

УДК 621.892.28

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАБЕЛЬНЫХ И КОМПРЕССОРНЫХ МАСЕЛ

ГУСЕЙНОВА Г.А.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Приведены технологические особенности получения кабельных и компрессорных масел на нефтяной и синтетической основах. Для достижения показателей физико-химических и эксплуатационных свойств кабельные и компрессорные масла должны представлять деароматизированную основу, характерную для белых масел, без цвета, вкуса и запаха. Кабельные и компрессорные масла, полученные на основе олигомеров пропилена и бутенов, по эксплуатационным характеристикам значительно превосходят их нефтяные аналоги.

Совершенствование и создание новых типов машин, механизмов, электрооборудования требуют обеспечения их смазочными энергетическими маслами высокого качества. В группу энергетических масел входят турбинные, электроизоляционные и компрессорные масла [1].

Турбинные масла предназначены для смазки паровых и газовых турбин, электро- и турбонасосов электрических станций. Такие масла должны обладать высокой антиокислительной стабильностью, антикоррозионными свойствами, не выделять осадки. Данные эксплуатационные свойства достигаются применением масляных фракций глубокой очистки и обеспечиваются введением композиции соответствующих присадок. В ассортимент турбинных масел входит ряд масел различного уровня вязкости, в том числе вырабатываемых из высококачественных малосернистых беспарафинистых нефтей Азербайджана без введения присадок – Т₂₂, Т₃₀, Т₄₆, Т₅₇. Аналогичные марки масел вырабатываются в России из сернистых парафинистых нефтей с применением очистки селективными растворителями и содержащих композицию присадок.

Электроизоляционные масла представлены трансформаторными, конденсаторными и кабельными маслами и предназначены для изоляции электрооборудования. Электроизоляционные масла, являющиеся диэлектриками, должны иметь высокие диэлектрические свойства. Данный уровень свойств должен характеризоваться низкими тангенсом угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемостью, высоким удельным электрическим сопротивлением и высокой газостойкостью.

Кроме того, электроизоляционные масла должны иметь низкую температуру застывания, которая необходима для сохранения их подвижности в условиях низких температур. Наиболее важное свойство данного класса масел – стабильность против окисления, которая достигается введением антиокислительных присадок. Длительность индукционного периода окисления масла зависит от способа получения и очистки их от ароматических углеводородов. Снижение содержания ароматических соединений в процессе очистки нефтяных фракций приводит к повышению стабильности масел. Поэтому масла должны подвергаться глубокой очистке от ароматических углеводородов для удовлетворения предъявляемых требований. Для этих целей широко применяют гидрогенизационные методы переработки нефтяных фракций. Однако, даже в этом случае не всегда обеспечиваются показатели необходимых свойств. Причем для кабельных масел, как например, для масла С-220, предъявляется требование по

показателю «Реакция Настюкова – отрицательная». Этот показатель обеспечивается при содержании в масле ароматических углеводородов до 1,0%. Т.е. в данном случае необходима тщательная очистка от ароматических углеводородов. И поэтому для достижения этого показателя в технологических процессах после гидрокаталитической обработки предусматривается доочистка отбеливающими землями. Ранее кабельное масло С–220 получали на Грозненском НПЗ глубокой перколяционной очисткой авиационных масел. Из-за несоответствия качества требованиям стандарта это масло было снято с производства. Для удовлетворения потребностей электротехнической промышленности взамен масла С–220 в Японии закупается синтетическое полибутеновое масло (5R-A).

Компрессорные масла применяются для смазки поршневых, ротационных и холодильных компрессоров, а также центробежных и турбокомпрессорных машин. Одной из основных эксплуатационных характеристик таких масел является вязкость, особенно зависимость вязкости от температуры, а также высокая термическая стабильность. В основном компрессорные масла получают методом селективной очистки масляных фракций с вязкостью от 6,5 до 25 мм²/с при 100⁰С. Однако для смазки компрессоров производства полиэтилена подобные масла не применяются. Для этих целей должны использоваться масла высокой очистки, т.е. белые масла, цвет которых не должен влиять на качество полиэтилена. Применение качественных масел снижает отложение осадков, увеличивает срок службы клапанов, снижает износ оборудования, уменьшает простои, связанные с заменой масла. Разработка компрессорных деароматизированных масел на нефтяной основе для производства полиэтилена прекращена большинством фирм.

