

Artur Antosz, Stefan Ptak

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badanie procesu rozpuszczalnikowego odolejania gaczów parafinowych

We wstępnej części artykułu przedstawiono procesy przemysłowe, w wyniku których otrzymywane są parafiny. Główny nacisk położono na procesy odolejania gaczów parafinowych metodami rozpuszczalnikowymi. W części doświadczalnej zaprezentowano wyniki badań nad odolejaniem gaczów parafinowych o różnym poziomie zawartości oleju. Dokonano porównania oraz analizy wybranych właściwości otrzymanych produktów.

Słowa kluczowe: odolejanie, parafina.

### Examination of the solvent de-oiling process of slack waxes

The first part of the article describes industrial processes that result in obtaining paraffin. The main emphasis was put on the de-oiling processes of slack waxes. The experimental section presents the results of research on de-oiling of slack waxes with different levels of oil content. Comparison and analysis of selected properties of the obtained products were performed.

Key words: de-oiling, paraffin.

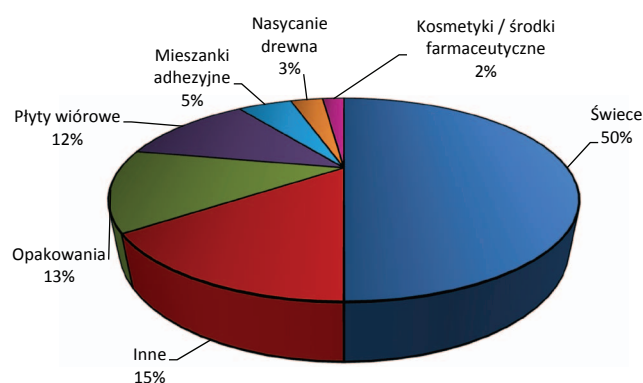
### Wstęp

Docelowymi produktami procesu odparafinowania w klasycznej przeróbce bloku olejowego są deparafinaty, tj. frakcje olejowe pozbawione wysokokrzepnących węglowodorów parafinowych, które po obróbce finalnej (hydrorafinacji) stają się olejami bazowymi. Produktami ubocznymi odparafinowania olejów bazowych są gacze parafinowe, które poddaje się dalszej przeróbce na bloku olejowym w kierunku uzyskania pełnowartościowych parafin twardych.

Dominującym zastosowaniem wosków naftowych jest produkcja świec i zniczy. Innymi ważnymi obszarami wykorzystania wosków są przemysł papierniczy i produkcja kartonów na opakowania – woski znalazły w nich zastosowanie jako impregnaty oraz środki do nabłyszczania papieru i gotowych opakowań. Emulsje woskowe wytwarzane na bazie parafin stosuje się do produkcji płyt meblowych, farb i lakierów oraz w przemyśle tekstylnym i budownictwie [17].

Dalsze kierunki przemysłowych zastosowań wosków naftowych to: produkcja preparatów chemicznych i detergentów, laminowanie folii, wytwarzanie zapalek, produkcja kredek, produkcja środków smarowych i środków ochronnych, produkcja wosków odlewniczych oraz antyzbrylaczy do nawo-

zów sztucznych. Światowa struktura zużycia wosków naftowych została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Światowa struktura zużycia wosków naftowych [17]

Asortyment głęboko rafinowanych parafin i mikrowosków o wysokiej czystości chemicznej, spełniających limity zawartości wielopierścieniowych związków aromatycznych, znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach działalności gospodarczej, takich jak:

- impregnowanie, powlekanie i czasowe sklejanie papierów

- oraz kartonów służących jako opakowania środków żywności;
- laminowanie folii stosowanych przez przemysł spożywczy,
- powlekanie serów dojrzewających, owoców i warzyw,
- odpierzanie drobiu,
- wyrób kosmetyków,
- wytwarzanie leków i specyfików medycznych (woski dentystyczne, woski do depilacji).

### Otrzymywanie wosków naftowych

Gacze parafinowe stanowią mieszaninę głównie węglowodorów n-parafinowych i izoparafinowych z ciekłymi składnikami olejowymi, o stałym stanie skupienia w temperaturze pokojowej. Najistotniejszymi właściwościami fizykochemicznymi tych produktów są zawartość oleju i temperatura krzepnięcia. Stosując to kryterium, gacze można podzielić na trzy grupy [5]:

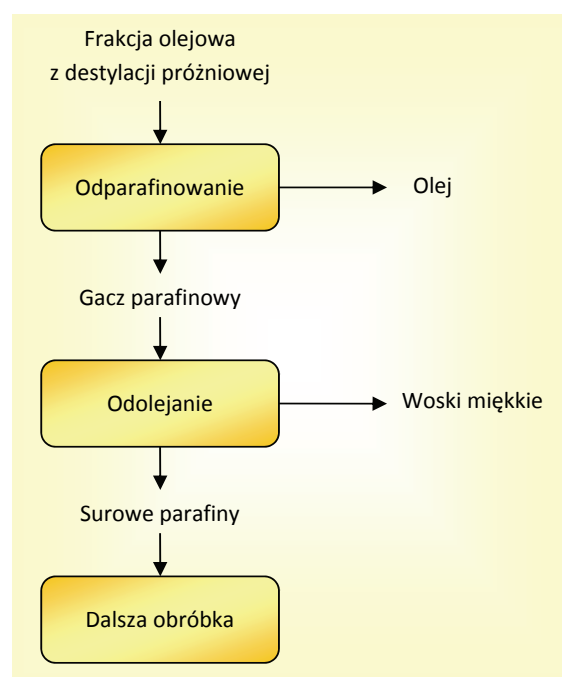
- gacze parafinowe lekkie, uzyskiwane w procesach wytwarzania olejów o klasach lepkości SN 100, SN 150, SN 200, SAE 5, SAE 10, zawierające na ogół 4÷12% (*m/m*) oleju i o temperaturach krzepnięcia w zakresie 42÷58°C,
- gacze parafinowe ciężkie, uzyskiwane w procesach wytwarzania olejów o klasach lepkości powyżej SN 200, zawierające na ogół do 15% (*m/m*) oleju i o temperaturach krzepnięcia w zakresie 58÷65°C,
- gacze pozostałościowe, uzyskiwane w procesach wytwarzania olejów typu brightstock (BS), zawierające na ogół do 15% (*m/m*) oleju i o temperaturach krzepnięcia powyżej 65°C.

