

STRUCTURE OF VACUUM DISTILLATION PRODUCTS DEPENDING ON BASE OIL FEEDSTOCK QUALITY

Goran Dugić¹, Nenad Munjić², Pero Dugić³, Tatjana Botić⁴

^{1,2,3}Oil refinery Modriča, Stepe Stepanovića 49, 74480 Modriča, BiH,
gdugic@modricaoil.com, munja@modricaoil.com, pero@modricaoil.com

⁴University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, BiH, tbotic2001@yahoo.com

Abstract

Hydrocracked base oils are used in production of engine, industrial and other lubricants. They are characterized by high viscosity index, great oxidative stability, low sulphur and aromatic hydrocarbons content and very low volatility. They are produced by hydrocracking process, which is a two-step process that combines catalytic cracking with hydrogenation, where heavier fractions are cracked in the presence of hydrogen, with elimination of heteroelements (sulphur, oxygen, nitrogen) where high-quality fuels and base oils are produced. Wide oil fraction from hydrocracker is subjected to vacuum distillation in order to get narrow base oil fractions.

In this paper we analyzed the structure of products, material balance and energy consumption of vacuum distillation for two qualities of base oil feedstock. In some cases, the needs of the market dictate the production of certain quantity and quality of the product, which has a direct impact on the process parameters and the energy efficiency of processing.

Key words: Hydrocracked base oils, vacuum distillation, material balance

STRUKTURA PROIZVODA VAKUUM DESTILACIJE U ZAVISNOSTI OD KVALITETA BAZNE ULJNE SIROVINE

Goran Dugić¹, Nenad Munjić², Pero Dugić³, Tatjana Botić⁴

^{1,2,3}Rafinerija ulja Modriča, Stepe Stepanovića 49, 74480 Modriča, BiH,
gdugic@modricaoil.com, munja@modricaoil.com, pero@modricaoil.com

⁴Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet Banja Luka, BiH, tbotic2001@yahoo.com

Izvod

Hidrokrekovana bazna ulja koriste se za proizvodnju motornih, industrijskih i ostalih maziva. Odlikuju se visokim indeksom viskoznosti, odličnom oksidacionom stabilnošću, niskim sadržajem sumpora i aromatskih ugljovodonika te veoma malom isparljivošću. Dobijaju se postupkom hidrokrekovanja, koji predstavlja dvostepeni proces koji kombinuje katalitičko krekovanje i hidrogenaciju, gdje se teže frakcije cijepaju u prisustvu vodonika, uz eliminaciju heteroelemenata (sumpor, kiseonik, azot), pri čemu se dobijaju visoko-kvalitetna goriva i bazna ulja.

Široka uljna frakcija sa postrojenja za hidrokrekovanje podvrgava se vakuum destilaciji u cilju dobijanja užih frakcija baznih ulja.

Analizirana je struktura proizvoda, materijalni bilans i potrošnja energenata vakuum destilacije za dva kvaliteta ulazne bazne uljne sirovine. U nekim slučajevima potrebe tržišta diktiraju proizvodnju određene količine i kvaliteta proizvoda, što ima neposredan uticaj na procesne parametre i energetske efikasnost prerade.

Ključne riječi: Hidrokrekovana bazna ulja, vakuum destilacija, materijalni bilans

1. Uvod

Hidrokrekovana bazna ulja sve više se koriste za proizvodnju različitih grupa maziva. Odlikuju se visokim indeksom viskoznosti, odličnom oksidacionom stabilnošću, niskim sadržajem sumpora i aromatskih ugljovodonika i malom isparljivošću. Najvažnija grupa tečnih maziva, motorna ulja, u današnjim formulacijama zahtijevaju hidrokrekovana bazna ulja srednje i više viskoznosti, manje isparljivosti i višeg indeksa viskoznosti. Kod hidrauličnih ulja za specijalne namjene povećana je potražnja hidrokrekovanih baznih ulja srednjih gradacija. Sa druge strane, za formulisanje vodorastvornih sredstava za obradu metala najčešće se koriste bazna ulja niže viskoznosti.

