

Artur Antosz, Stefan Ptak

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badania nad procesem rozpuszczalnikowego odparafinowania z zastosowaniem modyfikatorów krystalizacji

W artykule przedstawiono wyniki badań nad procesem rozpuszczalnikowego odparafinowania ciężkiego destylatu z hydrokrakingu, z zastosowaniem modyfikatorów krystalizacji. Podczas laboratoryjnych badań procesów odparafinowania korzystano z różnych układów rozpuszczalników oraz dodatków poprawiających krystalizację węglowodorów stałych. Oceny efektywności działania modyfikatorów krystalizacji dokonano na podstawie porównania wyników uzyskanych w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego bez dodatku modyfikatorów z wynikami otrzymanymi przy ich zastosowaniu.

Słowa kluczowe: odparafinowanie rozpuszczalnikowe.

### Research on solvent-dewaxing process using crystallization modifiers

The article presents results of research on the process of solvent-dewaxing of heavy distillate using crystallization modifiers. During laboratory tests on dewaxing processes, different systems of solvents and additives for improving the crystallization of solid hydrocarbons were used. The evaluation of effectiveness of the crystallization modifiers was based on comparisons of the results obtained in the process of solvent dewaxing without the addition of a modifier with the results obtained using crystallization modifiers.

Key words: solvent-dewaxing.

### Wstęp

Destylaty próżniowe zawierają duże ilości węglowodorów parafinowych, co sprawia, że są one stałe w temperaturze pokojowej. Wymaganym etapem produkcji olejów bazowych jest proces odparafinowania. Usunięcie parafin z destylatów próżniowych nadaje im właściwości niezbędne do użytkowania olejów smarowych w niskich temperaturach [5, 11].

Docelowymi produktami procesu odparafinowania w klasycznej przeróbce bloku olejowego są deparafinaty, tj. pozabawione wysokokrzepnących węglowodorów parafinowych frakcje olejowe, które po obróbce finalnej (hydrorafinacji) stają się olejami bazowymi. Produktami ubocznymi tego procesu są gacze naftowe [10].

Podstawą procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów są różnice w rozpuszczalności stałych i ciekłych węglowodorów, zawartych we frakcjach olejowych, w od-

powiednich rozpuszczalnikach organicznych, selektywnie działających w niskich temperaturach. Rozpuszczalniki te w odpowiednich temperaturach procesowych umożliwiają selektywne rozpuszczanie węglowodorów ciekłych (olejowych) i wytrącanie z roztworu węglowodorów stałych o budowie parafinowej. Ich zadaniem jest również uzyskanie odpowiedniej struktury wytrączanych kryształów, zapewniającej dobre ich odfiltrowanie, a także zmniejszenie lepkości tworzącej się zawiesiny węglowodorów stałych w oleju, co ułatwia filtrację. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są niskocząsteczkowe ketony w mieszaninie z węglowodorami aromatycznymi, np. metyloetyloketon i toluen, metyloizobutyloketon w mieszaninie z toluenem, a także chłorcopochodne alifatyczne, np. dichloroetan w mieszaninie z dichlorometanem [9].

Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów jest technicznie realizowany w trzech etapach obejmujących następujące operacje jednostkowe:

- krystalizacja węglowodorów stałych w mieszaninie oleju i rozpuszczalnika,

- filtracja – pozwalająca na oddzielenie wytrąconych węglowodorów stałych (gacz) od roztworu oleju w rozpuszczalniku (filtrat),
- regeneracja – polegająca na odzysku rozpuszczalnika z filtratu i gaczu.

### Stosowane w technice światowej procesy odparafinowania rozpuszczalnikowego

#### **Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania**

##### **MEK/TOL firmy Texaco Development Co. [6, 7, 8, 14]**

Technologia tego procesu polega na odparafinowaniu oleju kompozycją rozpuszczalników o składzie: 60% (*m/m*) metyloetyloketonu i 40% (*m/m*) toluenu, z równoczesnym doprowadzaniem świeżego rozpuszczalnika w 4–5 porcjach, w kilku starannie dobranych punktach, w temperaturze odpowiadającej temperaturze oziębianej mieszaniny. Ciężkie i pozostałościowe wsady olejowe przerabia się przy zastosowaniu dwukrotnego rozcieńczenia w ciągu chłodzenia. Końcowa temperatura odparafinowania, będąca jednocześnie temperaturą filtracji, zależy od wymagań jakościowych stawianych olejom odparafinowanym i jest o kilka stopni niższa od zakładanej temperatury krzepnięcia olejów.