Gacz parafinowy poddawany jest dalszej obróbce, w której można wyodrębnić trzy zasadnicze etapy [16]:

- 1) proces odolejania – polegający na usunięciu nadmiaru oleju do zawartości najczęściej 0,3÷1,0% (*m/m*) w produktach docelowych – w surowych parafinach lub mikrowoskach;
- 2) rafinacja surowych parafin i mikrowosków – polegająca na maksymalnym usunięciu z ich składu związków polarnych zawierających heteroatomy (S, N, O) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Celem tego etapu jest zwiększenie czystości chemicznej, polepszenie barwy i zapachu;

- 3) odwanianie rafinowanych parafin i mikrowosków – polegające na usunięciu lekkich węglowodorów zawierających w swym składzie heteroatomy (głównie S, N), dzięki czemu uzyskuje się produkty bezwonne.

Proces wytwarzania wosków naftowych z frakcji olejowej próżniowej z ropy naftowej przedstawiono na rysunku 2, a w tabelicy 1 podano właściwości fizykochemiczne gaczów.



Rys. 2. Schemat wytwarzania wosków naftowych [5]

Tablica 1. Charakterystyka przykładowych gaczów produkowanych w Polsce

Rodzaj gaczu	Zawartość oleju [% ( <i>m/m</i> )]	Temperatura krzepnięcia [°C]	Temperatura zapłonu [°C]	Lepkość kinematyczna w 100°C [mm <sup>2</sup> /s]
Gacz parafinowy lekki po SN 100	≤ 2,5	45÷54	≥ 200	2,5÷3,4
Gacz parafinowy lekki po SN 150 i SN 200	≤ 3,0	50÷62	≥ 200	3,4÷5,2
Gacz parafinowy ciężki po SN 400	≤ 6,0	54÷62	≥ 200	5,2÷6,2
Gacz parafinowy ciężki po SN 650	≤ 8,0	≥ 58	≥ 200	6,2÷8,2

### Stosowane w technice światowej procesy rozpuszczalnikowego odolejania gaczów parafinowych

Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów i odolejania gaczów parafinowych oparty jest na różnicach w rozpuszczalności stałych i ciekłych węglowodorów zawartych we frakcjach olejowych lub gaczach parafinowych w niektó-

rych selektywnie działających rozpuszczalnikach organicznych, w niskich temperaturach.

W technice światowej najczęściej rozpowszechnione są zintegrowane procesy odparafinowania rozpuszczalnikowego

z odolejeniem gaczów parafinowych. Zintegrowanie procesu odparafinowania olejów z procesem odolejania uzyskanych gaczów polega na dokonaniu rozdziału tych gaczów na parafiny twarde oraz parafiny miękkie (względnie mikrowoski twarde i mikrowoski miękkie w przypadku przeróbki oleju ciężkiego typu BS) metodą roztwarzania placka gaczu ciepłym rozpuszczalnikiem i powtórna filtracją uzyskanej zawiesiny na filtrach II stopnia. Zintegrowane procesy odparafinowania i odolejania gaczów parafinowych to [9, 15]:

- proces rozpuszczalnikowego odparafinowania MEK-TOL w wersji umożliwiającej zintegrowanie z procesem odolejania powstałego gaczu naftowego – firmy Texaco Development Co.,
- zintegrowany proces rozpuszczalnikowego odparafinowania i odolejania Di-Me (dichloroetan z dichlorometanem), firmy Edeleanu GmbH,
- zintegrowany proces rozpuszczalnikowego odparafinowania i odolejania Dilchill (metyloizobutyloketon w mieszaninie z metyloetyloketonem, MIBK/MEK), firmy Exxon Research & Engineering Co.

#### **Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania MEK-TOL firmy Texaco Development Co. [10, 11, 12, 19]**

W procesie tym otrzymywane są odolejone woski parafinowe (parafiny i mikrowoski) zawierające poniżej 1% (*m/m*) oleju, względnie wykazujące wymaganą penetrację, jeżeli w procesie zintegrowanym zostanie zastosowany dodatkowy stopień ciągłej filtracji gaczów parafinowych.

Technologia procesu polega na odolejeniu gaczu kompozycją rozpuszczalników o składzie: 60% (*m/m*) metyloetyloketonu i 40% (*m/m*) toluenu na drodze przetłaczania wsadu przez blok oziębiania z równoczesnym doprowadzaniem świeżego rozpuszczalnika w temperaturze odpowiadającej temperaturze oziębianej mieszaniny.

Sumaryczne rozcieńczenie, czyli stosunek rozpuszczalnika do wsadu, dla procesu odolejania wynosi od 2:1 do 2,5:1.

Blok oziębiania składa się najczęściej z kilku skrobakowych krystalizatorów wymiennikowych chłodzonych uzyskanym filtratem oraz kilku krystalizatorów oziębianych propylenem lub amoniakiem (w starszych instalacjach).

W procesie zintegrowanym filtracja prowadzona jest dwustopniowo. Placek gaczu parafinowego tworzący się w I stopniu filtracji zawiera przeważającą część odparafinowanego oleju. Gacz ten po przemyciu zimnym rozpuszczalnikiem roztwarza się w ciepłym rozpuszczalniku (*repulping*). Utworzona zawiesina wosków parafinowych w roztworze rozpuszczalnika i oleju jest odfiltrowywana i przemywana na filtrach II stopnia.

Filtrat z filtrów I stopnia kierowany jest do sekcji regeneracji, gdzie w rezultacie uzyskuje się odparafinowany olej i rozpuszczalnik, kierowany z powrotem do procesu.

Filtrat z II stopnia filtracji, zawierający tylko niewielkie ilości odparafinowanego oleju, znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik świeżego wsadu olejowego.

W wyniku regeneracji placka z filtrów II stopnia uzyskuje się surową parafinę lub surowy mikrowosk oraz odzyskuje się rozpuszczalnik, który wraca do procesu.