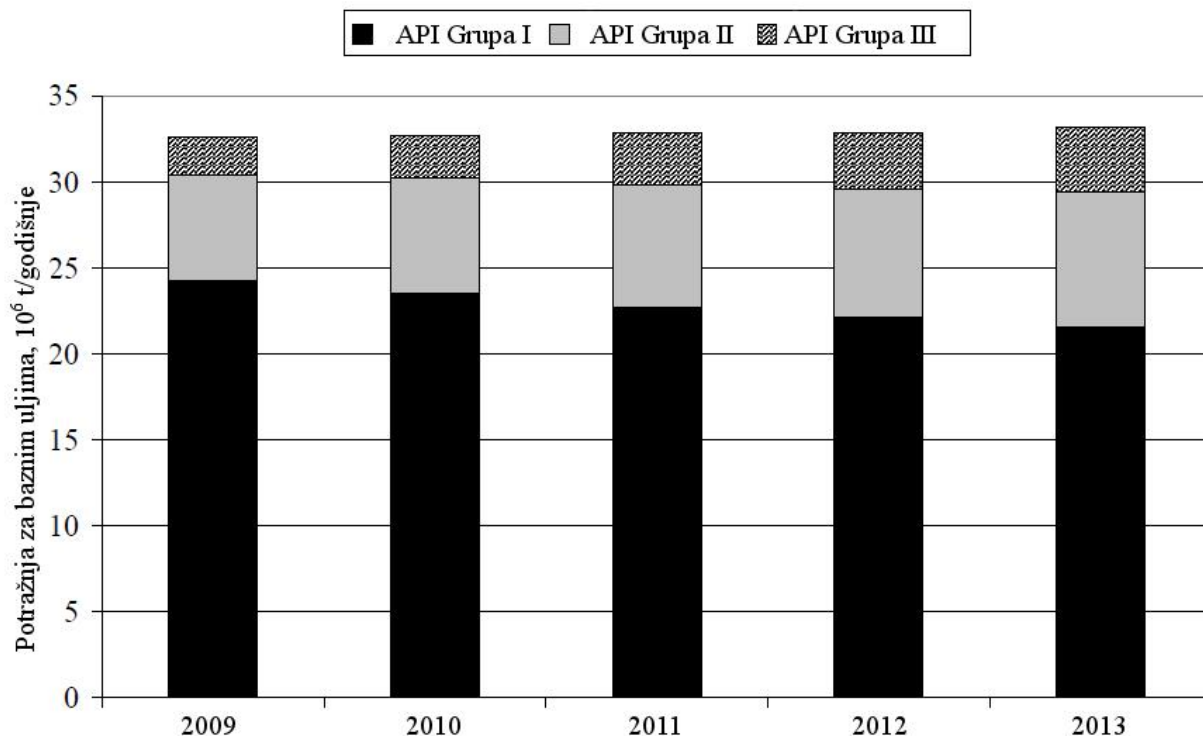
Za proizvodnju baznih ulja koriste se vakuum gasna ulja kao sirovina za proces hidrokrekovanja, a zatim slijedi vakuum frakcionacija široke bazne uljne sirovine (BUS), solventna deparafinacija pojedinih uskih rezova i završna obrada.

U radu je analizirana struktura proizvoda vakuum destilacije, materijalni bilans i potrošnja energenata za dva kvaliteta ulazne bazne uljne sirovine. U nekim slučajevima zbog potreba tržišta, uslovljava se proizvodnja određene količine i kvaliteta proizvoda, što ima neposredan uticaj na procesne parametre i energetske efikasnost prerade.

2. Teoretski dio

Moderna maziva nastaju namješavanjem baznih ulja (ili mješavina baznih ulja) i aditiva. Parametri kvaliteta i funkcionalne karakteristike maziva za različite primjene postižu se pažljivim proučavanjem i razvojem ovih složenih formulacija velikog broja komponenata. Brojne ključne karakteristike maziva zavise isključivo od kvaliteta baznog ulja.

