

УДК 665.7.03

**О. В. Карпенко, Е. И. Грушова**

Белорусский государственный технологический университет

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПАРАФИНА ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Исследована возможность выделения твердого парафина из высококипящего гача методом статической кристаллизации. Выполнен газохроматографический анализ индивидуального углеводородного состава высококипящего гача, методом ИК-Фурье-спектроскопии определен его структурно-групповой состав, проведены опыты по обезмасливанию на установке, имитирующей работу промышленных кристаллизаторов. Установлено, что процесс обезмасливания высококипящего гача методом статической кристаллизации получается затянутым во времени и экономически нецелесообразен.

Предложено ввести в качестве разбавителя для высококипящего гача масляный отек, полученный при обезмасливании низкокипящих гачей. Выполнен физико-химический анализ индивидуальных сырьевых компонентов и их смесей, проведен процесс обезмасливания методом статической кристаллизации.

Установлено, что введение в высококипящий гач масляного отека низкокипящего гача позволяет уменьшить температуру и время сбора отеков в процессе статической кристаллизации при сохранении качества получаемого расплава. В результате статическая кристаллизация протекает быстрее и сокращаются различные виды затрат на реализацию технологического процесса.

**Ключевые слова:** гач, масляный отек, обезмасливание, кристаллизация, парафин, хроматография, спектроскопия, парафинистость.

**O. V. Karpenko, E. I. Grushova**

Belarusian State Technological University

**INTENSIFICATION OF PARAFFIN WAX SEPARATION FROM OILSTOCKS BY STATIC CRYSTALLIZATION**

The possibility of paraffin wax separation from the high-boiling slack wax by static crystallization has been studied. Gas chromatographic analysis of individual hydrocarbon composition of the high boiling slack wax and its structural-group composition by the method of IR Fourier spectroscopy has been determined, experiments on the de-oiling on installation that simulates the operation of industrial crystallizers has been done. It is established that the de-oiling process of the high-boiling slack wax by static crystallization is obtained tightened in time and economically impractical.

It has been proposed to introduce the paraffin oil from low-boiling slack wax as a diluent for the high boiling slack. Physical and chemical analysis of individual raw material components and their mixtures has been determined, the process of de-oiling by static crystallization has been done.

The introduction of the paraffin oil from low-boiling slack wax into the high-boiling slack wax reduces the time and the temperature of partial melting phase of static crystallization without worsening the quality of the melt. As a result, the static crystallization goes faster and different technological costs are reduced.

**Key words:** slack wax, paraffin oil, deoiling, crystallization, paraffin, chromatography, spectroscopy, paraffinicity.

**Введение.** В органической химии под определением «парафин» понимают предельные углеводороды алканового ряда, имеющие формулу  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n$  – число атомов углерода вне зависимости от физических свойств и химической структуры.

В технике понятие «парафин» означает продукт, который представляет собой массу, состоящую преимущественно из углеводородов предельного ряда, содержащих от 18 до 35 атомов углерода, и имеющую белый или желтоватый цвет в зависимости от наличия в ней масел и смол.

Парафин широко используется в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее крупным потребителем парафинов является нефтехимическая промышленность, где они используются как сырье для основного органического синтеза. В Республике Беларусь основными его потребителями являются предприятия шинной и резинотехнической промышленности. Широко используется парафин в деревообработке для гидрофобизации древесины, в производстве свечей, в пищевой промышленности, медицине и косметике [1, 2].

**Основная часть.** Все реализуемые в настоящее время промышленные методы выделения твердых парафинов из гача, полученного при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций и содержащего значительное количество масла, можно разделить на два вида:

- обезмасливание с применением избирательных растворителей;
- обезмасливание способом потения.