W stosunku do pierwotnej wersji proces Texaco Development został ulepszony we wczesnych latach 80. XX w. poprzez wprowadzenie kilku zmian technologicznych i technicznych, polegających na zmniejszeniu zużycia energii przypadającej na jednostkę wsadu oraz zwiększeniu wydajności istniejących instalacji, bez ponoszenia znacznych nakładów inwestycyjnych w sekcji filtracji, bloków oziębiania i regeneracji. Rezultatem tych innowacji było zwiększenie wydajności istniejących instalacji o 30÷50%, względnie równoważne zmniejszenie zużycia energii, przy utrzymaniu dotychczasowej ich przepustowości.

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 – propylen w miejsce wykorzystywanego dotąd amoniaku. Natomiast w sekcji regeneracji wprowadzono trzystopniowy odzysk rozpuszczalnika, poprzez odparowanie, stripping parą wodną i osuszanie, jak również znacznie usprawniono hydraulikę kolumn poprzez zastosowanie wypełnienia strukturalnego, np. segmentów Mellapak [3].

Kolejną modyfikacją w procesie odparafinowania MEK-TOL było wprowadzenie procesu odzysku suchego rozpuszczalnika – poprzez zastosowanie gazu inertnego, tj. azotu, w miejsce pary strippingowej. W rezultacie uzyskano szereg korzyści, polegających na zmniejszeniu zużycia rozpuszczalnika, wzroście wydajności deparafinatu, zmniejszeniu zapotrzebowania na energię oraz ograniczeniu kosztów ruchomych w sekcji regeneracji.

#### **Zintegrowany proces rozpuszczalnikowego odparafinowania i odolejania Di-Me firmy Edeleanu GmbH [3, 13]**

Produktami procesu są odolejone woski parafinowe zawierające poniżej 0,5% (*m/m*) oleju (parafiny) lub poniżej 1% (*m/m*) oleju (mikrowoski), uzyskiwane z dwustopniowej operacji odparafinowania i odolejania.

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

Proces odolejania uzyskanych gaczów parafinowych odbywa się metodą rozdzielania parafiny twardej (względnie

mikrowosków) od parafin miękkich metodą roztwarzania (*repulping*) płacka gaczu ciepłym rozpuszczalnikiem i powtórnej filtracji uzyskanej zawiesiny na filtrach II stopnia.

Podstawą efektywności metody są wyjątkowo korzystne właściwości selektywne zastosowanej mieszaniny rozpuszczalników, odpowiednio dobrane, zwiększone rozcieńczenie wsadu i bardzo efektywne przemywanie tkaniny filtracyjnej z zastosowaniem techniki *back wash*, tj. ciągłego mycia cieplejszym o około 5°C rozpuszczalnikiem.

Sumaryczne rozcieńczenie wsadu rozpuszczalnikiem dla I i II stopnia wynosi od 4:1 (dla SAE 10) do 7:1 (dla brightstocków), w tym dla procesu odolejania 1:1.

### **Zintegrowany proces odparafinowania olejów i odolejania gaczów – Dilchill firmy Exxon Research and Engineering Co. [1, 20, 21]**

Otrzymywane są woski parafinowe o zawartości oleju poniżej 0,5% (*m/m*) lub poniżej 1% (*m/m*) (mikrowoski) przy zastosowaniu dodatkowego stopnia filtracji.

W procesie wykorzystuje się oryginalną metodę krystalizacji węglowodorów stałych, polegającą na bezpośrednim wtryskiwaniu zimnego rozpuszczalnika do gorącego wsadu, w środowisku intensywnego mieszania, w wielosekcyjnym (zwykle używane są 24 sekcje) krystalizatorze Dilchill (tzw. chłodnice szokowe). Struktura powstających kryształów parafiny umożli-

wia stosowanie dużych szybkości filtracji i uzyskanie dobrej wydajności deparafinatu. Zawiesina 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 podczas jego bezpośredniego dostrzyku.

Odzysk rozpuszczalnika z filtratu i roztworu gaczu lub parafiny (mikrowosku) zachodzi w sekcji wielostopniowej regeneracji, poprzez odparowanie i stripping parą wodną oraz dodatkowe całkowite osuszanie rozpuszczalnika.

W zmodernizowanych rozwiązaniach [18] regeneracja rozpuszczalnika z filtratu odbywa się na półprzepuszczalnych membranach wykonanych z tworzyw sztucznych, przystosowanych do separacji oleju od rozpuszczalników polarnych. Najczęściej wykorzystywane są membrany poliwęglanowe, poliimidowe uporządkowane sieciowo, elastomerowe (silikonowe), polisulfonowe oraz przegrody z octanu celulozy [22, 23]. Zastosowanie membran pozwala na ograniczenie przepustowości sekcji regeneracji rozpuszczalnika i zmniejszenie ogólnego zużycia mediów energetycznych oraz kosztów ruchomych.

Stosunek rozpuszczalnika do surowca wynosi: dla odparafinowania od 2,5:1 do 6:1, dla odolejania od 1:1 do 2,5:1.

### **Inne metody odolejania gaczów parafinowych**

Proces pocenia, tj. krystalizacji frakcjonowanej, polega na usuwaniu z tafli stałego gaczu składników o niższych temperaturach krzepnięcia poprzez stopniowe, powolne podnoszenie temperatury gaczu o kilka stopni poniżej jego temperatury topnienia. W tych warunkach z objętości gaczu wydzielają się składniki o niższej topliwości, tj. głównie izo- i cykloparafiny.

Proces prowadzi się w komorach potnych, wyposażonych w perforowane tace poziome (tace starego typu) lub elementy pionowe (nowoczesne, ekonomiczne komory Sulzera). Proces pocenia trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin i przebiega do momentu, gdy zawartość oleju w wypacanym gaczu osiągnie pożądany poziom, zwykle poniżej 1% (*m/m*). Proces ten może mieć zastosowanie wyłącznie do gaczów parafinowych lekkich, o prawidłowej makrokrystalicznej strukturze [6].

Efektywne odolejanie metodą krystalizacji statycznej (pocenia) zostało opracowane i wdrożone do zastosowań przemysłowych wspólnie przez firmy Sulzer-Chemtech i Sasol Wax. Zasada działania jest identyczna jak w przypadku pocenia gaczów w poziomych komorach potnych. Jednak nowoczesne rozwiązanie konstrukcyjne komór (krystalizatorów) Sulzer-Chemtech, polegające na prowadzeniu procesu krystalizacji na upakowanych w pakiety pionowych elemen-

tach (płytkach) o dużej powierzchni wymiany masy, pozwala na uzyskanie wyższych wydajności produktu przy jednoczesnym zmniejszeniu nakładu energii [4].