Na primjer, u zadnjih nekoliko godina pojavili su se novi zahtjevi za kvalitet motornih ulja, u pogledu smanjenja emisija iz vozila. Ovo znači razvoj motornih ulja sa niskim sadržajem sumpora, fosfora i metala koji daju pepeo. Da bi se postigle zahtijevane osobine, bazno ulje mora biti proizvedeno modernim i naprednim procesima.



Slika 1. Evolucija svjetske potražnje za baznim uljima različitog kvaliteta [1]

U Tabeli 1 je prikazana API klasifikacija baznih ulja. Na Slici 1 su prikazani zahtjevi za različitim kvalitetama baznih ulja u svijetu. Na osnovu ovog dijagrama je vidljivo da će potražnja za kvalitetnijim baznim uljima postepeno rasti u budućnosti.

Tabela 1. API klasifikacija baznih ulja

Karakteristika	Grupa					
	I	II	III	IV (PAO – Polialfaolefini)	V (sva ostala bazna ulja)	VI (PIO – Poly Internal Olefins)
Sadržaj zasićenih ugljovodonika, %	< 90	≥ 90	≥ 90	100		100
Sadržaj sumpora, %	> 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	0		0
Indeks viskoznosti (IV)	80 - 120	80 - 120	≥ 120	≥ 130		≥ 130
Način dobijanja	Solventna rafinacija	Hidrokreking	Oštri hidrokreking, izomerizacija	Hemijska sinteza	Hemijska sinteza	Hemijska sinteza

Glavni zahtjevi koje bazna ulja moraju da ispune da bi se dobila ekološki prihvatljiva i visoko kvalitetna motorna ulja su:

- dostupnost u odgovarajućem viskozitetnom nivou,
- dobre viskozno-temperaturne osobine, odnosno visok indeks viskoznosti
- dobra maziva svojstva
- dobar kvalitet podmazivanja pri niskoj viskoznosti
- dobro podnošenje trenja u širokom opsegu naprežanja, odnosno dobar antihabajući efekat
- niska tačka tečenja
- visoka tačka paljenja
- dobre nisko-temperaturne osobine
- dobra kompatibilnost sa aditivima
- malo pjenjenje
- nizak sadržaj sumpora
- dobra termička i oksidaciona stabilnost u radnom opsegu
- niska isparljivost
- hemijska stabilnost
- dobra hidrolitička stabilnost
- antikorozijski efekat
- netoksičnost
- čisto izgaranje (po mogućnosti bez pepela)
- visoka rastvorljivost aditiva
- kompatibilnost sa metalnim i nemetalnim konstrukcionim materijalima
- ekološka prihvatljivost i dobra biorazgradivost
- prihvatljiva cijena

Ako je motorno ulje proizvedeno od baznog ulja koje ispunjava ove zahtjeve, motor će biti čišći i imati duži vijek, period izmjene ulja će se produžiti, potrošnja goriva će biti manja i aktivnost katalitičkog sistema za naknadni tretman izduvnih gasova će biti duža. U današnje vrijeme se ove osobine mogu postići primjenom većinom katalitičkim procesima.

2.1. Proizvodnja modernih baznih ulja

Proces proizvodnje konvencionalnih baznih ulja sadrži sledeće tehnologije: vakuum destilaciju atmosferskog ostatka, solventnu rafinaciju, solventnu deparafinaciju i hidrofinišing. Međutim, bazna ulja dobijena ovim procesima imaju nekoliko nedostataka:

- iskorišćenje i kvalitet finalnog proizvoda zavisi od sastava sirove nafte, tako da parafinske nafte imaju veliku prednost
- dobijena bazna ulja imaju indeks viskoznosti od samo 100-110, i njihova tačka tečenja nije zadovoljavajuća
- da bi se dobila visoko kvalitetna motorna ulja (npr. indeks viskoznosti 130-150; isparljivost manja od 10%) i da bi bila neškodljiva za okolinu (nizak sadržaj sumpora, dobra biorazgradivost), moraju se koristiti veoma skupa sintetička bazna ulja
- iz naftenskih sirovih nafte se mogu dobiti samo bazna ulja niskog indeksa viskoznosti
- u slučaju solventne rafinacije, ekstrakt se može koristiti samo kao ulje za loženje

Ovo je razlog zašto je u zadnjih nekoliko godina došlo do povećanja broja katalitičkih procesa u industriji baznih ulja, da bi se dobila bazna ulja sa visokim indeksima viskoznosti i niskim tačkama tečenja. Industriji trebaju procesi proizvodnje baznih ulja koji su veoma fleksibilni prema kvalitetu ulazne sirovine i sa kojim se mogu dobiti ekološki prihvatljiva bazna ulja sa visokim indeksom viskoznosti.