Наиболее универсальными являются методы кристаллизации с применением избирательных растворителей, так как они могут применяться практически для любого сырья – начиная от дистиллятов дизельного топлива и заканчивая тяжелыми остаточными продуктами. Однако данный способ характеризуется высокими энергетическими затратами на охлаждение сырьевой смеси и регенерацию растворителей, большим расходом растворителей на разбавление сырья, низкой скоростью фильтрации сырья и малым выходом целевой продукции [3]. Поэтому актуальными становятся технологии, обеспечивающие повышение качества парафина, снижение энергетических и материальных затрат. К числу таких производств относятся технологии выделения твердых парафинов методом кристаллизации, которая не требует растворителей.

В Республике Беларусь единственным производителем твердого парафина является ОАО «Завод горного воска», где для обезмасливания гача методом статической кристаллизации используется установка, разработанная фирмой «Sulzer Chemtech» (Швейцария).

Данный метод обладает следующими преимуществами:

- отсутствием применения в технологии полярных растворителей;
- отсутствием дорогостоящих узлов фильтрации и центрифугирования продукта;
- экологической безопасностью процесса, позволяющего размещать производство в условиях малых санитарных зон предприятия;
- небольшой площадью, занимаемой оборудованием, позволяющей разместить производство в здании.

Процесс статической кристаллизации состоит из трех последовательно повторяющихся стадий: получение отека (стадия 1); переработка сырья (стадия 2); получение продукта (стадия 3). Каждая стадия состоит из фаз кристаллизации, частичного плавления и полного плавления, в течение которых температура теплоносителя изменяется по заданной зависимости «температура – время». Получаемые фракции в зависимости от содержания в них масла сливаются в строго определенные емкости (ос-

татка, промежуточного питания стадий или продукта) согласно материальному балансу.

Однако этот наиболее передовой и экологичный способ получения твердого парафина на данный момент не позволяет эффективно перерабатывать высококипящие гачи, имеющие высокую вязкость и содержащие более 20% углеводородов  $C_{35+}$  нормального и изостроения. Процесс обезмасливания таких гачей получается затянута во времени и экономически нецелесообразен [4].

Цель данной работы состояла в разработке технологических приемов, позволяющих расширить сырьевую базу для производства твердого парафина.

Объектом исследования являлся высококипящий гач, полученный в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики гача.

Таблица 1

**Физико-химические показатели  
высококипящего гача**

Наименование показателя	Значение
Массовая доля масла, %	9,21
Температура плавления, °С	55
Вязкость кинематическая при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	4,93
Хроматографический анализ, содержание, %:	
– <i>n</i> -парафины	46,44
– изопарафины	53,56
– углеводороды $C_{35+}$	26,17

Опыты по обезмасливаю нефтяного сырья проводили на лабораторной установке, имитирующей работу промышленных кристаллизаторов.

Индивидуальный углеводородный состав *n*- и изоалканов определяли на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000.1 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали металлическую колонку длиной 30 м с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии определяли структурно-групповой состав исследуемых образцов гача, отеков и расплавов. Исследования ИК-спектров выполнены на инфракрасном спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

В качестве технологического приема, позволяющего расширить сырьевую базу для производства твердого парафина, было предложено ввести в качестве разбавителя для высококипящего гача масляный отек, полученный

при обезмасливании низкокипящих гачей, в количестве 10%.

Основные физико-химические показатели полученной смеси высококипящего гача и масляного отека приведены в табл. 2.

Таблица 2  
**Физико-химические показатели смеси высококипящего гача и масляного отека**

Наименование показателя	Значение
Массовая доля масла, %	9,80
Температура плавления, °С	54
Вязкость кинематическая при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	4,89
Хроматографический анализ, содержание, %:	
– <i>n</i> -парафины	44,79
– изопарафины	55,21
– углеводороды C <sub>35+</sub>	24,58

Индивидуальный углеводородный состав *n*- и изоалканов смеси высококипящего гача и масляного отека представлен на рисунке.

Соотношение нормальных и изопарафинов составляет 45 и 55% соответственно, из них углеводороды C<sub>35+</sub> составляют 24,6%, что на 1,5% меньше, чем у образца высококипящего гача.