W procesie odolejania w krystalizatorach Sulzer-Chemtech uzyskiwana jest parafina twarda o zaolejeniu na poziomie 0,5% (*m/m*), z bardzo dobrą wydajnością. Proces krystalizacji przebiega znacznie szybciej niż z użyciem komór konwencjonalnych i jest bardziej elastyczny w stosunku do rodzaju przerabianego surowca, umożliwia bowiem odolejenie gaczów o zawartości do 15% (*m/m*) oleju [4].

Proces odolejania rozpyłowego polega na rozpylaniu stopionego gaczu w głowicy wieży granulacyjnej w postaci drobnych kropelek, które spadając w przeciwnym kierunku do zimnego powietrza, zestalają się (krystalizują) i gromadzą się w leju wieży. Na powierzchni wytworzonych drobin gaczu gromadzi się olej (główna jego część, zawarta w drobinie). Olej ten w dalszej fazie procesu zostaje wypłukany z drobin za pomocą zimnego rozpuszczalnika selektywnego, w układzie kilku mieszalników i odstojników. Odolejone drobin parafiny oddziela się od rozpuszczalnika w wirówkach. Proces odolejania rozpyłowego dla gaczów parafinowych lekkich o zawartości do 15% (*m/m*) oleju opracowała firma Edeleanu GmbH [8].

## Procesy rafinacji surowych parafin

W przemyśle stosowane są dwie różne metody rafinacji parafin:

- rafinacja adsorpcyjna z użyciem ziem bielących,
- rafinacja wodorem w obecności katalizatora.

### Rafinacja adsorpcyjna

W procesie rafinacji adsorpcyjnej wykorzystuje się właściwości odpowiednio dobranych i spreparowanych adsorbentów, które w kontakcie z ciekłą parafiną wykazują zdolność selektywnego gromadzenia na swojej powierzchni znajdujących się w niej niewielkich ilości niepożądanych składników polarnych, takich jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, heterozwiązki aromatyczne, żywicę itp. [2, 17].

Jako adsorbenty stosuje się ziemie bielące typu uwodnione glinokrzemiany (np. ziemia Fullera) lub bentonity, których głównym składnikiem krystalicznym jest montmorylonit. Dla uzyskania większej zdolności adsorpcyjnej bentonity aktywuje się kwasem solnym lub siarkowym. Najczęściej stosowanym w przemyśle krajowym adsorbentem jest ziemia Jeltar 100 lub Jeltar 300, względnie Fluka lub Tonsil Standard (produkcji Süd-Chemie AG) [1].

Proces rafinacji adsorpcyjnej można prowadzić metodą kontaktową, polegającą na intensywnym mieszaniu stopionej parafiny z adsorbentem (w ilości od 2,5 kg do 50 kg na tonę parafiny) w temperaturach od 100°C do 150°C przez okres od 30 do 120 minut w mieszalnikach z dnem stożkowym, wyposażonych w koncentrycznie rozmieszczone mieszadła planetarne lub centrycznie umieszczone mieszadła turbinowe. Zrafinowaną parafinę oddziela się od zużytego adsorbentu na prasach lub w filtrach ciśnieniowych samowyladowczych, np. typu Niagara holenderskiej firmy Amafilter [3].

Rafinacji adsorpcyjnej można poddać również gacze parafinowe – w celu uzyskania odpowiedniej jakości komponentów do produkcji mas i kompozycji zniczowych. W tym przypadku stosuje się ostrzejsze parametry procesu i większe ilości adsorbentu. Rafinację gaczu powinno prowadzić się w odrębnym ciągu procesowym niż rafinację parafin [2].

Innym sposobem rafinacji adsorpcyjnej jest metoda perkolacyjna, polegająca na przepuszczeniu stopionej parafiny przez stacjonarne złożo adsorbentu, tj. przez kilka połączonych ze sobą szeregowo komór wypełnionych adsorbentem. Proces można prowadzić w sposób ciągły na tej zasadzie, że część komór pracuje, a w pozostałych prowadzi się regenerację zużytego adsorbentu przez wymywanie zaadsorbowanych zanieczyszczeń rozpuszczalnikiem oraz stripping przegrzaną parą wodną i gorącym powietrzem. Proces ten może być stosowany w dużych wytwórniach parafin [5].

### Hydrorafinacja

W technice światowej do produkcji parafin i mikrowosków o wysokiej czystości chemicznej wykorzystywane są powszechnie procesy rafinacji wodorem w obecności katalizatora. Umożliwiają one uzyskanie produktów o jakości zgodnej z wymaganymi limitami czystości chemicznej pod względem zawartości wielopierścieniowych związków aromatycznych (WZA) oraz pod względem bardzo niskiej zawartości siarki, rzędu kilku ppm (mg/kg) [20].

Celem procesu rafinacji jest:

- rozkład oraz usunięcie związków zawierających siarkę i azot – w celu otrzymania produktów o zadowalającym zapachu, barwie i stabilności barwy,
- uwodornienie wielopierścieniowych związków aromatycznych – dla uzyskania atestu czystości chemicznej produktów,
- zminimalizowanie reakcji izomeryzacji i krakingu, które mogłyby pogorszyć właściwości rafinowanych wosków.

Dla osiągnięcia powyższych celów, po przetestowaniu wielu aktywnych komponentów, za najlepszy uznano katalizator niklowo-molibdenowy (Ni-Mo) na nośniku tlenku glinu, z dodatkiem specjalnego promotora [17].