Bazna ulja sa dobrim mazivim svojstvima, koja imaju visok sadržaj više-razgranatih izoparafina, visok indeks viskoznosti, smanjen sadržaj sumpora i aromata (hemijski stabilna), nisku isparljivost i dobru biorazgradivost, mogu se dobiti pomoću sledećih katalitičkih procesa:

- hidrokrekovanje
- katalitička deparafinacija (konverzija n-parafina)
- izomerizacija parafina sa visokom molarnom masom
- hidroobrada i hidroizomerizacija ostatka goriva sa postrojenja za hidrokrekovanje
- oštri hidrofinišing

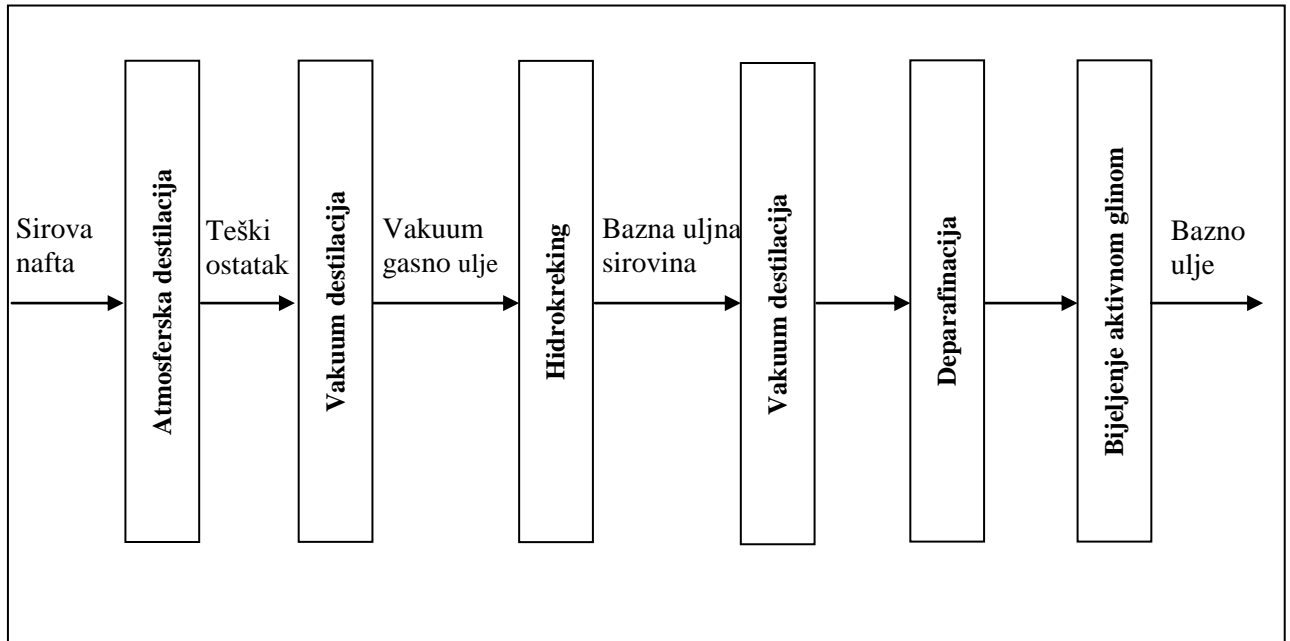
Danas moderni način proizvodnje baznih ulja predstavlja primjenu samo katalitičkih procesa (npr. hidrokrekovanje – katalitička konverzija n-parafina – hidrofinišing). Proizvod nastao na ovaj način je čist i stabilan zbog toga što su molekule sa lošim mazivim osobinama konvertovane u visoko-kvalitetne molekule. Vrijednost tačke tečenja i indeks viskoznosti se mogu kontrolisati u različitim koracima katalize. Takođe, ovakva tehnologija je fleksibilna i manje osjetljiva na kvalitet sirove nafte. [1]