W stosunku do pierwotnej wersji, proces Texaco Development został zmodyfikowany poprzez wprowadzenie kilku zmian, których rezultatem było zwiększenie wydajności istniejących instalacji o 30–50%. W sekcji krystalizacji i filtracji wprowadzono syntetyczne tkaniny filtracyjne w miejsce bawełnianych, wdrożono system wstecznego mycia filtrów oraz automatycznej regulacji lepkości filtrowanej zawiesiny, a także zastosowano bardziej efektywny czynnik oziębiający [3].

#### **Zintegrowany proces rozpuszczalnikowego odparafinowania i odolejania Di-Me firmy Edeleanu Gesellschaft mbH [3]**

Technologia zintegrowanego procesu odparafinowania i odolejania Di-Me bazuje na wysokiej selektywności rozpuszczalnika, umożliwiającej uzyskanie niskozaolejonych gaczów parafinowych w procesie jednostopniowego odparafinowania, bez stosowania systemu przyrostowego rozcieńczenia wsadu olejowego.

Podstawą efektywności metody są wyjątkowo korzystne właściwości selektywne mieszaniny związków zastosowanej jako rozpuszczalnik, odpowiednio dobrane, zwiększone rozcieńczenie wsadu i bardzo efektywne przemywanie tkaniny filtracyjnej.

#### **Zintegrowany proces odparafinowania olejów i odolejania gaczów – Dillchill firmy Exxon Research and Engineering Co. [15, 17]**

W procesie stosuje się oryginalną metodę krystalizacji węglowodorów stałych, polegającą na bezpośrednim wtryski-

waniu zimnego rozpuszczalnika do gorącego wsadu, w środowisku intensywnego mieszania, w wielosekcyjnym (zwykle stosowane są 24 sekcje) krystalizatorze Dillchill. Struktura powstających kryształów parafiny umożliwia stosowanie dużych szybkości filtracji i uzyskanie dobrej wydajności deparafinatu. Zawieszona opuszczająca krystalizator jest schładzana do odpowiedniej temperatury w krystalizatorach skrobakowych. Filtracja przebiega w obrotowych filtrach bębnowych, w jednym lub kilku stopniach. System chłodzenia szokowego wymaga stosowania całkowicie osuszonego rozpuszczalnika, co pozwala na eliminację powstawania kryształków lodu podczas oziębiania go do żądanej temperatury w trakcie bezpośredniego dostrzyku rozpuszczalnika.

W zmodernizowanych rozwiązaniach regeneracja rozpuszczalnika z filtratu odbywa się na półprzepuszczalnych membranach, przystosowanych do separacji oleju od rozpuszczalników polarnych. Zastosowanie membran pozwala na ograniczenie przepustowości sekcji regeneracji rozpuszczalnika i zmniejszenie ogólnego zużycia mediów energetycznych oraz kosztów ruchomych [13, 18, 19].

#### **Proces odparafinowania olejów propanem [1, 2, 16]**

Proces ten został wprowadzony do techniki światowej w USA przez Standard Oil Company, następnie ulepszony dzięki współpracy z Union Oil Co. oraz M. W. Kellog. W tej wersji procesowej surowiec jest mieszany w stosunku objętościowym 1:2 do 1:4 z propanem i ogrzewany do całkowitego rozpuszczenia. Mieszanina ta jest schładzana wodą do temperatury mętnienia w wymiennikach rurowych, a następnie dalej chłodzona w pionowych krystalizatorach do temperatury filtracji, za pomocą bezpośredniego odparowania propanu. Filtracja zachodzi w obrotowych filtrach bębnowych. Do mycia placka gaczu stosowany jest schłodzony propan. Odzysk rozpuszczalnika następuje na drodze odparowania oraz przez stripping parą wodną. Szokowe schładzanie mieszaniny sprzyja powstawaniu drobnych kryształów parafiny, co wymaga zastosowania dodatków – modyfikatorów krystalizacji, pozwalających na uzyskanie dobrej szybkości filtracji.

Pomimo wysokiego temperaturowego gradientu odparafinowania (14–22°C), co wiąże się z koniecznością schładzania oleju do niskiej temperatury, omawiany proces posiada szereg zalet.

## Modyfikatory poprawiające efektywność procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego

Ze względu na swoją złożoność proces odparafinowania rafinatów naftowych jest najtrudniejszy i najbardziej kosztowny w całym cyklu produkcji baz olejowych. Parafinowe składniki frakcji olejowej są w formie mikrokrystalicznej lub krystalicznej, ale w pewnych warunkach mogą się zachowywać jak koloid. Gdy roztwór rafinatu z rozpuszczalnikiem zostanie gwałtownie schłodzony przy zachowaniu umiarkowanego mieszania, wosk wytrąca się w formie trudnej do oddzielenia za pomocą filtracji. Zachowanie warunków pozwalających na optymalny wzrost kryształów parafin jest jedną z najważniejszych kwestii w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego. Na wielkość i kształt kryształów parafin w roztworze znaczący wpływ ma zastosowany rodzaj rozpuszczalnika, szybkość schładzania oraz intensywność mieszania. Wzrost efektywności filtracji można osiągnąć poprzez zwiększenie ilości rozpuszczalnika lub zmniejszenie szybkości chłodzenia. Działania te mają jednak niekorzystny wpływ na ekonomię procesu [4].