Ресурсы нефтяного сырья с высоким содержанием масляных фракций и необходимого состава весьма ограничены и поэтому разрабатываются новые классы масел на синтетических основах.

В последнее время получили распространение полиальфаолефиновые масла (ПАОМ), получаемые каталитической олигомеризацией высших альфаолефинов, в основном фракции С₁₀. Для достижения всех необходимых требований показателей качества получаемые олигомеры должны быть прогидрированы. Крупнейшими мировыми производителями ПАОМ являются фирмы Mobil, Natco Corp., Amoco Chemicals. В России из полиальфаолефиновых масел известны ПАОМ-9 (ТУ 38.401269-82) и ПАОМ-20 (ТУ 38.401-58-42-92) с вязкостью 9 и 19-21 мм²/с при 100⁰С соответственно. Эти масла получают на жидкофазном комплексе с AlCl₃ олигомеризацией фракций олигомеров этилена С₈ – С₁₄ и С₈ – С₁₀ [2,3].

Технология получения ПАОМ путем олигомеризации децена-1 на катализаторе VF₃ разработана в Институте проблем химической физики Российской Академии Наук [4]. Технология процесса включает стадии олигомеризации, водно-щелочной отмывки или выделение отработанного катализатора на адсорбенте, разделение олигомеризата на узкие фракции, гидрирование выделенных фракций, их компаундирование и добавление присадок. Технология внедряется компаниями Югославии «Нефтяная индустрия Сербии» на предприятии «Рафинерия Нефти Нови Сад.» и России «Татнефть».

На Куйбышевском НПЗ получают 8 марок октолов (полибутенов на основе процесса олигомеризации бутенов) [5,6]: октол–600, марок А,Б, и М как загущающие компоненты авиационных, промышленных масел и масел специального назначения; полибутен для получения высокоэффективной смазывающе – охлаждающей жидкости МР–99; октол К – компонент герметика; октол 200 - основа синтетических масел; октол ММ 300, 500- основа электроизоляционного масла ЭИМ – 8. Для изделий электронной и электротехнической промышленности вырабатывается синтетическое масло на основе полибутена для пропитки конденсаторов с бумажной и бумажно-клеточной изоляцией.

Полибутены, применяющиеся в качестве электроизоляционных масел [7], получают полимеризацией бутан-бутиленовой фракции в присутствии катализаторного комплекса $AlCl_3$ с ароматическими углеводородами в две стадии, отличающиеся температурным режимом. Изменяя температуру полимеризации от -25 до $25^{\circ}C$, можно получать полибутены с молекулярной массой от 200 до 3500 и вязкостью от 2 до $2000\text{мм}^2/\text{с}$ при $100^{\circ}C$. Однако, только после перколяционной очистки алюмосиликатной крошкой можно получить полибутены электроизоляционной чистоты и необходимого качества. Полученное таким способом масло ЭИМ-8 имеет удельное объёмное электрическое сопротивление порядка $3,0\div 4,0 \cdot 10^{11}$ Ом·м и кислотное число 0,02-0,03 мг КОН/г. Такой же уровень свойств достигается при гидрировании полибутена молекулярной массы 350-500 на алюмоплатиновом катализаторе АП-56 при температуре $280^{\circ}C$ и давлении 3,0 МПа. Но авторы предпочитают получать основу масла ЭИМ-8 методом адсорбционной очистки, а его стабильность к окислению повысить за счет введения антиокислительной присадки.

Производство полиэтилена высокого давления требует применения масел различного уровня вязкости для смазки этиленовых компрессоров и растворения катализатора непосредственно для реакции полимеризации этилена. Для смазки таких компрессоров ранее использовали минеральное масло НКМ-40 на двух ступенях нагнетания (1 ступень - давление до 15, 2 - до 25 МПа). Однако, этилен хорошо растворяется в минеральных маслах, тем самым снижает вязкость масла, что приводит к увеличению трения и выхода из строя компрессора. Поэтому для 2 ступени компрессоров было разработано масло с более высокой вязкостью порядка $200\text{мм}^2/\text{с}$ при $50^{\circ}C$.