2.2. Hidrokrekovanje

Hidrokrekovanje predstavlja dvostepeni proces koji kombinuje katalitičko krekovanje i hidrogenaciju, gdje se teže frakcije cijepaju u prisustvu vodonika, da bi se dobili poželjniji proizvodi. Proces se izvodi u uslovima visokih pritisaka i visokih temperatura, uz prisustvo katalizatora i vodonika. Hidrokrekovanje se koristi za sirovine koje se teško mogu obrađivati u procesu katalitičkog krekovanja i reforminga, pošto se ove sirovine uglavnom karakterišu visokim sadržajem policikličnih aromata i/ili visokim koncentracijama dva glavna zagađivača katalizatora, sumpora i azotnih jedinjenja.

Proces hidrokrekovanja zavisi od sastava same sirovine i relativnih odnosa uporednih reakcija, hidrogenacije i krekovanja. Teška aromatska sirovina se konvertuje u lakše proizvode pri širokom opsegu veoma visokih pritisaka (7 – 20 MPa) i visokih temperatura (400 – 480 °C),

u prisustvu vodonika i katalizatora Co,W,Mo,Ni/Al₂O₃/SiO₂. Kada sirovina ima visok sadržaj parafina, primarna funkcija vodonika je da spriječi nastajanje policikličnih aromatskih jedinjenja, kao i sprečavanje stvaranja koksa na katalizatoru. Vodonik takođe služi da konvertuje prisutna jedinjenja sumpora i azota iz sirovine u vodonik sulfid, amonijak i vodu.



Slika 2. Blok šema postupka dobijanja hidrokrekovanih baznih ulja

Hidrokrekovana bazna ulja se, u odnosu na klasična mineralna ulja, odlikuju boljom oksidacionom stabilnošću, niskom isparljivošću, manjom promjenom viskoznosti sa temperaturom (viši indeks viskoznosti), veoma niskim sadržajem ukupnih i policikličnih aromatskih ugljovodonika i jedinjenja sumpora, azota i kiseonika

Na Slici 2. prikazana je šema procesa proizvodnje hidrokrekovanih baznih ulja u domaćem uljnom kompleksu Brod/Modriča. [2,3]

2.2.1. Opis procesa dobijanja hidrokrekovanog baznog ulja

Proces dobijanja hidrokrekovanog baznog ulja započinje primarnom preradom sirove nafte. Nakon atmosferske destilacije sirove nafte, teški ostatak, koji se nije mogao više preraditi pri atmosferskom pritisku, šalje se na postrojenje za destilaciju pri sniženom pritisku, odnosno vakuum destilaciju.

Dva proizvoda sa vakuum destilacije, teško i lako vakuum gasno ulje, miješaju se i šalju na postrojenje za katalitičko krekovanje (ISOMAX), a proizvod hidrokrekovanja sadrži lake gasovite ugljovodonike, benzinsku frakciju, frakciju dizel goriva a ostatak destilacije predstavlja baznu uljnu sirovinu. Bazna uljna sirovina (BUS) se, kao sirovina za dobijanje baznog ulja, podvrgava daljoj preradi, pa se prvo na postrojenju za vakuum destilaciju dijeli na frakcije, a potom odlazi na postrojenje za deparafinaciju, gdje se uklanjaju parafinski ugljovodonici i poboljšava tačka tečenja. Nakon deparafinacije, ulje se bijeli, pri čemu se kao sredstvo za bijeljenje koristi aktivna glina. Svrha bijeljenja je da se, pored boje, poboljša i oksidaciona stabilnost, tj da se produži životni vijek ulja. Kao gotov proizvod nakon procesa bijeljenja dobija se hidrokrekovano bazno ulje. [2,3]