Węglowodory parafinowe wydzielane z cięższych frakcji olejowych tworzą zwykle znacznie mniejsze kryształy, formując przestrzenie pomiędzy kryształami, w których zostaje uwięziony roztwór deparafinatu, co negatywnie wpływa na proces rozdziału roztworu deparafinatu od gaczu. W efekcie ukształtowany z mikrokrystalicznych parafin gacz zawiera dużą ilość oleju, co ujemnie wpływa na jego wartość handlową. Rozwiązaniem jest wprowadzenie modyfikatorów, które w znaczący sposób wpływają na poprawę procesów filtracyjnych. Dodatki stosowane w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego są substancjami polimerowymi, które

ułatwiają proces krystalizacji parafin, wspomagając tworzenie się dużych regularnych kryształów. Modyfikatory poprawiają szybkość i efektywność procesu filtracji, wpływając na strukturę tworzącej się warstwy gaczu na filtrze. Odpowiednio dobrane i stosowane modyfikatory wpływają na poprawę wydajności i efektywności całego procesu odparafinowania [12].

Przedstawiono dwa mechanizmy wyjaśniające pozytywny wpływ zastosowania modyfikatorów na proces odparafinowania rozpuszczalnikowego. Skuteczność działania tych mechanizmów jest zależna od zdolności modyfikatorów krystalizacji do wejścia w strukturę sieci krystalicznej parafin. Jednym z nich jest mechanizm nukleacji, czyli tworzenia zarodków kryształów. Cząsteczki modyfikatora działają w nim jak zarodki inicjujące powstanie kryształów parafin. W drugim mechanizmie modyfikator zostaje zaadsorbowany na powierzchni tworzącego się kryształu, wpływając na jego późniejszy kształt i rozmiar. W przemysłowych instalacjach odparafinowania rozpuszczalnikowego często spotykane są tzw. wąskie gardła, związane z przepustowością określonych węzłów instalacji. Zastosowanie odpowiednich dodatków może temu zapobiec. Dodatki używane w procesach odparafinowania rozpuszczalnikowego w dużej mierze oparte są na polimetakrylanach alkilowych (PAMA). Wpływają one korzystnie na czas filtracji, obniżają zawartość oleju w gaczu, nawet dla ciężkich frakcji olejowych, dzięki czemu wpływają na zwiększenie przepustowości całej instalacji. Podsumowując, modyfikatory odparafinowania mogą w znacznym stopniu obniżyć koszty produkcji baz olejowych.

### Stanowisko laboratoryjne i przebieg próby

Podczas procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania prowadzono kolejno następujące operacje:

- krystalizację węglowodorów stałych z mieszaniny surowca i rozpuszczalnika,
- odfiltrowanie wytrąconych węglowodorów stałych od roztworu filtratu,
- oddestylowanie rozpuszczalnika z roztworu filtratu i z wydzielonych węglowodorów stałych.

Krystalizację węglowodorów stałych prowadzono metodą oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny gaczu z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczano w łaźni chłodzącej, pozwalając na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz dobierając odpowiednią szybkość schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączono nucę filtracyjną.

Proces krystalizacji prowadzono metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie kolejnych porcji rozpuszczalnika do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji odfiltrowano od roztworu oleju wydzielone węglowodory stałe. Roztwór oleju (deparafinatu) gromadzono w odbieralniku. Z odfiltrowanych węglowodorów stałych, a także z roztworu filtratu oddestylowano rozpuszczalnik. Po ustaleniu masy uzyskanych produktów, tj. deparafinatu i gaczu, obliczano ich procentową wydajność w stosunku do masy surowca (rafinatu).

**Badania nad odparafinowaniem rozpuszczalnikowym**

Surowcem do badań była ciężka frakcja o dużej zawartości węglowodorów parafinowych. W tabelicy 1 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne surowca przeznaczonego do badań.