По Азербайджану потребность в таких маслах не высокая. Однако, существующая установка получения полиэтилена в Сумгаите на заводе этилен-полиэтилена требует применения компрессорных масел. В настоящее время на этой установке для смазки компрессоров I и II ступени применяется импортное масло Oriteks стоимостью 4690,38 манат за 1 т. Для смазки компрессоров в производстве полиэтилена также рекомендуют использовать масла Rizella 68 и Cogena P 150 фирмы Shell, WOM 17 фирмы Castrol. Стоимость других БМ также составляет от 3 до 5 тыс. манат за 1т. Планируемое строительство производства полипропилена также потребует применения БМ.

Нами разработан ряд масел на основе олигомеров пропилена, предназначенных для силовых кабелей на напряжение 1-35 и 220 кВ и компрессоров для производства полиэтилена высокого давления. По своим свойствам и составу эти масла относятся к разряду белых масел (БМ). Поскольку они представляют собой изопарафиновую основу без цвета, вкуса, запаха и характеризуются отсутствием ароматических соединений [8,9]

Сырьем для получения БМ является пропилен с установки ЭП-300 (Сумгаит) или ППФ газов каткрекинга. Установка ЭП-300 в настоящее время работает не на полную мощность. Часть вырабатываемого пропилена идет на получение изопропилового спирта, окиси пропилена, пропиленгликоля. Часть неиспользованного пропилена предлагается использовать для получения БМ в количестве 10,0 тыс.т. для обеспечения потребностей республики и частичной реализации на экспорт. Тем более что все республики, входящие в состав СНГ нуждаются во всех перечисленных марках масел.

Процесс получения БМ состоит из стадий олигомеризации пропилена, гидрирования полученных олигомеров пропилена и ректификации с выделением фракций необходимого состава с требуемыми свойствами [10,11]. Олигомеризацию пропилена проводили на различных модификациях алюмохлоридных комплексов, обеспечивающих совместно с температурными условиями максимальную конверсию пропилена и максимальную селективность по необходимым фракциям. В результате

проведенных исследований выявлены катализаторы и оптимальные условия процесса олигомеризации, позволяющие целенаправленно получать олигомеры необходимого фракционного состава и молекулярно-массового распределения. Оптимальный температурный предел проведения олигомеризации пропилена на алюмохлоридных каталитических комплексах составляет 80-100⁰С. При этом полученный олигомер пропилена выкипает в основном в пределах температур 225-480⁰С.

Гидрирование олигомеров пропилена осуществляли на различных гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы, при температуре 200-250⁰С и давлении 4,0-5,0 МПа. Данные условия позволили провести реакцию гидрирования олигомеров пропилена без побочных реакций деструкции и изомеризации. При этих условиях было обеспечено снижение йодных чисел до 0,64 г J₂/100г. Олигомеры пропилена, прогидрированные при оптимальных условиях, имели высокую термоокислительную стабильность.

На основании разработанной технологии выделены соответствующие фракции и проверены их физико-химические свойства с целью замены нефтяных компрессорных масел. На этом основании предложен вариант ректификации для получения всех масел для производства полиэтилена следующего фракционного состава и выхода :

225 - 300⁰С (14,5%) основа гидравлических масел;

300 - 340⁰С (16,5%) масло-растворитель реакции полимеризации этилена;

340 – 400⁰С (47%) компрессорное масло с вязкостью при 50⁰С 40 мм²/с;

>400⁰С (22%) компрессорное масло с вязкостью при 50⁰С 200 мм²/с.

Для полного соответствия требованиям ТУ фракция, выкипающая выше 400⁰С, являющаяся кубовым остатком, должна быть догидрирована до получения йодного числа 0,64 г J₂/100г. Наряду с получением всех масел для производства полиэтилена выделяется основа для получения гидравлических масел разного уровня вязкости.