3. Eksperimentalni dio i diskusija rezultata

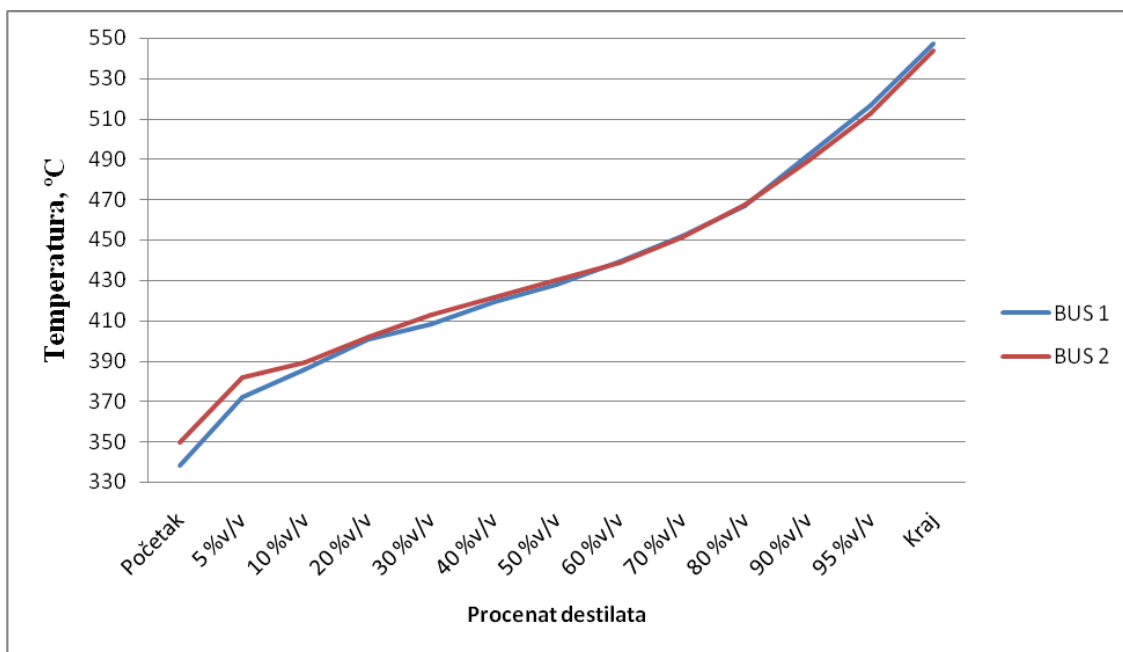
Eksperimentalni dio rada obuhvata analizu dvije bazne uljne sirovine, kao i prinos proizvoda. S obzirom na razlike u fizičko-hemijskim karakteristikama i području destilacije, javlja se razlika u prinosu proizvoda.

Za ispitivanje bazne uljne sirovine korištene su uobičajene standardne metode ispitivanja, koje su takođe navedene u tabeli pored rezultata ispitivanja (tabela 2.). Na slici 3 prikazane su krive destilacije iz kojih se vidi razlika u prinosu frakcija na početku i na kraju područja destilacije. Razlike u području destilacije sa Slike 3 dobijene metodom ASTM D 1160 nisu velike, međutim, struktura, odnosno prinos proizvoda se značajno razlikuje. Tako da prinos vakuum gasnog ulja dobijen preradom BUS-a 1 iznosi oko 3,4% a preradom BUS-a 2 oko 1,2%, što je skoro 3 puta manje. Prinos dvije najteže frakcije (HC-6 i HC-7) još više se razlikuje. Prinos frakcije HC-6 iz BUS-a 1 je 15,9% a iz BUS-a 2 iznosi 7,8%. Najveća razlika je kod najteže frakcije (HC-7), gdje je prinos iz BUS-a 1 12,7% a iz BUS-a 2 samo 3,37%, tj. skoro 4 puta manje.

U odnosu na BUS 1, prinos srednjih frakcija (HC-4, HC-5) iz BUS-a 2 je takođe značajno veći. Prinos HC-4 iz BUS-a 1 je 22,3% a iz BUS-a 2 iznosi 32,7%. Prinos HC-5 iz BUS-a 1 je 18,4% a iz BUS-a 2 je 24,3%.