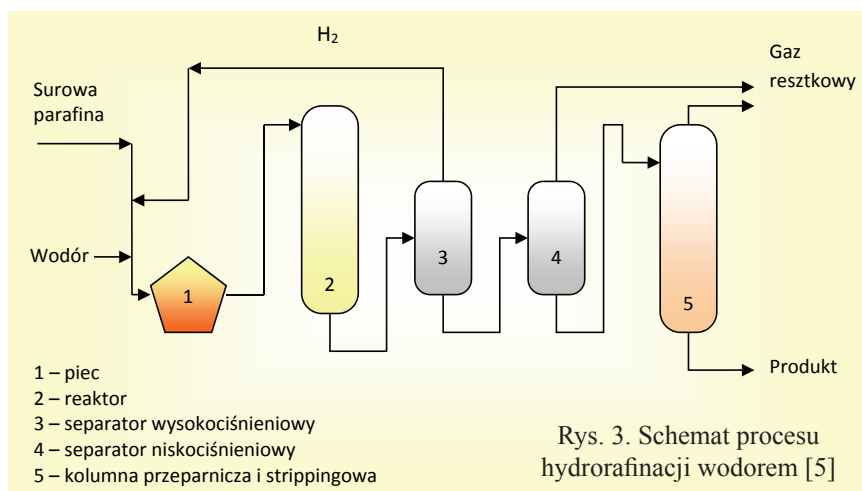
Parametry procesu wahają się w zależności od jakości rafinowanej surowej parafiny następująco:

- temperatura: 250÷300°C,
- ciśnienie: 5÷10 MPa (50÷100 atm),
- stosunek wodoru do surowca: 100÷300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
- zużycie wodoru: około 15 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> surowca.

Surowiec ogrzany w wymienniku ciepła (podawany w przeciwnym kierunku do gotowego produktu) po zmieszaniu z cyrkulującym wodorem i dostrzykiem świeżego wodoru kierowany jest poprzez piec do reaktora ze stacjonarnym złożem katalizatora. Mieszanina reakcyjna poprzez wymiennik ciepła kierowana jest do wysokociśnieniowego separatora wodoru; oddzielony wodór po sprężeniu do odpowiedniego ciśnienia w kompresorze zawracany jest do procesu. Mieszanina reakcyjna przesyłana jest dalej, do separatora niskociśnieniowego, gdzie następuje oddzielenie zanieczyszczonego wodoru od zrafinowanej parafiny. Zanieczyszczony gaz kierowany jest na pochodnię lub do mycia aminowego i ewentualnego odzysku siarki (instalacja Clausa) [5].

Zrafinowana parafina trafia na instalację odwaniania (kolumna przeparnicza) i suszenia (stripping azotem).

Do najbardziej rozpowszechnionych w technice światowej rozwiązań procesu hydrorafinacji parafin i mikrowosków należą proces Exxon Hydrofinishing (firmy Exxon Mobil) oraz proces BASF.



### Proces odwaniania parafin

Odwanianiu poddaje się parafiny rafinowane. Proces polega na usunięciu z parafin lekkich związków o nieprzyjemnym zapachu. Proces prowadzony jest metodą preparowania produktu parą wodną średniociśnieniową w kolumnach próżniowych z wypełnieniem [11, 14].

Podgrzaną do 110÷120°C parafinę kieruje się na szczyt kolumny przeparnicznej wypełnionej pierścieniami Raschiga lub innym wypełnieniem. W kolumnie wytwarzane jest podciśnienie, najczęściej za pomocą smoczków parowych, współpracujących z pompą próżniową i zespołem kondensatorów

bezwodnych. W przeciwnym kierunku do parafiny, od dołu kolumny podaje się parę odpędzającą. Odwaniona parafina zbiera się w dolnej części kolumny, skąd poprzez chłodnicę transportowana jest do zbiornika gotowej parafiny. Para wychodząca z górnej części kolumny przesyłana jest do cyklonu i separatora dla oddzielenia drobiny porwanej parafiny. Oddzielona parafina kierowana jest okresowo do zbiornika barometrycznego, a po wyrównaniu ciśnienia – do zbiornika magazynowego. Para skrapla się w skraplaczu bezwodnym i spływa do łapaczki ścieków [7, 10].

### Stanowisko laboratoryjne i przebieg próby

Proces rozpuszczalnikowego odolejania gaczu, podobnie jak proces odparafinowania, składa się z trzech podstawowych operacji:

- krystalizacji węglowodorów stałych w mieszaninie surowca i rozpuszczalnika,
- odfiltrowania wytrąconych węglowodorów stałych wraz z zaokludowanym rozpuszczalnikiem od roztworu filtratu,
- regeneracji rozpuszczalnika z roztworu filtratu i z placka węglowodorów stałych.

Krystalizację węglowodorów stałych prowadzi się metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny gaczu z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony jest w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona jest nuczka filtracyjna.

Proces krystalizacji prowadzono metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji odpowiednio oziębionego rozpuszczalnika we właściwych momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosuje się ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła; szybkość mieszania jest dostosowywana automatycznie.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji następuje odfiltrowanie wydzielonych węglowodorów stałych od roztworu oleju w nuczce filtracyjnej. Roztwór oleju (odcieku, parafiny miękkiej) gromadzony był w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe (parafinę twardą) przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika, gromadząc popłuczki w osobnym odbieralniku.

Zebrane z nuczki węglowodory stałe, a także odcieki oraz popłuczki poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika.

### Charakterystyka surowca do badań

Surowcami do badań procesów rozpuszczalnikowego odolejania gaczków parafinowych za pomocą mieszaniny rozpusz-

czalników MEK-TOL były średnie i ciężkie gacze parafinowe, pochodzące z klasycznego bloku olejowego.

Tablica 2. Charakterystyka gaczków parafinowych

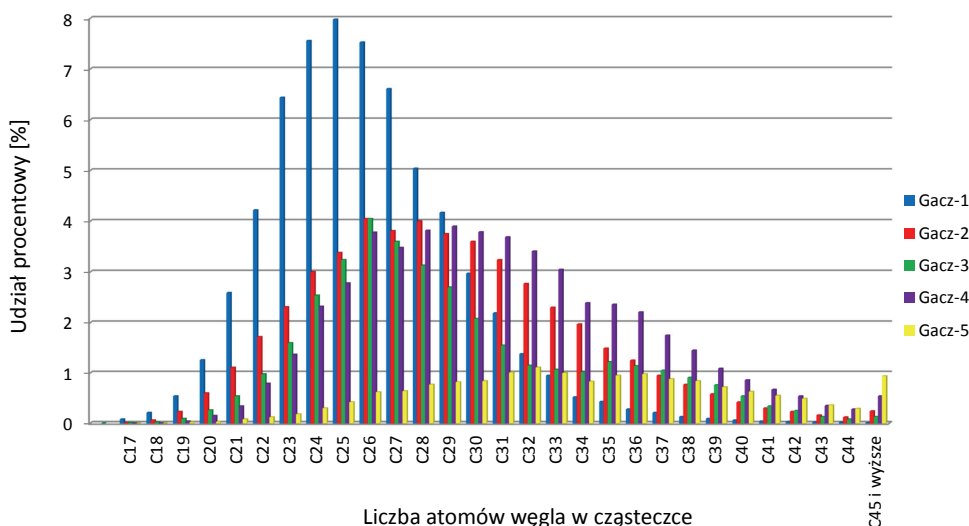
Opis próbki	Gacz lekki	Gacze średnie			Gacz ciężki
Nr ewidencyjny	Gacz-1	Gacz-2	Gacz-3	Gacz-4	Gacz-5
Właściwości					
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	3,51	4,78	5,62	5,70	8,41
Zawartość oleju [% (m/m)]	10,06	7,13	19,44	9,81	13,02
Temp. krzepnięcia [°C]	52,0	56,5	56,0	57,2	62,1
Penetracja w temperaturze 25°C [0,1 mm]	–	–	–	60	77