Физико-химические свойства масла на основе легкой фракции ГОП в сравнении с нефтяным маслом НМР-12, применяющимся в качестве растворителя катализатора реакции полимеризации этилена, приведены в табл.1. Как видно из таблицы, масло на основе ГОП полностью соответствует требованиям к маслу - растворителю катализатора полимеризации этилена.

Таблица 1

Физико-химические свойства масел - растворителей катализатора реакции полимеризации этилена

Показатели	Нефтяное масло НМР-12 по ТУ 38101737-78	Масло на основе ГОП
Вязкость кинематическая, мм ² /с: при 50 ⁰ С	в пределах 10 – 13,5	10,6
100 ⁰ С	-	3,0
Плотность при 20 ⁰ С, кг/ м ³	не более 865	812
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	не ниже 155	196
Температура застывания, ⁰ С	не выше -40	-64
Кислотное число, мг КОН/1 г.	не более 0,01	отсутствует
Проба на присутствие органических примесей	выдерживает	выдерживает

Основные физико-химические свойства компрессорных масел на основе ГОП для 1 ступени компрессоров, работающих при давлении до 15,0 МПа, и для 2 ступени компрессоров, работающих при давлении до 25,0 МПа, в сравнении с нефтяными аналогами, приведены в табл. 2 и 3 соответственно. По уровню вязкости масла на основе ГОП соответствуют нефтяным аналогам, а по температуре вспышки и температуре застывания превосходят эти масла. Одними из важных характеристик компрессорных масел являются зависимость вязкости от температуры, кислотное число и проба на присутствие органических примесей.

Таблица 2

Физико-химические свойства компрессорных масел для 1 ступени компрессоров

Показатели	Rizella 68, Shell	Нефтяное масло НКМ-40 по ТУ 38101434-79	Масло на основе ГОП
Вязкость кинематическая, мм ² /с: при 50 ⁰ С 100 ⁰ С	40,6 7,4	40,4 9,3	38,0 -
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	890	865	830
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	187	190	выше 190
Температура застывания, ⁰ С	-33	-15	-46
Кислотное число, мг КОН/1г	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Проба на присутствие органических примесей	выдерживает	выдерживает	выдерживает

Таблица 3

Физико-химические свойства компрессорных масел для 2 ступени компрессоров

Показатели	Mortina 220, Shell	Нефтяное загущенное масло НКМ-200 по ТУ	Масло на основе ГОП
Вязкость кинематическая, мм ² /с: при 50 ⁰ С 100 ⁰ С	- 25,6	186,9 26,3	198,0 20,5
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	-	873	843
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	205	186	230
Температура застывания, ⁰ С	-23	-10	-25
Кислотное число, мг КОН/1г	4,5	отсутствие	отсутствие
Проба на присутствие органических примесей	не выдерживает	выдерживает	выдерживает

При значении показателя йодного числа менее 1г J₂/100 г масла на основе ГОП выдерживают пробу на присутствие органических соединений. Этот показатель отражает наличие (не выдерживает) или отсутствие (выдерживает) в масле непредельных и ароматических соединений, т.е. характеризует чистоту основы в отношении данных углеводородов.

Кроме того, ГОП обладают высокими смазывающими свойствами, защищают детали компрессора от трения и износа, тем самым предохраняют его от повреждений и увеличивают срок бесперебойной работы.

Принимая во внимание все требования, которые предъявляются к кабельным маслам низкой, средней и высокой вязкости для их замены были также предложены гидрированные олигомеры пропилена [12].

Из гидрированных олигомеров выделяли фракции, выкипающие в определенных температурных интервалах и соответствующие по уровню вязкости определенным маркам масел: МН-4 – 330-370⁰С, С-220 – 370-430⁰С и выше 370⁰С, КМ-22 и КМ-50 - выше 430⁰С. Остаточные фракции были также догидрированы.