Tabela 2. Fizičko hemijske karakteristike baznih uljnih sirovina

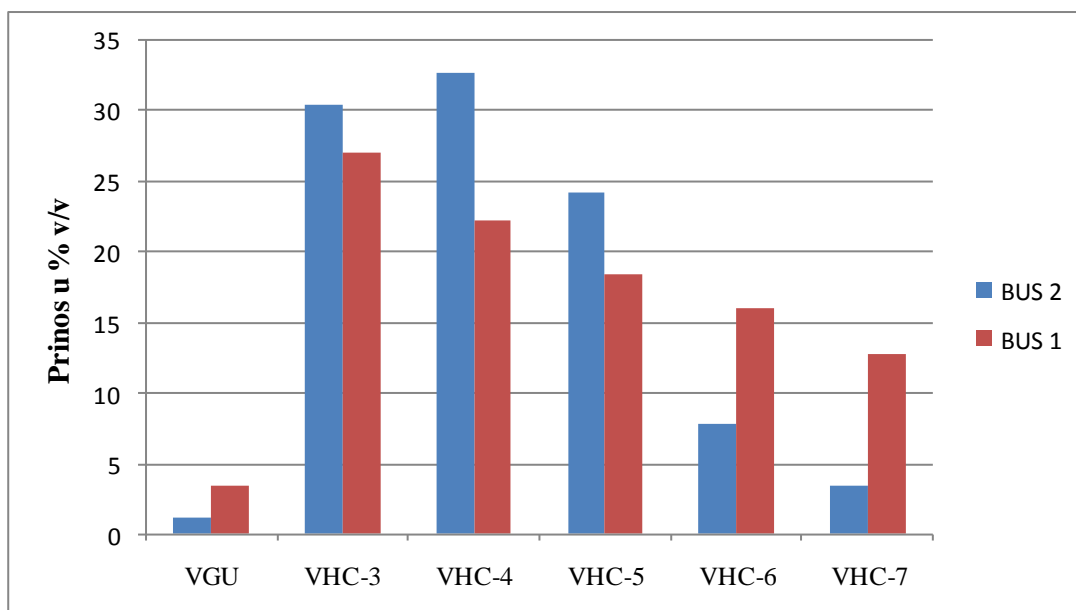
RBr	Karakteristika	Metoda	Rezultat (BUS 1)	Rezultat (BUS 2)	Jedinica
1.	Viskoznost na 40 °C	BAS ISO 3104	21,20	21,01	mm ² /s
2.	Viskoznost na 100 °C	BAS ISO 3104	4,487	4,413	mm ² /s
3.	Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	123	125	-
4.	Tačka tečenja	BAS ISO 3016	+ 36	+ 33	°C
5.	Tačka stinjavanja	BAS ISO 3015	+ 33	+ 30	°C
6.	Tačka paljenja	ISO 2592	200	220	°C
7.	Gustina na 15°C	ASTM D 5002	847,5	849,2	kg/m ³
8.	Boja	BAS ISO 2049	3,0	3,5	ASTM
9.	Destilacija	ASTM D 1160	-	-	-
9.1.	Početak	-II-	338	349,5	°C
9.2.	5% v/v	-II-	372	382,0	°C
9.3.	10% v/v	-II-	386	389,4	°C
9.4.	20% v/v	-II-	401	402,1	°C
9.5.	30% v/v	-II-	408	413,1	°C
9.6.	40% v/v	-II-	419	421,4	°C
9.7.	50% v/v	-II-	428	430,2	°C
9.8.	60% v/v	-II-	439	438,5	°C
9.9.	70% v/v	-II-	452	451,4	°C
9.10.	80% v/v	-II-	467	467,6	°C
9.11.	90% v/v	-II-	492	489,3	°C
9.12.	95% v/v	-II-	517	512,8	°C
9.13.	Kraj	-II-	547	544,0	°C



Slika 3. Grafički prikaz destilacione krive obje bazne uljne sirovine

Tabela 3. Prinos po frakcijama nakon vakuum destilacije

FRAKCIJA	PRINOS (% v/v)	
	BUS 1	BUS 2
VGU	3,3919	1.1969
VHC-3	27,1205	30.5144
VHC-4	22,2952	32.7226
VHC-5	18,3927	24.2658
VHC-6	15,9934	7.8418
VHC-7	12,7156	3.3691
Gubitak	0,0908	0,0894



