).

Олигомеризация деценов по рассматриваемой технологии под действием катионных катализаторов (I, II) осуществляется в высокопроизводительном турбулентном трубчато-щелевом реакторе оригинальной конструкции (поверхность теплопереноса составляет 40–400 м²/м³ реакционного объема) в изотермических и изобарических условиях при продолжительности пребывания менее 10 мин [7, 8]. Реактор спроектирован, изготовлен и эксплуатируется без рекламаций на Нижнекамском заводе синтетических масел. Он также может использоваться для осуществления других быстропротекающих жидко- и газофазных

химических и физических процессов в изотермическом режиме.

Стадия дехлорирования образующихся в ходе олигомеризации и содержащихся в олигомеризате моноклоролигодеценов способствует превращению “органического” хлора в ионный, который далее удаляется из олигомеризата методом водно-щелочной отмывки. Для решения этой проблемы разработано шесть оригинальных способов, каждый из которых универсален и может использоваться самостоятельно для решения аналогичных задач в других химических процессах, в нефтепереработке, а также при дехлорировании различных жидких и твердых хлорсодержащих органических отходов.

Стадия термической деполимеризации высокомолекулярных олигодеценов, получаемых на стадии олигомеризации и выделяемых при разделении олигомеризата на фракции, предназначена для корректировки молекулярно-массового распределения и фракционного состава олигодеценов. Значение и целесообразность реализации этой стадии в промышленности резко снизились после разработки двухкомпонентной, безопасной при транспортировке, хранении и использовании, устойчивой на воздухе доступной катионной каталитической системы (III) [4]. Ее использование в процессе олигомеризации обеспечивает решение проблемы регулирования фракционного состава и разветвленности продуктов олигомеризации деценов. Расход этого катализатора по массе и, особенно, в денежном эквиваленте не превышает соответствующих показателей для лучших, в том числе борфторидных, катализаторов.

Отработанный катионный катализатор и полученный из хлорсодержащих олигодеценов ионный хлор, как и в других технологиях катионной олигомеризации олефинов или алкилирования, удаляется из олигомеризата методом водно-щелочной отмывки [9].

Разделение олигомеризата на узкие фракции по предлагаемой технологии производится аналогично другим технологиям, за исключением того, что глубокий вакуум в колоннах разделения обеспечивается оригинальной парожекторной вакуумной системой.

Гидрирование выделенных фракций олигодеценов по технологии ИПХФ РАН – НИС –

“Татнефть-НКНХ-Ойл” производится под действием оригинального высокоэффективного катализатора в мягких, технологически благоприятных условиях. Температура и давление на стадии гидрирования по данной технологии значительно ниже по сравнению с другими технологиями [10].

Технология отрабатывалась на непрерывнодействующей опытной установке ИПХФ РАН производительностью 250 кг олигодеценов в сутки и на демонстрационной непрерывнодействующей автоматизированной (компьютеризированной) опытной установке ИПХФ РАН и предприятия “Рафинерия Нефти Нови Сад” (Сербия) производительностью 100 кг олигодеценов в сутки.

В результате опытной отработки технологии наработаны и сертифицированы (ВНИИ-ИНП, НАМИ-ХИМ, АВИАТЕХМАС) основы синтетических масел, разработаны рецептуры коммерческих масел различного назначения, оформлены исходные данные на “Процесс получения олигодеценовых основ синтетических масел”, выполнено технико-экономическое обоснование процесса, а также разработаны базовый и рабочий проекты процесса производства олигодеценовых основ синтетических масел.

На основании этих документов в 2003 г. в Нижнекамске построен и пущен в эксплуатацию Нижнекамский завод синтетических масел мощностью 10 000 т олигодеценовых основ синтетических масел в год [7].

Главная особенность нового автоматизированного завода – гибкость технологии и полностью заверченный технологический цикл: от производства сырья до выпуска готовых синтетических и полусинтетических масел [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие процессы получения синтетических смазочных масел основаны на олигомеризации линейных альфаолефинов (главным образом, децена-1) под действием многокомпонентных катализаторов, содержащих трехфтористый бор. Такие катализаторы характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и физиологической опасностью и требуют специальных материалов

для технологической аппаратуры и соблюдения строжайших мер безопасности.

Нами разработана новая каталитическая система, позволяющая в сочетании со специально разработанным трубчато-щелевым реактором олигомеризации комплексно решать основные проблемы получения олигодеценовых масел. В частности, осуществлять процесс олигомеризации децена-1 в среде самого децена, что исключает необходимость применения растворителей, способствует экономии энергоресурсов и значительно упрощает технологическую схему процесса. Новая каталитическая система позволяет регулировать фракционный состав и строение продуктов олигомеризации и расширять сырьевую базу производства синтетических масел путем вовлечения в переработку не только индивидуальных олефинов от пропилена до тетрадецена, но и различных олефиновых фракций, а также олефиносодержащих отходов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности без существенного изменения технологической схемы.

Полученные результаты стали основой для создания в Нижнекамске завода синтетичес-

ких масел, строительство и пуск которого были завершены в 2003 г. Этот завод, построенный по отечественной разработке и работающий на собственной сырьевой базе, не только выводит отечественную промышленность на уровень передовой технологии в области нефтехимии, но и позволит российской автомобильной, бронетанковой и авиационной технике освободиться от иностранной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. П. Старцева, *Машиностроитель*, 3 (2000) 12.
- 2 Пат. 2199516 РФ, 2001.
- 3 Пат. 2212935 РФ, 2001.
- 4 Пат. 2212936 РФ, 2001.
- 5 П. Е. Матковский, Г. П. Старцева, С. М. Алдошин и др., *Высокомолекулярная химия, Сер. А*, 45, 12 (2003) 1993.
- 6 Г. П. Старцева, П. Е. Матковский, В. Я. Чуркина и др., *Нефтехимия*, 44, 1 (2004) 1.
- 7 П. Е. Матковский, С. М. Алдошин, В. Н. Троицкий, Разработка и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодеценовых масел, изд. РИО ИПХФ РАН, Черноголовка, 2004, 124 с.
- 8 Пат. 2201799 РФ, 2000.
- 9 Пат. 2123501 РФ, 1997.
- 10 Г. И. Давыдова, В. И. Савченко, Г. П. Старцева, *Нефтехимия*, 28, 6 (1988) 753.