

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ДЕПАРАФИНИЗАЦИЮ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

The study aimed in the deparaffination process technology upgrading has been carried out. The influence of new additives-modifiers being used in the cold deparaffination process, on properties of deparaffination raffinates and recovered gatches has been investigated. The advantages of the researched additives in comparison with known reagents have been shown. It has been found out that it is possible to improve the properties of both deparaffination product and paraffin concentrate (gatch, petrolatum) by the selection of chemical nature and quantity of the modifier.

**Введение.** Эффективность использования различных двигателей, машин и механизмов зависит не только от их конструктивных особенностей, но и от качества смазочных материалов, которые обеспечивают их надежную и продолжительную работу. Поэтому использование инновационных технологий на любом этапе многостадийного производства базовой основы минеральных масел имеет важное значение, так как это предполагает получение продукции высокого качества, увеличение производительности установок.

К числу наиболее сложных, трудоемких и дорогостоящих процессов в схеме современного маслоблока относится депарафинизация рафинатов, заключающаяся в удалении парафинов нормального строения из базовых масел с целью понижения их температуры застывания. На долю процесса депарафинизации в себестоимости масел приходится свыше 40% [1]. В связи с этим повышение выхода депарафинированного масла, скорости фильтрования суспензии твердых углеводородов, получение гачей или петролатума с низким содержанием масла могут улучшить технико-экономические показатели стадии депарафинизации.

Чаще всего депарафинизацию осуществляют путем охлаждения растворов масляных рафинатов в кетоне или смеси кетона с толуолом. Это позволяет, изменяя в широких пределах соотношение растворителей, применять их для депарафинизации самого различного сырья в самых различных температурных условиях.

В заводской практике в качестве растворителей применяют смеси ацетона или метилэтилкетона (МЭК) с бензолом и толуолом, содержащим от 25 до 50% кетона [1]. Соотношение между растворителем и маслом колеблется от 3 : 1 до 5 : 1.

Считают, что применение вместо ацетона МЭК обуславливает следующие преимущества:

- выход масла возрастает на 2–2,5%, снижается температурный эффект депарафинизации до 1–6°C;
- снижаются энергозатраты;
- увеличивается диапазон оптимальной концентрации кетона в растворителе, что делает процесс более гибким;

– снижаются потери растворителя.

В указанных условиях легко кристаллизуются парафиновые углеводороды, которые далее отделяют фильтрованием.

Опыт работы промышленных установок депарафинизации позволил выявить оптимальные растворители для этого процесса, их расход, порядок ввода в процесс, технологические схемы процесса, аппараты и т. д. [2]. Однако особый интерес и исследователей, и практиков вызывает наиболее доступный в плане реализации способ депарафинизации масляных рафинатов, заключающийся в применении наряду с растворителем добавок-модификаторов. Считают, что наличие добавок-модификаторов в растворе рафинатов способствует предотвращению образования пространственной парафиновой решетки в процессе кристаллизации, приводит к образованию первичной коагуляционной структуры, поэтому снижается вязкость охлажденного раствора, что способствует улучшению диффузии кристаллов парафина к центру кристаллообразования и образованию крупных кристаллов желаемой структуры; наличие добавок-модификаторов уменьшает степень сольватации охлажденного раствора. Указанные растворы способствуют более четкому выделению парафинов, увеличению выхода масла и повышению скорости фильтрации. В результате значительно повышается эффективность процесса холодной депарафинизации за счет повышения мощности установок и увеличения выхода масла от сырья [1–4]. На данный момент испытано огромное количество добавок-модификаторов, в том числе поверхностно-активные вещества, депрессорные присадки, сополимеры этилена и пропилена и т. д. [1–4]. Тем не менее работы в этом направлении продолжают, так как или отсутствуют промышленные производства эффективных добавок, или не выявлено их влияние в полном объеме на качество базовой основы масел и парафинов, или не установлен механизм действия и, следовательно, сложно подобрать универсальную добавку для депарафинизации дистиллятных и остаточного рафинатов и т. д.