Tablica 1. Właściwości surowca do badań

| Właściwość                   | Jednostka          | Wynik badania | Metody badań    |
|------------------------------|--------------------|---------------|-----------------|
| Gęstość w temp. 15°C         | kg/m <sup>3</sup>  | 855,8         | PN-EN ISO 12185 |
| Lepkość kinem. w temp. 100°C | mm <sup>2</sup> /s | 9,596         | PN-EN ISO 3104  |
| Lepkość kinem. w temp. 70°C  | mm <sup>2</sup> /s | 21,88         | PN-EN ISO 3104  |
| Wskaźnik lepkości            | –                  | 113           | PN-ISO 2909     |
| Barwa                        | –                  | 4,5           | PN-ISO 2049     |
| Temperatura płynięcia        | °C                 | 48            | PN-ISO 3016     |

W pracy zastosowano modyfikatory krystalizacji oparte na polimetakrylanach alkilowych (PAMA). Dodatki te, według opinii producentów, zwiększają przepustowość całej instalacji do odparafinowania rozpuszczalnikowego oraz zmniejszają zawartość oleju w uzyskanych gaczach.

Cztery modyfikatory krystalizacji zastosowane w procesach rozpuszczalnikowego odparafinowania pochodziły od dwóch firm i zostały oznaczone jako: I, II, III i IV. Dozowano je w takich samych ilościach.

Przeprowadzono próby odparafinowania rozpuszczalnikowego z wykorzystaniem dwóch rodzajów rozpuszczalnika: Di-Me i MEK/TOL, z zastosowaniem czterech modyfikatorów krystalizacji. Bazując na wieloletnim doświadczeniu Instytutu w prowadzeniu rozpuszczalnikowych procesów

odparafinowania, wytypowano parametry technologiczne dla przeprowadzenia procesów, które przedstawiono w tabelicy 2.

Dla każdego z stosowanych rozpuszczalników przeprowadzono próby odparafinowania rozpuszczalnikowego bez modyfikatorów i z ich użyciem. Wyjściowy wsad destylatu próżniowego w procesie odparafinowania wynosił 300 g dla wszystkich przeprowadzonych prób. Wyniki w postaci bilansu masowego procesu odparafinowania oraz właściwości fizykochemiczne uzyskanych deparafinatów i gaczów dla rozpuszczalnika DiMe przedstawiono w tabelicy 3.

Tablica 2. Parametry technologiczne procesów odparafinowania Di-Me i MEK/TOL

| Parametry technologiczne procesów odparafinowania |       |         |
|---|-------|---------|
| Rozpuszczalnik                                    | Di-Me | MEK/TOL |
| Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]          | -15   | -29     |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do frakcji     | 8:1   | 6,65:1  |

Efektywność działania modyfikatorów krystalizacji oceniono na podstawie porównania wyników uzyskanych w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego ciężkiej frakcji bez dodatku modyfikatora z wynikami otrzymanymi w procesach odparafinowania z zastosowaniem modyfikatorów krystalizacji. Szczególną uwagę zwrócono na takie parametry procesowe jak: wydajność deparafinatu, czas sączenia oraz zaolejenie uzyskanego w procesie gaczu.

Tablica 3. Bilans masowy i właściwości deparafinatów i gaczów z procesów odparafinowania rozpuszczalnikiem Di-Me

| Modyfikator   | Brak modyfikatora | I     | II    | III   | IV    |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Bilans masowy procesów odparafinowania</b>           |                   |       |       |       |       |
| Czas sączenia [s]                                       | 10                | 35    | 21    | 12    | 19    |
| Wydajność deparafinatu [% (m/m)]                        | 59                | 72    | 69    | 78    | 78    |
| Wydajność gaczu [% (m/m)]                               | 38                | 25    | 27    | 19    | 20    |
| Straty [% (m/m)]  | 3                 | 3     | 4     | 3     | 2     |
| TGO [°C]  | 2                 | 3     | 3     | 3     | 6     |
| <b>Właściwości deparafinatu</b>                         |                   |       |       |       |       |
| Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm <sup>2</sup> /s] | 10,32             | 10,27 | 10,18 | 9,63  | 10,20 |
| Wskaźnik lepkości                                       | 108               | 111   | 111   | 116   | 113   |
| Temperatura płynięcia [°C]                              | -13               | -12   | -12   | -12   | -9    |
| Barwa   | D 8,0             | D 8,0 | D 8,0 | D 8,0 | D 8,0 |
| <b>Właściwości gaczu</b>                                |                   |       |       |       |       |
| Temperatura krzepnięcia [°C]                            | 58,0              | 59,4  | 59,0  | 61,0  | 61,6  |
| Zawartość oleju [% (m/m)]                               | 15,51             | 15,50 | 14,08 | 13,98 | 13,36 |

