

**С.Н. Пепеляев, А.В. Лабутина, В.В. Пономарев,  
А.С. Субботин, К.С. Зубченко, М.Ю. Дашин**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **ЭКСТРАКТИВНАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ В СРЕДЕ ЧАСТИЧНО РАСТВОРИМЫХ В НИХ СПИРТОВ**

*Приведены результаты исследований депарафинизации масляных рафинатов в среде спиртовых растворителей при температуре 60 °С. Эксперименты подтвердили возможность получения продукта с температурой застывания на 80–90 °С ниже температуры процесса при использовании многостадийной экстракции.*

подавляющее большинство промышленных процессов депарафинизации основано на снижении растворимости парафинов при охлаждении в различных растворителях, в том числе и в нефтяных продуктах, которые затем выделяются из раствора в виде кристаллических образований, отделяемых в большинстве случаев либо фильтрацией, либо центрифугированием. Такой метод называют депарафинизацией кристаллизацией [1].

Кроме того, депарафинизация может быть основана на способности сорбентов избирательно адсорбировать из нефтяного сырья либо низкозастывающие, либо высокозастывающие его компоненты [2].

Еще одним свойством парафинов, используемом при депарафинизации, является его способность образовывать с некоторыми веществами твердые комплексы, нерастворимые в углеводородах. В качестве вещества, образующего с парафинами подобные комплексы, в настоящее время применяется карбамид (мочевина), и этот метод называется карбамидной депарафинизацией [3].

Некоторые растворители способны по-разному растворять компоненты нефтепродуктов, содержащие и не содержащие парафиновые углеводороды, что позволяет извлекать низкозастывающие компоненты экстрагированием такими растворителями. Данный процесс получил название экстракционной депарафинизации [1].

В процессах высокотемпературной экстракционной депарафинизации (ВЭД) обрабатываемый продукт находится в жидком состоянии, и процесс протекает без образования твердой фазы. По своей сущности этот процесс близок к процессам селективной очистки масел избирательными растворителями и может выполняться в аналогичном аппаратном оформлении. В качестве растворителей ВЭД еще в 30-х гг. XX в. предлагались фурфурол, крезол и смесь ацетона с анилином. Однако постепенно экстракционная депарафинизация из высокотемпературной области сместилась в низкотемпературную, где в отличие от традиционной кристаллизационной депарафинизации кристаллы парафинов не отфильтровывают, а отстаивают.

В то же время известно [1], что чем больше разность между значениями температуры депарафинизации и температуры застывания получаемого масла, тем выше энергоэффективность процесса. Поэтому поиск новых растворителей и их возможных комбинаций с целью повышения температуры процесса экстрактивной депарафинизации и, следовательно, уменьшения его энергоемкости является актуальным. Так, в качестве альтернативы гидрогенизационным методам (недостатки которых – высокие давления до 28 МПа и температуры 420 °С и, как следствие, высокие удельные энергозатраты) можно упомянуть об успешной эксплуатации в США первой экстракционной установки для производства экологически чистого дизельного топлива [4].

В любом экстракционном процессе после достижения требуемых показателей извлечения фазы должны быть разделены. Эмульсии, образующиеся при перемешивании, обычно термодинамически неустойчивы, что обусловлено наличием избыточной свободной энергии вследствие большой межфазной поверхности. Последняя уменьшается из-за коалесценции (слияния) капель дисперсной фазы. Коалесценция энергетически выгодна (особенно в бинарных системах) и происходит до тех пор, пока не образуются два слоя жидкости.

В ходе исследований в качестве сырья был использован средневязкий рафинат (СВР) установки селективной очистки масел 37–30 ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», а в качестве экстрагента был выбран комплексный растворитель, состоящий из смеси *i*-пропанола и этанола.

Выбор этих растворителей был сделан на основании предварительных экспериментов, в ходе которых каждый спирт из ряда  $\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$  –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – (*i, n*) –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  – (*i, n*, трет) –  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  – *i*– $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  смешивался с одинаковым количеством СВР (более тяжелые спирты не анализировали ввиду относительно высокой температуры кипения).

При температуре 25 °С СВР и его спиртовые смеси представляют собой распределенные в жидкой фазе кристаллы парафинов. По мере увеличения температуры смеси с 35 до 45 °С наблюдалось постепенное растворение кристаллов в указанном выше ряду спиртов в обратном порядке (т.е. сначала С<sub>5</sub> и далее до С<sub>1</sub>, что объясняется снижением растворимости СВР по мере уменьшения углеводородной цепочки спирта). При температуре 60 °С первые два члена ряда образуют с СВР двухслойную систему, верхний слой которой представляет раствор СВР в спирте, нижний – спирт в СВР, остальные же члены ряда образуют с СВР истинный раствор. Кроме этого, оставшиеся растворители (метанол, этанол) показали низкий выход верхнего продукта – масляной фракции – даже при соотношении растворитель:сырье, равном 8:1. Поэтому было принято решение дальнейшие исследования вести с комплексным растворителем, состоящим из смеси этанола и изопропанола в различных соотношениях.

В ходе экспериментов меняли соотношение этанол:изопропанол в комплексном растворителе (КР), а также соотношение КР:СВР. Экстракцию проводили в термостатируемой ячейке при температуре 60 °С. При этой же температуре после перемешивания и расслоения на два слоя отбирали верхний продукт и отгоняли комплексный растворитель. Полученные пробы взвешивали и определяли показатель преломления при 50 °С ( $n_D^{50}$ ) и температуру застывания ( $t_{заст}$ ). Результаты экспериментов представлены в таблице.