W tablicy 2 przedstawiono właściwości gaczków parafinowych, a na rysunku 4 – zawartość n-parafin w badanych próbkach gaczków.

Próbki badanych gaczków charakteryzowały się zróżnicowanymi lepkościami kinematycznymi w temperaturze 100°C – od 3,51 mm<sup>2</sup>/s dla gaczu lekkiego do 8,41 mm<sup>2</sup>/s dla najcięższego. Gacze wykazywały duże różnice w zawartości oleju – od 7,13% (m/m) do 19,44% (m/m) w przypadku najbardziej zaolejonego gaczu.

Dla badanych gaczków parafinowych oznaczono zawartość węglowodorów n-parafinowych metodą chromatografii gazowej, a wyniki zaprezentowano w formie graficznej na rysunku 3.

Struktura węglowodorów n-parafinowych w trzech badanych gaczkach parafinowych średnich jest zbliżona do siebie, niewielkie różnice w sumarycznej zawartości węglowodorów n-parafinowych wynikają z różnic w poziomie zawartości oleju w próbkach odolejanych gaczu.



Rys. 4. Rozkład węglowodorów n-parafinowych w surowcach

**Proces rozpuszczalnikowego odolejania gaczków parafinowych**

Dla wszystkich próbek gaczków parafinowych przeprowadzono proces odolejania dwustopniowego, z systemem kolejnych rozcieńczeń rozpuszczalnikiem MEK-TOL (40/60). Wielkość wsadu gaczu parafinowego we wszystkich testach odolejania wynosiła 200 g.

W tablicy 3 zebrano parametry zastosowane podczas badań nad rozpuszczalnikowym odolejaniem gaczków parafinowych.

Dla każdego z gaczków przeprowadzono dwie próby odolejania z zastosowaniem dwóch różnych stosunków rozpuszczalnika do wsadu dla I i II stopnia. W próbach odolejania z mniejszą ilością rozpuszczalnika w I stopniu odolejania zastosowano rozcieńczenie o stosunku rozpuszczalnik do gaczu

wynoszącym 7:1 i mycie 1:1. W II stopniu zastosowano rozcieńczenie 1:1 oraz mycie 2:1. Sumarycznie w I i II stopniu całkowity stosunek rozpuszczalnik/gacz wyniósł 11:1. W procesach odolejania z większą ilością rozpuszczalnika w I stopniu powiększono jego udział w rozcieńczeniu do 8:1, a w myciu do 2:1. W II stopniu odolejania zwiększono udział rozpuszczalnika w rozcieńczeniu do 2,5:1, natomiast ilość rozpuszczalnika w myciu pozostała bez zmian. Łączny stosunek rozpuszczalnika do gaczu w I i II stopniu odolejania wyniósł 14,5:1. W przypadku Gaczu-3 zmieniono temperaturę filtracji II stopnia na +5°C w próbce z mniejszym stosunkiem rozcieńczenia do wsadu.

Tablica 3. Parametry odolejania gaczów parafinowych

Surowiec	Numer próbek z procesu	Temperatura odolejania [°C]		Całkowity stosunek rozp./gacz	
		I stopień	II stopień	I stopień	II stopień
Gacz-1	1/G (I st.)	-5	+10	8:1	3:1
	2/G (II st.)			razem 11:1	
Gacz-1	3/G (I st.)	-5	+10	10:1	4,5:1
	4/G (II st.)			razem 14,5:1	
Gacz-2	5/G (I st.)	-5	+10	8:1	3:1
	6/G (II st.)			razem 11:1	
Gacz-2	7/G (I st.)	-5	+10	10:1	4,5:1
	8/G (II st.)			razem 14,5:1	
Gacz-3	9/G (I st.)	-5	+5	8:1	3:1
	10/G (II st.)			razem 11:1	
Gacz-3	11/G (I st.)	-5	+10	10:1	4,5:1
	12/G (II st.)			razem 14,5:1	
Gacz-4	13/G (I st.)	-5	+10	8:1	3:1
	14/G (II st.)			razem 11:1	
Gacz-4	15/G (I st.)	-5	+10	10:1	4,5:1
	16/G (II st.)			razem 14,5:1	
Gacz-5	969/G (I st.)	-5	+10	8:1	3:1
	970/G (II st.)			razem 11:1	
Gacz-5	979/G (I st.)	-5	+10	10:1	4,5:1
	980/G (II st.)			razem 14,5:1	

### Ocena właściwości produktów wytworzonych w procesach odolejania

W celu określenia właściwości gaczu po I stopniu odolejania pobierano jego niewielką próbkę, którą następnie poddawano procesowi regeneracji. Po wykonaniu analiz (oznaczenie zawartości oleju oraz temperatury krzepnięcia) próbkę dodawano do gaczu pierwszego i przeprowadzano II stopień odolejania.

Filtraty z I stopnia odolejania oraz parafiny miękkie z II stopnia odolejania zbierano razem do jednego naczynia, a następnie wspólnie poddawano procesowi regeneracji.

W tablicy 4 podano wydajności uzyskanych gaczów i parafin twardych w procesach odolejania oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów.