Физико–химические свойства олигомерных фракций приведены в таблицах 4-6 в сравнении с требованиями стандартов на соответствующие нефтяные масла. Для применения в качестве кабельного масла средней вязкости исследованы не только олигомеры пропилена различного фракционного состава, но и олигомеры бутенов

Таблица 4

Характеристика маловязких кабельных масел

Показатели	Требования ТУ 38.101654-76 на масло МН- 4	ГОП, фр. 330 – 370 ⁰ С
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при: 0 ⁰ С 20 ⁰ С 50 ⁰ С	не более 110,0	106
	не более 40	38,8
	не более 10,0	8,9
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	не ниже 135	180
Кислотное число, мг КОН/1 г	не более 0,04	отсутствие
Содержание водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей, воды	отсутствие	отсутствие
Зольность, %	не более 0,005	отсутствие
Коррозия медной пластинки	выдерживает	выдерживает

Таблица 5

Характеристика высоковязких кабельных масел

Показатели	КМ –22 ТУ 38.301029-26-89	ГОП фр. > 430 ⁰ С
Вязкость кинематическая при 100 ⁰ С, мм ² /с	не менее 22	45-50
Температура вспышки в открытом тигле, ⁰ С	не ниже 270	272
Температура застывания, ⁰ С	не выше -10	- 12
Коррозия медной пластинки	выдерживает	выдерживает

Таблица 6

Характеристика масел на основе ГОП И ГОБ и их аналогов для заливки кабелей
высокого давления

Показатели	Требования ГОСТ 8763-76 на масло С –220	5R- А	ГОБ	Фракции ГОП	
				370-430 ⁰ С	>370 ⁰ С
Вязкость кинематическая, мм ² /с при: 100 ⁰ С 50 ⁰ С 20 ⁰ С 0 ⁰ С	не менее 11	12	11	11,1	11,8
	не менее 50	86,1	60,7	64,2	69,8
	не более 800	520	462,9	466,6	748
	не более 5000	3400	3184	3205	4900
Кислотное число, мг КОН/1 г	не более 0,002	0,0005	отс	отс	отс
Зольность, %	не более 0,001	0,0005	отс	отс	отс
Содержание водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей, воды	отс	отс	отс	отс	отс
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	не ниже 180	150	188	195	195
Температура застывания, ⁰ С	не выше -30	-40	- 38	- 40	- 36
Коррозионное воздействие на медную пластинку, группа	1	1	1	1	1
Реакция Настюкова	отрицательная	отр	отр	отр	отр
Тангенс угла диэлектрических потерь при 100 ⁰ С, 50 Гц - в исходном состоянии - после старения при 120 ⁰ С в течение 300 час. без катализатора -после старения при 120 ⁰ С в течение 300 час. в присутствии меди	0,002	0,0015	0,0002	0,00035	0,00041
	0,009	0,0075	0,0068	0,0009	0,0052
	0,12	0,098	0,0650	0,0016	0,063

в сравнении с нефтяным маслом перколяционной очистки С-220 и полибутеновым маслом 5R-А. По вязкостно-температурным свойствам масла на основе олигомеров бутенов и дистиллятной фракции олигомеров пропилена приблизительно одинаковы. Однако значительно лучше нефтяного масла по температурам вспышки и застывания.

Кроме того, масла на синтетических основах характеризуются отсутствием кислотного числа.

По эксплуатационным свойствам, выражаемыми тангенсом угла диэлектрических потерь, удельным объёмным электрическим сопротивлением, электрической прочностью и диэлектрической проницаемостью синтетические кабельные масла значительно превосходят их нефтяные аналоги.

Дистиллятные и остаточные фракции гидрированных олигомеров пропилена и бутенов имеют низкие диэлектрические потери. При этом тангенс угла диэлектрических потерь на порядок ниже, чем у нефтяных фракций и в процессе старения изменяется в значительно меньших пределах. Причем стабильные показатели диэлектрических свойств сохраняются до температуры 80⁰С, затем при повышении температуры до 100⁰С медленно понижаются. Для нефтяного кабельного масла повышение тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается при более низких температурах – 50-60⁰С. Стабильность удельного объёмного электрического сопротивления также сохраняется до температуры 90-100⁰С для масел на основе олигомеров пропилена. Тогда как у нефтяных масел этот показатель остаётся стабильным всего лишь до температуры 70⁰С. По диэлектрической проницаемости и электрической прочности олигомерные масла превосходят нефтяные аналоги.