Slika 4. Grafički prikaz prinosa po frakcijama nakon vakuum destilacije

Tabela 4. Usporedni prikaz karakteristika vakuumata

Karakteristika	Metoda	Jedinica	VGU	HC-3	HC-4	HC-5	HC-6	HC-7
Viskoznost na 40°C	BAS ISO 3104	mm ² /s	10,07	12,64	18,64	24,40	33,43	43,0
Viskoznost na 100°C	BAS ISO 3104	mm ² /s	2,68	3,14	4,15	5,11	6,26	7,48
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	-	102	110	127	143	139	141
Tačka stinjanja	BAS ISO 3015	°C	+ 14	+ 17	+ 29	+ 35	+ 40	+ 41
Tačka paljenja	ISO 2592	°C	192	208	228	244	250	260
Destilacija	ASTM D 1160	-	-	-	-	-	-	-
Početak	-II-	°C	308	338	386	430	429	431
5% v/v	-II-	°C	338	358	414	441	456	455
10% v/v	-II-	°C	359	374	421	461	477	475
20% v/v	-II-	°C	366	384	428	472	499	495
30% v/v	-II-	°C	385	390	433	483	512	500
40% v/v	-II-	°C	388	393	435	499	522	516
50% v/v	-II-	°C	395	398	440	505	533	523
60% v/v	-II-	°C	396	402	444	511	540	532
70% v/v	-II-	°C	404	409	448	516	550	539
80% v/v	-II-	°C	410	418	453	522	557	552
90% v/v	-II-	°C	412	428	464	530	560	563
95% v/v	-II-	°C	418	434	474	536	567	577
kraj	-II-	°C	440	454	480	553	570	584
Boja	BAS ISO 2049	ASTM	L 1,0	L 1,0	L 1,5	L 1,5	L 3,5	D 8,0

Tabela 5. Potrošnja energenata za oba BUS-a

Energent	Potrošnja (BUS 1)	Potrošnja (BUS 2)
Gorivo za peć [kg/t]	21,8444	23,3837
Električna energija [kWh/t]	10,11	9,12

U Tabeli 4 prikazana je potrošnja energenata za preradu obje bazne uljne sirovine na postrojenju vakuum destilacije. Iz tabele je vidljivo da je za preradu jedne tone BUS-a 2 potrošeno 1,5 kg goriva više u odnosu na potrošnju za preradu BUS-a 1, odnosno potrošnja goriva za procesnu peć na vakuum destilaciji veća je za 7%. Ova razlika proističe iz veće potrebe za toplotom isparavanja povećane količine lakših i srednjih frakcija.

Pored potrošnje goriva za procesnu peć data je i potrošnja električne energije, međutim, pošto njena potrošnja ne utiče značajnije na sam proces, njen prikaz je samo informativnog karaktera.

4. Zaključak

1. Prinos lakših i srednjih frakcija je veći kod BUS-a 2, a prinos težih frakcija i vakuum gasnog ulja je veći kod BUS-a 1.
2. Bez obzira na kvalitet bazne uljne sirovine, karakteristike dobijenih frakcija su u okviru granica koje su propisane internim standardom.
3. Iako se osnovne fizičko-hemijske karakteristike, kao i područje destilacije za obje sirovine veoma malo razlikuju, potrošnja energije procesne peći za preradu BUS-a 2 je značajno veća.

5. Literatura

1. Gy. Polcymann, J. Baladincz, J. Hancsok, „Investigation of producing modern base oils”, Hungarian journal of industrial chemistry, 2008.
2. M. Dugić, P. Dugić, G. Dugić, B. Kojić, „Hidrokrekovana bazna ulja u formulacijama sredstava za obradu metala”, Simpozijum “Savremeni materijali”, Banja Luka 2012.
3. E. Cerić, „Nafta, procesi i proizvodi”, IBC Sarajevo, Sarajevo 2012., str. 178-197