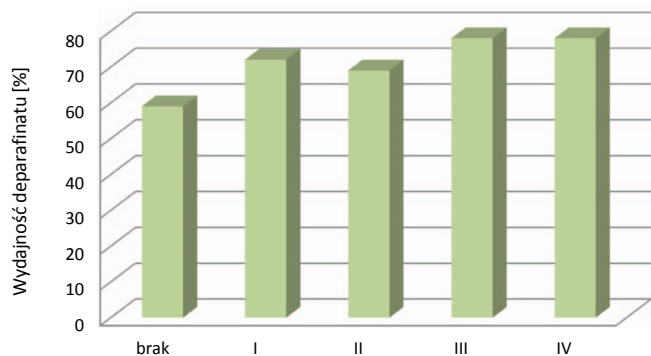
Tablica 4. Porównanie procesów odparafinowania frakcji

| Modyfikator                                | Brak  | I                                   | II                                  | III                                 | IV                                  |
|--|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Wydajność deparafinatu [% ( <i>m/m</i> )]  | 59    | <b>72</b><br>wyższa o 13            | <b>69</b><br>wyższa o 10            | <b>78</b><br>wyższa o 19            | <b>78</b><br>wyższa o 19            |
| Czas sączenia [s]                          | 10    | <b>35</b><br>wydłużenie o 25        | <b>21</b><br>wydłużenie o 11        | <b>12</b><br>wydłużenie o 2         | <b>19</b><br>wydłużenie o 9         |
| Zawartość oleju w gaczu [% ( <i>m/m</i> )] | 15,51 | <b>15,50</b><br>zmniejszenie o 0,01 | <b>14,08</b><br>zmniejszenie o 1,43 | <b>13,98</b><br>zmniejszenie o 1,53 | <b>13,36</b><br>zmniejszenie o 2,15 |

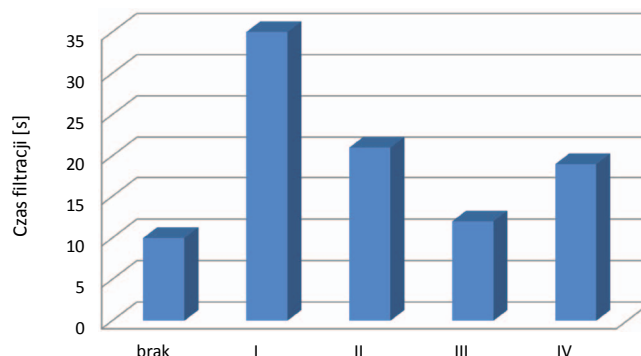
W tablicy 4 zestawiono różnice zaobserwowane w procesach odparafinowania, najlepsze wyniki w poszczególnych kategoriach zaznaczono kolorem zielonym, miejsce drugie – kolorem żółtym, trzecie – niebieskim, natomiast najgorsze wyniki – kolorem czerwonym. Na rysunkach 1–3 przedstawiono również w sposób graficzny omawiane właściwości.

Analizując wpływ badanych modyfikatorów krystalizacji na proces odparafinowania rozpuszczalnikowego Di-Me, w porównaniu z wynikami osiągniętymi dla procesu odparafinowania frakcji bez ich użycia, stwierdzono duży wpływ modyfikatorów na zwiększenie wydajności deparafinatu dla wszystkich czterech zastosowanych dodatków. Największe wydajności 78% uzyskano dla modyfikatorów III i IV. Ponadto:

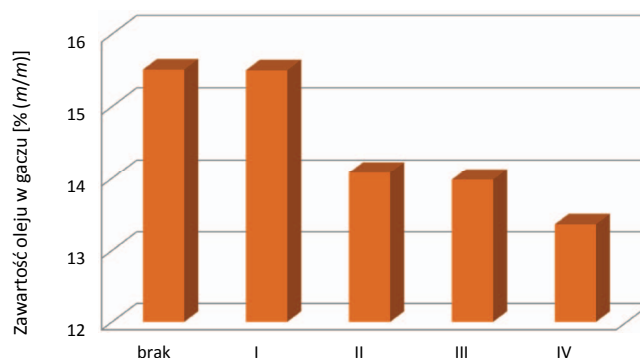
- stwierdzono, że zastosowanie modyfikatorów krystalizacji wydłużyło czas sączenia w przypadku wszystkich procesów odparafinowania rozpuszczalnikowego (dla najlepszego dodatku III – tylko o 2 sekundy),
- zaobserwowano spadek zaolejenia gaczów, najniższy poziom zaolejenia – 13,36% (*m/m*) uzyskano dla modyfikatora IV, jedynie dodatek I praktycznie nie wpłynął na poziom zaolejenia gaczu,
- stwierdzono korzystny wpływ modyfikatorów na jakość deparafinatów, wskaźnik lepkości uległ podwyższeniu z poziomu 108 do 111 – dla dodatków I i II. Najwyższy wskaźnik lepkości odnotowano dla deparafinatu wytworzonego w procesie z modyfikatorem III, który osiągnął wartość 116,



Rys. 1. Porównanie wydajności deparafinatów dla odparafinowań rozpuszczalnikiem Di-Me