Porównując wydajności procesów rozpuszczalnikowe odolejania gaczów otrzymane w testach przy użyciu różnych parametrów procesowych, można zauważyć, że zwiększenie ilości rozpuszczalnika w procesie odolejania wpłynęło na spadek wydajności uzyskanej parafiny twardej. Największy spadek zaobserwowano w przypadku odolejania gaczu lekkiego (Gacz-1) – o 12,6%, a także gaczu ciężkiego (Gacz-5) – o 6,5%. Najmniejszy spadek wydajności parafiny twardej, jedynie o 0,7%, odnotowano w przypadku gaczu

średniego (Gacz-3); dla gaczu średniego (Gacz-2) spadek wydajności wyniósł 1,4%, a dla kolejnego gaczu średniego (Gacz-4) była to wartość 3,5%.

Procesy odolejania gaczu lekkiego (Gacz-1) pozwoliły na otrzymanie dwóch próbek parafiny twardej (954/G i 956/G) o lepkościach kinematycznych w temperaturze 100°C wynoszących 3,74 mm<sup>2</sup>/s i 3,84 mm<sup>2</sup>/s, o zawartości oleju 0,89% (*m/m*) i 0,47% (*m/m*), temperaturze krzepnięcia 55,8°C i 56,4°C oraz penetracji w temperaturze 25°C równej 8 jednostek dla obu próbek.

W przypadku gaczów średnich (Gacz-2, Gacz-3, Gacz-4) wykonano dwie próby odolejania dla każdego z nich. W efekcie uzyskano sześć próbek parafin twardych o bardzo podobnych temperaturach krzepnięcia, mieszczących się w przedziale od 61,0°C do 61,8°C. Otrzymane próbki parafin twardych różniły się poziomem zawartości oleju, wahającym się od 0,38% (*m/m*) w przypadku Gaczu-2 do 4,87% (*m/m*) dla Gaczu-3 w procesie z mniejszym udziałem rozpuszczalnika. Twardość uzyskanych parafin wyrażona penetracją oznaczoną w temperaturze 25°C zawierała się w przedziale od 18 do 22 jednostek.



Tablica 4. Parametry odolejania oraz właściwości uzyskanych parafin i odcieków

Próbka	Gacz-1	Gacz-1	Gacz-2	Gacz-2	Gacz-3	Gacz-3	Gacz-4	Gacz-4	Gacz-5	Gacz-5
<b>ODOLEJANIE I stopień</b>										
Temperatura [°C]	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
Rozcieńczenie razem I stopień	8:1	10:1	8:1	10:1	8:1	10:1	8:1	10:1	8:1	10:1
Wydajność gaczu [% (m/m)]	72,0	68,5	75,1	70,3	67,2	61,4	65,0	62,5	53,5	52,0
<b>Właściwości gaczu po I stopniu</b>										
Zawartość oleju [% (m/m)]	2,73	2,10	2,98	2,43	8,02	3,66	3,35	2,17	4,47	3,83
Temperatura krzepnięcia [°C]	54,0	56,0	60,0	60,2	59,0	60,1	60,6	60,0	65,3	66,8
<b>ODOLEJANIE II stopień</b>										
Temperatura [°C]	+10	+10	+10	+10	+5	+10	+10	+10	+10	+10
Rozcieńczenie razem II stopień	3:1	4,5:1	3:1	4,5:1	3:1	4,5:1	3:1	4,5:1	3:1	4,5:1
Rozcieńczenie razem I + II stopień	11:1	14,5:1	11:1	14,5:1	11:1	14,5:1	11:1	14,5:1	11:1	14,5:1
Wydajność parafiny [% (m/m)]	64,8	52,2	66,0	64,9	58,1	57,4	60,0	56,5	48,5	42,0
<b>Właściwości parafiny po II stopniu</b>										
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	3,74	3,84	4,82	4,88	5,25	5,24	5,60	5,07	7,85	7,70
Zawartość oleju [% (m/m)]	0,89	0,47	0,76	0,38	4,87	2,75	1,84	0,59	2,27	1,18
Temperatura krzepnięcia [°C]	55,8	56,4	61,6	61,6	61,0	61,8	61,1	61,2	67,4	70
Penetracja w 25°C [0,1 mm]	8	8	18	19	22	18	20	20	16	17
<b>Właściwości odcieków</b>										
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	3,26	3,34	5,21	4,96	6,36	6,78	6,12	6,09	9,08	9,17
Temperatura krzepnięcia [°C]	39,0	40,0	35,8	37,4	44,0	31,4	35,2	35,8	33,4	35,4

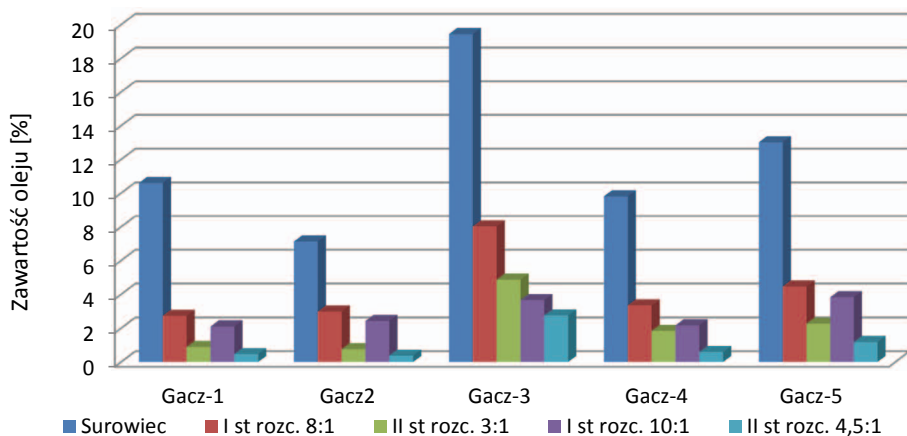
Dla gaczu ciężkiego (Gacz-5) wykonano także dwie próby odolejania, otrzymując parafinę twardą (970/G i 980/G) o lepkościach kinematycznych w temperaturze 100°C wynoszących 7,848 mm<sup>2</sup>/s i 7,703 mm<sup>2</sup>/s, o zawartości oleju 2,27% (m/m) i 1,18% (m/m), temperaturze krzepnięcia 67,4°C i 70,0°C oraz penetracji w temperaturze 25°C równej 16 i 17 jednostek.