Таким образом, используя различные технологические приёмы, возможно получение энергетических масел, в частности кабельных и компрессорных для производства полиэтилена. Однако нестабильность состава нефтей приводит к невозможности получения этих масел высокого качества на нефтяной основе. Синтетические масла, полученные на основе пропилена или бутенов, по основным физико-химическим и эксплуатационным свойствам значительно превосходят их нефтяные аналоги.

-
1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник //И.Г.Анисимов, К.М.Бадыштова, С.А.Бнатов и др.; Под ред. В.М.Школьникова. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999.-596с.
 2. *Stepina V.* Oligomerization olefins – decen-1 //Lubricant World, 1990, v.32, №10, p.550-555
 3. *Сосаока Цуеси, Тагава Кадзуо.* Применение олигомеров в синтетических смазочных маслах. //Мицубиси сэкию Кабулини колеси, 1990, №74, с.49-54
 4. *Матковский П.Е.* Технологический процесс получения олигоолефиновых масел. Материалы выставки Intermatic «Мир биотехнологии», Промэкспо -2003, Химия - 2003
 5. *Прокофьев К.В.* Технология получения низкомолекулярных полибутенов и смазочные материалы на их основе. Автореф. дис. ...докт. техн. наук, М., 1986, 43с.
 6. *Котов С.В., Прокофьев К.В.* Получение и использование низкомолекулярных полибутенов и их производных (обзор). М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990, 64с.
 7. *Григорьев В.В.* Индустриальные и электроизоляционные масла на полусинтетических и синтетических основах. Автореф.дис. ... докт. техн. наук, М., 2002, 56с
 8. Патент Азербайджана I 20030104 от 27.05.2003. *Агакишиева М.Я., Гусейнова Г.А., Мамедов З.А., Кязимов С.М.* Способ получения синтетического компрессорного масла
 9. Заявка на изобретение № гос.рег.98/001141 от 29.12.97. *Агакишиева М.Я., Гусейнова Г.А., Азизова А.Т.* Кабельное масло для заливки кабелей высокого давления, ИВ, 2003, №3

10. Гусейнова Г.А. Получение экологически чистых белых масел на основе газов нефтепереработки и нефтехимии //Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, №3, с.31-34
11. Гусейнова Г.А. Белые масла на основе пропилена и газов каталитического крекинга //Химия и технология топлив и масел, 2003, №6, с.16-18
12. Гусейнова Г.А. Кабельные масла на основе олигомеров низших олефинов //Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, №1, с.50-53

KABEL VƏ KOMPRESSOR YAĞLARININ ALINMASI TEKNOLOGİYASININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

HÜSEYNOVA Q.A.

Neft və sintetika əsasında alınan kabel və kompressor yağlarının texnoloji xüsusiyyətləri təqdim olunmuşdur. Kabel və kompressor yağlarının fiziki – kimyəvi və istismar xüsusiyyətli göstəricilərinə çatmaq üçün ağ yağlara xarakterik olan rəngsiz, tamsız və ətirsiz xüsusiyyətli dəaromatic əsasa malik olmalıdırlar.

Propilenin oliqomerləri və buten əsasında alınmış kabel və kompressor yağları istismar xarakteristikalarına görə onların neft analoqlarına nəzərən böyük üstünlüklərə malikdirlər.

TECHNOLOGICAL PARTICULARITIES OF THE CABLE AND COMPRESSOR OILS DEVELOPMENT

HUSEYNOVA G.A.

Technological particularities of the cable and compressor oils development on the petroleum and synthetic base have been considered. In order to provide requested physical and chemical as well as working properties cable and compressor oils must have typical for white oils nonaromatic base without of colour, taste and scent. Cable and compressor oils developed on the base of buthen's and propilen's oligomers are better than their traditional petroleum analogues from the point of the working characteristics.