Rys. 2. Porównanie czasów filtracji dla odparafinowań rozpuszczalnikiem Di-Me



Rys. 3. Porównanie zaolejenia gaczów z odparafinowań rozpuszczalnikiem Di-Me

Tablica 5. Bilans masowy i właściwości deparafinatów i gaczków z procesów odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK/TOL

| Modyfikator   | Brak modyfikatora | I     | II    | III   | IV    |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Bilans masowy procesów odparafinowania</b>           |                   |       |       |       |       |
| Czas sączenia [s]                                       | 22                | 24    | 26    | 32    | 38    |
| Wydajność deparafinatu [% (m/m)]                        | 79                | 79    | 74    | 79    | 82    |
| Wydajność gaczu [% (m/m)]                               | 18                | 18    | 24    | 18    | 15    |
| Straty [% (m/m)]  | 3                 | 3     | 2     | 3     | 3     |
| TGO [°C]  | 17                | 16    | 14    | 14    | 14    |
| <b>Właściwości deparafinatu</b>                         |                   |       |       |       |       |
| Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm <sup>2</sup> /s] | 10,10             | 9,45  | 10,40 | 9,915 | 10,11 |
| Wskaźnik lepkości                                       | 112               | 116   | 113   | 113   | 113   |
| Temperatura płynięcia [°C]                              | -12               | -13   | -15   | -15   | -15   |
| Barwa   | D 8,0             | D 8,0 | D 8,0 | D 8,0 | D 8,0 |
| <b>Właściwości gaczu</b>                                |                   |       |       |       |       |
| Temperatura krzepnięcia [°C]                            | 61                | 62    | 60    | 60    | 61    |
| Zawartość oleju [% (m/m)]                               | 11,51             | 13,79 | 15,50 | 11,97 | 13,17 |

Tablica 6. Porównanie procesów odparafinowania frakcji

| Modyfikator                       | Brak  | I                                  | II                                 | III                                | IV                                 |
|-----------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Wydajność deparafinatu [% (m/m)]  | 79    | <b>79</b><br>brak różnicy          | <b>74</b><br>niższa o 5            | <b>79</b><br>brak różnicy          | <b>82</b><br>wyższa o 3            |
| Czas sączenia [s]                 | 22    | <b>24</b><br>wydłużenie o 2        | <b>26</b><br>wydłużenie o 4        | <b>32</b><br>wydłużenie o 10       | <b>38</b><br>wydłużenie o 16       |
| Zawartość oleju w gaczu [% (m/m)] | 11,59 | <b>13,79</b><br>zwiększenie o 2,20 | <b>15,50</b><br>zwiększenie o 3,91 | <b>11,97</b><br>zwiększenie o 0,38 | <b>13,17</b><br>zwiększenie o 1,58 |

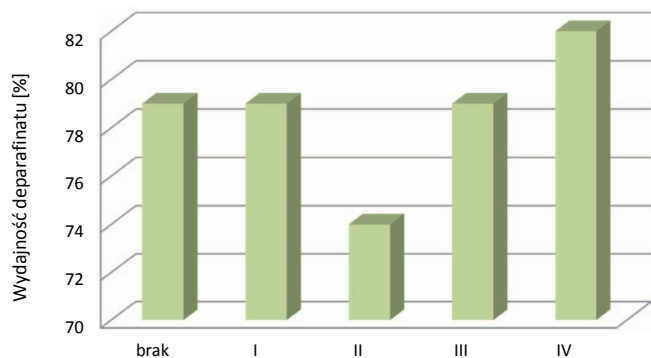
- zaobserwowano niekorzystne podwyższenie temperaturowego gradientu odparafinowania w procesach prowadzonych z zastosowaniem dodatków, zwłaszcza dodatku IV.

Analogicznie do procesów z rozpuszczalnikiem Di-Me, dla rozpuszczalnika MEK/TOL wykonano próby odparafinowania z modyfikatorami krystalizacji i bez ich użycia. Wyniki uzyskane w trakcie tych prób przedstawiono w tablicy 5.