Na rysunku 5 zaprezentowano zawartości oleju w próbkach surowców i produktów otrzymanych po I i II stopniu odolejania z zastosowaniem różnych rozcieńczeń.

Z przedstawionych wyników wyraźnie widać, że istotny wpływ na poziom oleju w parafinie twardej ma zarówno ilość rozpuszczalnika użyta w procesie odolejania, jak i poziom zaolejania w gaczach surowych, które stanowiły wsad do procesów odolejania.

Próbką surowca, która charakteryzowała się bardzo dużą zawartością oleju, była próbka Gaczu-3, o zawartości oleju na poziomie 19,44% (m/m). Po przeprowadzeniu próby odolejania Gaczu-3 z mniejszą ilością rozpuszczalnika uży-

skano po I stopniu gacz o zawartości 8,02% (m/m), a po II stopniu zawartość oleju spadła do poziomu 4,87% (m/m). W przypadku tej próby odolejania zastosowano również obniżoną temperaturę filtracji II stopnia odolejania. Proces odolejania tej samej próbki gaczu przy zwiększonym udziale rozpuszczalnika pozwolił na obniżenie zawartości oleju w próbce po I stopniu odolejania do poziomu 3,66% (m/m), a po II stopniu do poziomu 2,75% (m/m).



Rys. 5. Zawartość oleju w próbkach surowców i otrzymanych produktach odolejania

## Podsumowanie

Przemysłowe procesy odolejania gaczów parafinowych zdominowane są przez procesy rozpuszczalnikowe. Najbardziej rozpowszechniony w technice światowej jest zintegrowany proces odparafinowania z odolejaniem powstałego gazu rozpuszczalnikiem MEK-TOL.

Analizując kompleksowo wyniki uzyskane podczas laboratoryjnych prób odolejania gaczów parafinowych, można stwierdzić, że zwiększenie stosunku rozpuszczalnika do odo-

lejanego surowca korzystnie wpływa na obniżenie zawartości oleju w otrzymanych parafinach twardych po II stopniu odolejania, a także na otrzymane gacze po I stopniu odolejania. Większy udział węglowodorów n-parafinowych w badanych próbkach gaczy przeznaczonych do badań korzystnie wpłynął na obniżenie zawartości oleju w uzyskanych parafinach twardych w trakcie przeprowadzonego procesu rozpuszczalnikowego odolejania.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 2, s. 138–147, DOI: 10.18668/NG.2018.02.08

Artykuł nadesłano do Redakcji 13.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 28.12.2017 r.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt.: *Badanie procesu rozpuszczalnikowego odolejania gaczów parafinowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0095/TO/17, nr archiwalny: DK-4100-82/17.

## Literatura

- [1] Antosz A., Ptak S.: *Badania nad procesem rozpuszczalnikowego odparafinowania z zastosowaniem modyfikatorów krystalizacji*. Nafta-Gaz 2016, nr 5, s. 339–346, DOI: 10.18668/NG.2016.05.05.
- [2] Freund M., Csikos R., Keszthelyi S., Mozes G.: *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*. Budapest, Akademiai Kiado, 1982.
- [3] Gudelis D.A. et al.: *New Route to Better Wax*. Hydrocarbon Processing 1973, vol. 52, no. 9, s. 141–146.
- [4] Jans B., Stepanski M.: *Solvent-free Deoiling of Paraffin*. Sulzer Technical Review 1999, no. 2, s. 8–11, [http://www.jaas.co.jp/images/1999\\_2\\_Paraffin\\_Wax\\_e.pdf](http://www.jaas.co.jp/images/1999_2_Paraffin_Wax_e.pdf) (dostęp: wrzesień 2017).
- [5] Kirk-Othmer (ed.): *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 28, Wiley John and Sons, New York 2007.
- [6] Kuszlik A.K., Meyer G., Heezen P.A.M., Stepanski M.: *Solvent-free slack wax de-oiling – Physical limits*. Chemical Engineering Research and Design 2010, vol. 88, s. 1279–1283.
- [7] Lynch T.R.: *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. Taylor & Francis Group LLC 2008, s. 148–154.
- [8] Pillon L.Z.: *Interfacial Properties of Petroleum Products*. CRC Press 2007.
- [9] Ptak S.: *Klasyfikacja jakościowa i charakterystyka przemysłowych środków smarowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 7, s. 454–461.
- [10] Sequeira A.: *Lubricant base oil and wax processing*. Marcel Dekker, New York–Basel–Hong Kong 1994.
- [11] Sequeira A.: *Lubricating Oil Manufacturing Processes*. Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, New York, 1992, s. 634–664.
- [12] Sequeira A.: *Lubrication Base Oil Processing*. Lubrication 1989, vol. 75, no. 1, s. 5–16.
- [13] *Solvent Dewaxing of Lubricating Oils by the Di-Me Process*. A Technical Publication of Edeleanu GmbH, 1986.
- [14] Speight J.: *Fouling in Refineries*. Elsevier Store 2015, s. 226–227.
- [15] Syrek H., Dettloff R., Bednarski A.: *Kryteria doboru rozpuszczalników do procesów odparafinowania olejów i odolejania gaczów parafinowych w przemyśle rafineryjnym*. Biuletyn Instytutu Technologii Nafty 1995, nr 3.
- [16] Syrek H.: *Parafiny i woski – tradycja badawcza, rozwój technologii i wdrożenia*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 50–57.
- [17] Syrek H.: *Zastosowanie wosków naftowych i kompozycji woskowych. Nie tylko do świec*. Wydawnictwo Aknet, Parafiny, Świece, Znicze, 2008, s. 15–17.
- [18] White S., Nitsch A.R.: *Solvent recovery from lube oil filtrates with polyimide membrane*. Journal of Membrane Science 2000, vol. 179, s. 267–274.

## Patenty

- [19] USP 3318800 *Double dewaxing process*, 5.09.1967.
- [20] USP 4145275 *Dilchill dewaxing using wash filtrate solvent dilution*, 20.03.1979.
- [21] USP 4541917 *Modified deoiling-dewaxing process*, 19.12.1983.
- [22] USP 4541972 *Preparation of cellulose acetate membrane and its use for polar solvent – oil separation*, 17.09.1985.
- [23] USP 5093002 *Membrane process for treating a mixture containing dewaxed oil and dewaxing solvent*, 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)