**Основная часть.** В данной работе представлены результаты исследования двух новых образцов добавок-модификаторов. Депарафинизации подвергали рафинат, полученный при селективной очистке фенолом III погона установки АВТ ОАО «Нафтан» (г. Новополюцк), свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1  
**Основные физико-химические характеристики III погона установки АВТ**

Показатель	Значение
Фракционный состав:	
$t_{\text{выкип}} 5\%, \text{ }^\circ\text{C}$ , не менее	360
$t_{\text{выкип}} 85\%, \text{ }^\circ\text{C}$ , не менее	480
Показатель преломления, $n_D^{50}$	1,4950
Плотность, $\text{кг/м}^3$ при $50^\circ\text{C}$	898,7
Кинематическая вязкость, $\nu, \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ :	
при $50^\circ\text{C}$	20,74
при $10^\circ\text{C}$	4,04
Показатель $\nu_{50}/\nu_{70}$	5,13

Испытание проводили по известной методике [5]. В качестве растворителя в операции холодной депарафинизации дистиллятного рафината использовали смесь метилэтилкетона с толуолом, взятых в соотношении 60 : 40 (об. ч.). Первоначально смесь рафината и растворителя (30 : 90 об. ч.) подвергали термической обработке в течение 15 мин при температуре  $75\text{--}80^\circ\text{C}$ , а затем ее постепенно охлаждали и депарафинизацию проводили при температуре  $-15^\circ\text{C}$ . Выделившиеся парафиновые углеводороды отделяли от масла фильтрованием на охлажденной воронке Бюхнера, промывали 2–3 раза небольшими порциями растворителя, сушили до постоянной массы и затем анализировали. Из депарафинированного масла растворитель отгоняли при атмосферном давлении и очищенное масло анализировали. Испытание депарафинизирующих добавок-модификаторов осуществляли по аналогичной методике. При этом исследуемый образец моди-

фикатора вводился в исходное сырье в количестве 0,05 и 0,1% об. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Для оценки эффективности выделения парафиновых углеводородов из рафинатов определяли показатель преломления полученных образцов гача. Для этого готовили растворы исследуемых образцов в изооктане, определяли показатели преломления изооктана, растворов гачей и по правилу аддитивности [6] рассчитывали показатель преломления гачей (табл. 2).

Исследование показало, что введение депарафинизирующих добавок-модификаторов позволяет несколько увеличить выход депарафинированного рафината и снизить его вязкость. По-видимому, последнее будет обеспечивать более высокую скорость фильтрации охлажденной суспензии и это положительно повлияет на производительность данной стадии.

В работах Н. Н. Черножукова [7, 8] было показано, что при использовании депрессорных присадок в процессе холодной депарафинизации они переходят в твердую фазу – гач или петролатум. Однако это условие выполняется не для всех видов добавок-модификаторов и только при малых их концентрациях в рафинате (в ряде случаев до 0,05–0,07% мас.). По-видимому, аналогичный эффект имеет место и при введении в рафинат исследуемых образцов, так как не наблюдается четкой картины в изменении показателя преломления депарафинированного масла. С другой стороны, отделение парафиновых углеводородов от масляного рафината проходит селективнее, поскольку показатель преломления гача – продукта, выделяемого при фильтровании охлажденной суспензии, снижается при осуществлении депарафинизации в присутствии добавок-модификаторов.