Процесс обезмасливания высококипящего гача и смеси последнего с масляным отеком проводили по одной из стадий процесса статической кристаллизации – стадии переработки сырья. Скорость нагрева согласно заданной зависимости «температура – время» при сборе первого отека составила 1,2°С/ч, при сборе второго отека – 1,5°С/ч. Выход первого отека составил 21%, второго отека – 27%, а расплава – 52%.

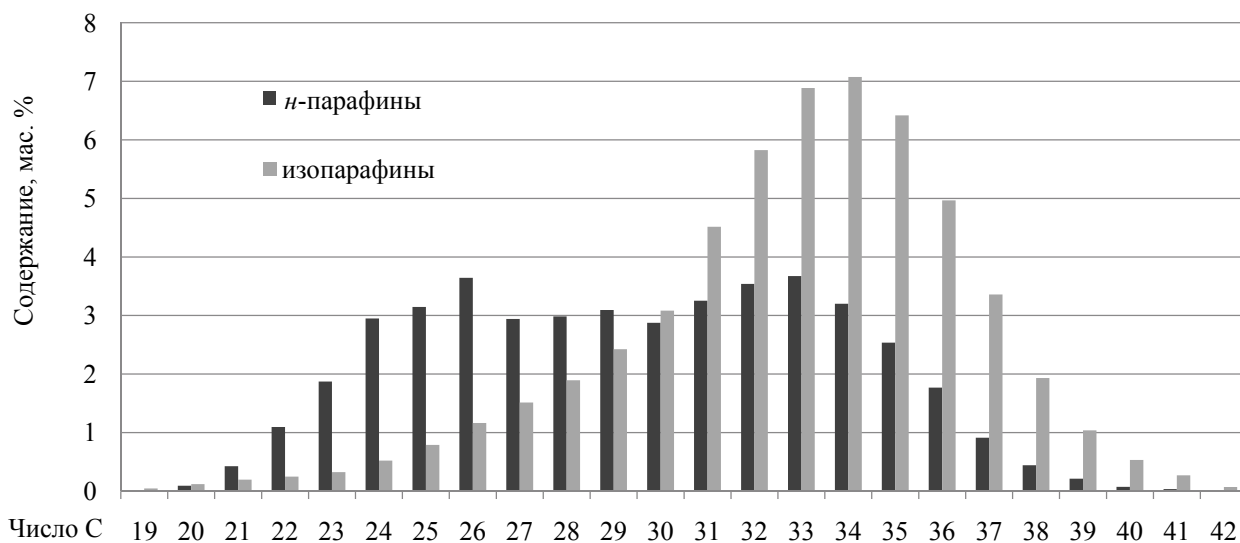
Введение масляного отека низкокипящего гача в количестве 10% позволило уменьшить время стадии переработки сырья на 2 ч в сравнении с переработкой высококипящего гача без добавки, а также снизить температуру фазы выделения отеков на 1°С.

Физико-химические показатели полученных расплавов при проведении обезмасливания высококипящего гача и его смеси с масляным отеком приведены в табл. 3.

Таблица 3  
**Физико-химические показатели расплавов**

Наименование показателя	Расплав	
	гач	гач + 10% масляного отека
Массовая доля масла, %	6,61	6,04
Температура плавления, °С	58	58
Вязкость кинематическая при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	5,07	5,06
Хроматографический анализ, содержание, %:		
– <i>n</i> -парафины	50,77	50,10
– изопарафины	49,23	49,90
– углеводороды C <sub>35+</sub>	27,11	24,68

Как следует из данных табл. 3, массовая доля масла в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 0,5% ниже, чем в аналогичном эксперименте без добавки. Содержание высококипящих углеводородов C<sub>35+</sub> в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 2,5% ниже, что должно положительно отразиться на последующей стадии получения продукта.