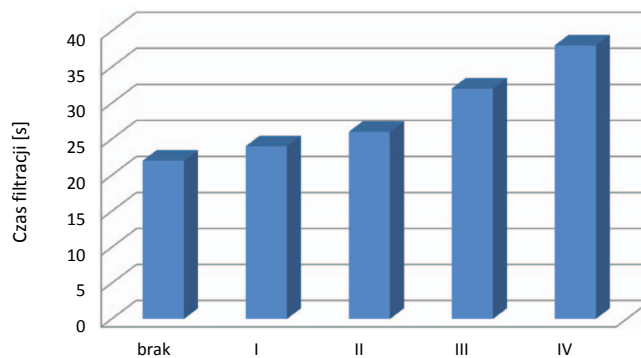
Podobnie jak w przypadku testów odparafinowania z zastosowaniem rozpuszczalnika Di-Me, efektywność działania modyfikatorów krystalizacji oceniono na podstawie porównania wyników uzyskanych w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego bez dodatku modyfikatora z wynikami otrzymanymi w procesach odparafinowania frakcji z użyciem modyfikatorów krystalizacji. Przeanalizowano takie parametry procesowe jak: wydajność deparafinatu, czas sączenia oraz zaolejenie uzyskanego w procesie gaczu parafinowego. W tablicy 6 zestawiono różnice zaobserwowane w procesach odparafinowania frakcji, wyniki oznaczono kolorami. Na rysunkach 4–6 przedstawiono również w sposób graficzny porównanie wyników wydajności deparafinatu,

czasu sączenia i zaolejenia gaczków uzyskanych z procesów odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK/TOL.

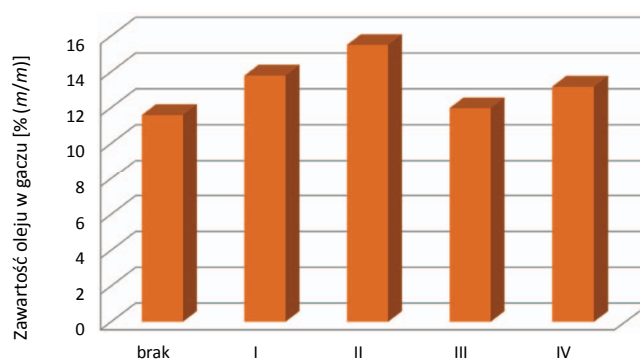
Analizując wpływ badanych modyfikatorów krystalizacji na proces odparafinowania rozpuszczalnikowego, w porównaniu z wynikami osiągniętymi dla procesu odparafinowania frakcji bez ich użycia, stwierdzono brak wpływu modyfikatorów na wydajność deparafinatu w przypadku dodatków I i III, gdzie wydajność deparafinatu była taka sama dla próby bez modyfikatorów i wyniosła 79%. Dodatek II obniżył wartość wydajności deparafinatu do 74%, natomiast modyfikator IV spowodował podniesienie wydajności o 3% w stosunku do próby odniesienia. Zastosowanie modyfikatorów krystalizacji wydłużyło czas sączenia w przypadku wszystkich procesów odparafinowania rozpuszczalnikowego. Wydłużenie czasu filtracji dla najlepszego dodatku II wyniosło tylko 2 sekundy, a dla modyfikatora IV czas sączenia osiągnął 38 sekund i był dłuższy o 16 sekund w porównaniu z próbą odniesienia. Zaobserwowano wzrost zaolejenia gaczków, najniższy poziom zaolejenia – 11,97% (m/m) uzyskano dla dodatku III. Najgorszy wpływ na zaolejenie gaczków miał modyfikator krystalizacji oznaczony cyfrą II,



Rys. 4. Porównanie wydajności deparafinatów dla odparafinowań rozpuszczalnikiem MEK/TOL



Rys. 5. Porównanie czasów filtracji dla odparafinowań rozpuszczalnikiem MEK/TOL



Rys. 6. Porównanie zaolejenia gaczu z odparafinowań rozpuszczalnikiem MEK/TOL

zwiększając zawartość oleju w gaczu do 15,50%. Wskaźnik lepkości uległ niewielkiemu podwyższeniu, z poziomu 112 do 113 dla modyfikatorów III, IV i dla dodatku II. Najwyższy wskaźnik lepkości odnotowano dla deparafinatu wytworzonego w procesie z modyfikatorem I, dla którego osiągnął on wartość 116. Zaobserwowano również korzystny wpływ

na obniżenie temperaturowego gradientu odparafinowania w procesach prowadzonych z zastosowaniem dodatków. Najmniejszy wpływ na ten parametr wykazał dodatek I, obniżając temperaturowy gradient odparafinowania tylko o jeden stopień, reszta modyfikatorów spowodowała obniżenie gradientu o trzy stopnie.

## Podsumowanie

Analizując kompleksowo wyniki uzyskane podczas laboratoryjnych procesów odparafinowania z zastosowaniem dwóch rodzajów rozpuszczalnika, przeprowadzonych z modyfikatorami krystalizacji i bez ich użycia, można stwierdzić o wiele korzystniejsze działanie modyfikatorów w procesach z rozpuszczalnikiem Di-Me.