Представляло интерес оценить смазочные свойства полученных продуктов – депарафинированных рафинатов. Для этого нами был использован фактор  $Q$  [9], рассчитанный на основе отношений значений кинематической вязкости рафинатов при двух температурах по формуле

Таблица 2  
**Результаты депарафинизации рафината, полученного селективной очисткой III масляного погона установки АВТ ОАО «Нафтан»**

Содержание добавки, % об.	Депарафинированный рафинат					$n_D^{50}$ гача
	Выход, % мас.	$\nu$ , сСт		$\nu_{40}/\nu_{60}$	$n_D^{50}$	
		$40^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$			
0	90,1	26,12	13,15	1,99	1,4756	1,4700
0,05 (1)	90,4	23,55	11,77	2,00	1,4778	1,4490
0,1 (1)	91,8	26,21	13,35	1,96	1,4757	1,4667
0,05 (2)	92,1	22,96	11,58	1,98	1,4755	1,4685
0,1 (2)	92,5	24,35	11,88	2,05	1,4758	1,4653
0,1 (АФК)	91,8	24,15	12,25	1,97	–	–

$$Q = \frac{[(v_2 - v_1)/v_1]_{60}}{[(v_2 - v_1)/v_1]_{40}},$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – кинематическая вязкость депарафинированных рафинатов, полученных без добавки-модификатора и в ее присутствии соответственно.

Фактор  $Q$  (табл. 3) характеризует способность добавки модификатора загущать масло, т. е. степень ее взаимодействия с маслом в исследуемом диапазоне температур. Значения  $Q \approx 1$  свидетельствуют о том, что вводимая добавка одинаково влияет на его вязкость при обеих температурах, а вот в случае когда  $Q > 1$ , добавка-модификатор улучшает индекс вязкости депарафинированного рафината.

Таблица 3

**Влияние добавок-модификатора  
на смазочные свойства  
депарафинированных рафинатов**

Добавка, % мас.	Фактор $Q$
0,05 (1)	1,07
0,1 (1)	5,01
0,05 (2)	0,99
0,1 (2)	1,42
АФК* [2, 3]	0,91

\* Известная добавка-модификатор.

Согласно данным, приведенным в табл. 3, исследуемые добавки-модификаторы при малых расходах при температуре 60 и 40°C одинаково влияют на вязкость депарафинированного рафината. А вот при расходе 0,1% мас. первый образец эффективнее влияет на вязкостно-температурные свойства депарафинированного рафината. Данный вывод совпадает со значениями соотношения  $v_{40}/v_{60}$ . Для образца 1 при его расходе 0,1% мас. величина  $v_{40}/v_{60} = 1,96$ , т. е. минимальна среди полученных результатов.

**Заключение.** Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что процесс изыскания перспективных добавок-модификаторов продолжается и при оценке их действия необходимо использовать комплекс показателей.

**Литература**

1. Велиев, В. К. Влияние сополимерного модификатора на депарафинизацию масляных фракций / И. К. Велиев // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 1. – С. 42–43.
2. Казакова, Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л. П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 150 с.
3. Кулиев, Р. Ш. Депарафинизация остаточного сернистого рафината в присутствии добавки / Р. Ш. Кулиев // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 13–14.
4. Богданова, Н. Ф. Депарафинизация нефтяных продуктов / Н. Ф. Богданова, А. Н. Перерезев. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 260 с.
5. Хімічная тэхналогія манамераў для вытворчасці арганічных прадуктаў: метада, указанні да лабараторных заняткаў па аднайменным курсе для студэнтаў спец. Т 15.02.01 / скл. Я. І. Грушова. – Мінск, БДТУ, 1995. – 29 с.
6. Злотников, В. З. Исследование депарафинизации легких масляных фракций высокопарафинистых нефтей с добавлением ПАВ / В. З. Злотников // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – № 6. – С. 9–11.
7. Казакова, Л. П. Распределение твердых углеводородов в масляных фракциях / Л. П. Казакова, Н. И. Черножуков // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – № 1. – С. 27–30.
8. Черножуков, Н. И. Влияние состава растворителя и температуры депарафинизации на выход и качество остаточных масел / Н. И. Черножуков, В. В. Вайнштоп, Б. Н. Картинин // Нефть и газ. – 1963. – № 8. – С. 25–27.
9. Йукич, А. Присадки для повышения индекса вязкости масел / А. Йукич, Э. Видович, Э. Йанович // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 5. – С. 23–27.