Результаты одностадийной экстракции при различных соотношениях КР (этанол:изопропанол):СВР

| Номер серии | Соотношение          |                    | Выход верхнего продукта, мас. % | $n_D^{50}$ верхнего продукта | $t_{заст}$ верхнего продукта, °С |
|-------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
|             | КР:СВР               | этанол:изопропанол |                                 |                              |                                  |
| 0           | СВР без растворителя |                    |                                 | 1,4626                       | +30                              |
| 1           | 2,4                  | 1,1                | 29,11                           | 1,4620                       | +20                              |
| 2           | 3,3                  | 3,0                | 23,96                           | 1,4632                       | +18                              |
| 3           | 3,4                  | 1,2                | 15,39                           | 1,4678                       | +13                              |
| 4           | 5,6                  | 1,9                | 17,47                           | 1,4680                       | +9                               |
| 5           | 7,6                  | 2,7                | 16,93                           | 1,4636                       | +8                               |

Видно, что температура застывания получаемого верхнего продукта с увеличением соотношения КР:СВР монотонно убывает, в то время как показатель преломления верхнего продукта (следовательно, и количество парафиновых углеводородов в нем) зависит не только

от соотношения КР:СВР, но и от состава комплексного растворителя (см. серии 1 и 3 в сравнении с 2 и 5 в таблице). В частности, при соотношении этанол:изопропанол, близком к 3:1, замечено существенное снижение температуры застывания при увеличении соотношения КР:СВР.

Известно, что для увеличения эффективности процесса экстракции его принято проводить в несколько стадий. Эксперименты по многократной экстракции также проводили в термостатируемой ячейке при температуре 60 °С. Но после разделения верхнего и нижнего слоев и отгонки комплексного растворителя определяли температуру застывания верхнего продукта и подвергали его повторной экстракции таким же количеством комплексного растворителя. При этом соотношение этанол:изопропанол в комплексном растворителе было равно трем. Соотношение КР:СВР поддерживали в одной серии экспериментов равным 3:1, в другой – 5:1 (рисунок).

Анализ результатов проведенных экспериментов и их математическая обработка показали, что для достижения температуры застывания верхнего продукта (депарафинизата) –25 °С необходимо провести 5–6 стадий экстракции при соотношении КР:СВР, равном 3:1. Тогда как при соотношении КР:СВР, равном 5:1, для аналогичного результата достаточно провести 3–4 стадии экстракции.

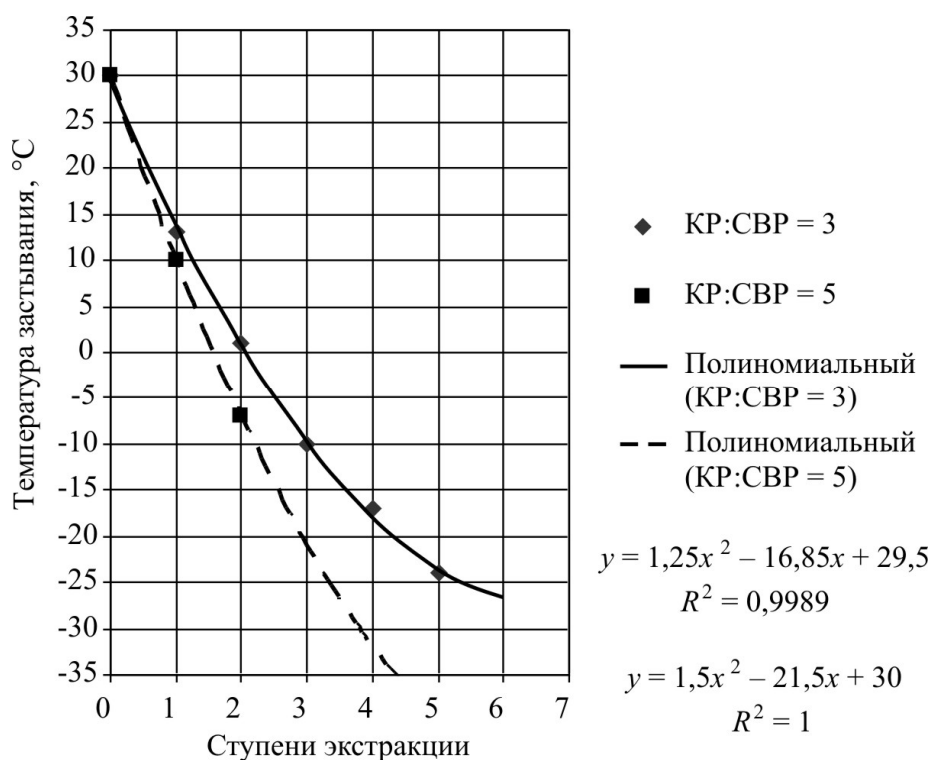


Рис. Температура застывания верхнего продукта по ступеням экстракции

Таким образом, многостадийная экстрактивная депарафинизация средневязкого масляного рафината комплексным растворителем, состоящим из смеси этилового и изопропилового спиртов, позволяет проводить процесс депарафинизации при температуре 60 °С, что на 80–90 °С выше ожидаемой температуры застывания депарафинизата.

### Список литературы

1. Богданов Н.Ф., Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. – М.: Гостоптехидат, 1961. – 249 с.
2. Овчаров С.Н., Переверзев А.Н., Овчарова А.С. Депарафинизация дизельных фракций нефти с целью получения низкозастывающих дизельных топлив // Вестник Северо-Кавказского государственного университета. – 2005. – № 3. – С. 64–68.
3. Карбамидная депарафинизация высокопарафинистой нефти / Ю.В. Попов, С.М. Леденев, Я.П. Ускач, М.А. Панарин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 4. – С. 7–10.
4. Сафаров Д.О. Расширение ресурсов сырья для производства низкозастывающих масел: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Уфим. гос. нефт. техн. ун-т. – Уфа, 2003. – 24 с.

Получено 20.06.2012