Badane dodatki używane są w procesach rozpuszczalnikowego odparafinowania rafinatów otrzymanych z ciężkich frakcji z destylacji ropy naftowej. Nietypowy skład węglowodorowy badanej frakcji, z niewielką ilością węglowodo-

rów n-parafinowych, stwarza duże trudności w prowadzeniu procesów odparafinowania i wymaga stosowania zdecydowanie większych rozcieńczeń rozpuszczalnika niż w przypadku procesów odparafinowania typowego surowca. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie dodatków polimetakrylanów alkilowych daje pozytywne działanie tylko w przypadku używania w procesie odparafinowania rozpuszczalników chlorowcopochodnych, natomiast nie przynosi pożądanych efektów dla mieszaniny rozpuszczalników metyloetyloketonu i toluenu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 5, s. 339–346, DOI: 10.18668/NG.2016.05.05

Artykuł nadesłano do Redakcji 9.11.2015 r. Zatwierdzono do druku 26.01.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad procesem rozpuszczalnikowego odparafinowania destylatów uzyskanych z pozostałości z hydrokrakingu* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0020/TO/15/1, nr archiwalny: DK-4100-20/15.

**Literatura**

- [1] Exxon Mobil Research and Engineering. *Propan dewaxing. Solvent dewaxing technology*; [http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/sellsheet\\_propanedewaxing.pdf](http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/sellsheet_propanedewaxing.pdf) (dostęp: wrzesień 2015).
- [2] Freund M. et al.: *Paraffin Products: properties, technologies, applications*. Akademiai Kiado. Budapest 1982, s. 125–169.
- [3] Gudelis D. A. et al.: *New Route to Better Wax*. Hydrocarbon Processing 1973, vol. 52, nr 9, s. 141–146.
- [4] Press releases: *Evonik Announces Two New Appointments*; [http://corporate.evonik.com/en/media/press\\_releases/pages/news-details.aspx?newsid=45312](http://corporate.evonik.com/en/media/press_releases/pages/news-details.aspx?newsid=45312) (dostęp: wrzesień 2015).
- [5] Ptak S.: *Klasyfikacja jakościowa i charakterystyka przemysłowych środków smarowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 7, s. 454–461.
- [6] Sequeira A.: *Lubricant base oil and wax processing*. Marcel Dekker. New York–Basel–Hong Kong 1994, s. 153–192.
- [7] Sequeira A.: *Lubricating Oil Manufacturing Processes*. Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, New York 1992, s. 634–664.
- [8] Sequeira A.: *Lubrication Base Oil Processing*. Lubrication, 75 (1), Texaco Inc, White Plains, New York 1989, s. 5–16.
- [9] Syrek H., Dettloff R., Bednarski A.: *Kryteria doboru rozpuszczalników do procesów odparafinowania olejów i odolejania gaczy parafinowych w przemyśle rafineryjnym*. Biuletyn ITN 1995, nr 3, s. 11–22.
- [10] Syrek H.: *Parafiny i woski – tradycja badawcza, rozwój technologii i wdrożenia*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 50–57.
- [11] Taylor R. J., McCormack A. J.: *Study of Solvent and Catalytic Lube Oil Dewaxing by Analysis of Feedstocks and Products*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1992, vol. 31, nr 7, s. 1731–1738.
- [12] Tsay A.: *Discusses the critical role of dewaxing AIDS in refinery operations*; <http://oil-additives.evonik.com/product/oil-additives/Documents/Dewaxing-aids-EN.pdf> (dostęp: wrzesień 2015).
- [13] White L. S., Nitsch A. R.: *Solvent recovery from lube oil filtrates with polyimide membrane*. Journal of Membrane Science 2000, vol. 179, s. 267–274.

**Patenty**

- [14] Patent US 3318800 *Double dewaxing process* (Texaco Development Co), 5.09.1967.
- [15] Patent US 4145275 *Dilchill Dewaxing using wash filtrate solvent dilution* (Exxon Research and Engineering Co.), 20.03.1979.
- [16] Patent US 4375403 *Solvent dewaxing* (Texaco Inc.), 1.03.1983; <http://ip.com/patent/US4375403> (dostęp: wrzesień 2015).
- [17] Patent US 4541917 *Modified deoiling-dewaxing process* (Exxon Research and Engineering Co.) 17.09.1985.
- [18] Patent US 4541972 *Preparation of cellulose acetate membrane and its use for polar solvent – oil separation* (Exxon Research and Engineering Co.), 17.09.1985.
- [19] Patent US 5093002 *Membrane process for treating a mixture containing dewaxed oil and dewaxing solvent* (Texaco Inc.), 3.03.1992.



Mgr inż. Artur ANTOSZ  
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [artur.antosz@inig.pl](mailto:artur.antosz@inig.pl)



Mgr inż. Stefan PTAK  
 Główny specjalista inżynierjno-techniczny; kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
 E-mail: [stefan.ptak@inig.pl](mailto:stefan.ptak@inig.pl)