Хроматограмма смеси высококипящего гача и масляного отека

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучены особенности химической структуры исследуемых образцов [5]. Степень разветвленности парафиновых цепей углеводородов может быть охарактеризована коэффициентом, представляющим собой отношение интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп:

$$\beta_{1464}^{720} = \frac{V_{1464}}{V_{720}}.$$

Степень ароматичности может быть охарактеризована коэффициентом, представляющим собой соотношение интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для ароматических структур относительно метиленовых групп парафиновых структур:

$$\beta_{1600}^{720} = \frac{V_{1600}}{V_{720}}.$$

Групповой состав рассчитывали по оптическим плотностям на ИК-спектрах образцов для полос поглощения, характеризующих деформационные колебания связей С–Н и С–С: 1450, 1370 и 720  $\text{cm}^{-1}$  (алканы); 1030 и 970  $\text{cm}^{-1}$  (нафтены); 1600, 870, 810 и 750  $\text{cm}^{-1}$  (арены); 1700  $\text{cm}^{-1}$  (продукты окисления) [6].

Расчет значений относительной интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах анализируемых образцов приведен в табл. 4.

Таблица 4

**Относительная интенсивность  
характеристических полос поглощения  
в ИК-спектрах**

Анализируемый образец	Степень разветвленности	Степень ароматичности	Содержание парафиновых УВ, %
Высококипящий гач	1,635	0,133	83,84
Масляный отек низкокипящего гача	1,476	0,060	86,26
Смесь гача и масляного отека	1,558	0,073	89,20
Расплав после обезмасливания гача	1,500	0,099	86,08
Расплав после обезмасливания смеси	1,525	0,015	96,30

**Заключение.** Установлено, что введение в качестве добавки к высококипящему гачу масляного отека низкокипящего гача позволяет уменьшить время и температуру ведения процесса, не ухудшая качества получаемого расплава. Таким образом, за счет введения добавок, влияющих на интенсивность межмолекулярного взаимодействия, представляется возможность не только повысить качество выделяемого парафина, но и ускорить процесс статической кристаллизации, а следовательно, снизить различные виды затрат на реализацию технологического процесса.

### Литература

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
2. Riazi M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. USA: Philadelphia, 2005. 421 p.
3. Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицин С. А. Химия и технология нефти и газа. М.: ИНФРА-М, 2007. 400 с.
4. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Проблемы производства твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2015. С. 247–251.
5. Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гульятев С. В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения нефти Томской области // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 3. С. 8–12.
6. Превращение нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой / В. Н. Кошелев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.

### References

1. Ahmetov S. A. *Tehnologija glubokoj pererabotki nefiti i gaza* [Technology of deep oil and gas refining]. Ufa, Gilem Publ., 2002. 672 p.
2. Riazi M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. USA, Philadelphia Publ., 2005. 421 p.
3. Verzhichinskaja S. V., Digurov N. G., Sinicin S. A. *Himiya i tehnologiya nefiti i gaza* [Chemistry and technology of oil and gas]. Moscow, INFRA-M Publ., 2007. 400 p.
4. Karpenko O. V., Grushova E. I. Issues in paraffin wax production from petroleum feedstocks by static crystallization method. *Neft' i gaz Zapadnoy Sibiri: materialy mezhdunarodnoy nauchno-technicheskoy konferencii* [Oil and gas of West Siberia: materials of the international scientific and technical conferens]. Tyumen, 2015, pp. 247–251 (In Russian).

5. Agaev S. G., Zemljanskij E. O., Gul'tjaev S. V. Paraffin sediments of the Verkhnesalatsky oil field of the Tomsk region. *Neftepererabotka i neftehimiya* [Oil processing and petrochemistry], 2006, no. 3, pp. 8–12 (In Russian).

6. Koshelev V. N., Gordadze G. N., Ryabov V. D., Chernova O. B. Transformation of crude oils in situ combustion and prolonged contact with the environment. *Himiya i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2005, no. 2, pp. 20–21 (In Russian).

#### Информация об авторах

**Карпенко Ольга Владимировна** – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: skibutt\_ola@yahoo.com

**Грушова Евгения Ивановна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

#### Information about the authors

**Karpenko Olga Vladimirovna** – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: skibutt\_ola@yahoo.com

**Grushova Evgeniya Ivanovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 19.02.2016