

УДК 665.637.73; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-6.07>

<https://orcid.org/0000-0002-4830-4295>

<https://orcid.org/0000-0002-0474-5240>

<https://orcid.org/0000-0001-6891-1423>

ЭВОЛЮЦИЯ И РОЛЬ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ



И.А. КЛАССЕН¹,
магистр,
klassen_ivan1@live.kaznu.kz



К.М. АБДИЛЬДИНА^{1,2},
постдокторант,
научный сотрудник,
kamilla.u.m21@mail.ru



Ж.Е. ЗАКИРОВ¹,
магистр,
abuzhassulan@gmail.com

¹КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ,
Республика Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

²НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ,
Республика Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Толе би, 96а

В настоящее время процесс депарафинизации используется в нефтяной промышленности повсеместно. Существуют многочисленные исследования и интерес к данному процессу как к необходимому в производстве топлив для холодных регионов, а также смазочных масел. Для депарафинизации уже долгое время используются мезопористые высококремнистые цеолиты с разными структурами, предлагающие достаточную активность в процессе. Депарафинизация может быть поделена на несколько видов и активно применяется не только в нефтяной промышленности, но и в биологии и медицине.

В данной статье был сделан обзор этапов развития процесса депарафинизации и наиболее востребованных исследований на эту тему, рассмотрены различные показатели и физико-химические параметры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: депарафинизация, гидродепарафинизация, бифункциональные катализаторы, мезопористые цеолиты.

МҰНАЙ ӨҢДЕУДЕГІ ПАРАФИНСІЗДЕНДІРУ ПРОЦЕСІНІҢ ЭВОЛЮЦИЯСЫ ЖӘНЕ РӨЛІ

И.А. КЛАССЕН¹, магистр, klassen_ivan1@live.kaznu.kz

К.М. АБДИЛЬДИНА^{1,2}, постдокторант, ғылыми қызметкер, kamilla.u.m21@mail.ru

Ж.Е.ЗАКИРОВ¹, магистр, abuzhassulan@gmail.com

¹ӨЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ КАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71,

²ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР
ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ,
Қазақстан, 050012, Алматы, Толе би көшесі, 96а

Қазіргі уақытта парафинсіздендіру процесі мұнай өнеркәсібінде барлық жерде қолданылады. Суық аймақтарға отын, сондай-ақ жағар майларын өндіруде қажет болғандықтан, бұл процеске көптеген зерттеулер мен қызығушылықтар танытылуда. Парафинсіздендіру процесі үшін жеткілікті белсенділікті ұсынатындықтан, ұзақ уақыт бойы әртүрлі құрылымды мезокеуекті жоғары кремнийлі цеолиттер қолданылып келеді. Парафинсіздендіруді бірнеше түрге бөлуге болады және тек мұнай өнеркәсібінде ғана емес, сонымен қатар биология мен медицинада да белсенді қолданылады.

Бұл мақалада парафинсіздендіру процесінің даму кезеңдеріне және осы тақырып бойынша ең көп сұранысқа ие зерттеулерге шолу жасалды, әртүрлі көрсеткіштер мен физика-химиялық параметрлер қарастырылды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: парафинсіздендіру, гидропарафинсіздендіру, бифункционалды катализаторлар, мезокеуекті цеолиттер.

EVOLUTION AND ROLE OF THE DEWAXING PROCESS IN OIL REFINING

I.A. KLASSEN¹, Master, klassen_ivan1@live.kaznu.kz

K.M. ABDILDINA^{1,2}, Postdoctoral student, researcher, kamilla.u.m21@mail.ru

ZH.YE. ZAKIROV¹, Master, abuzhassulan@gmail.com

¹AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY,
71, al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Kazakhstan

²SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE
FOR NEW CHEMICAL TECHNOLOGIES AND MATERIALS,
96a, Tole bi str., 050012, Almaty, Kazakhstan

Currently, the dewaxing process is used throughout the oil industry. There is a lot of research and interest in this process as necessary in the production of fuels for cold regions, as well as lubricating oils. For dewaxing, mesoporous high-silica zeolites with different structures have been used for a long time, offering sufficient activity in the process. Dewaxing can be divided into several types and is actively used not only in the oil industry, but also in biology and medicine.

In this article, an overview of the dewaxing process development stages and the most popular research on this topic was made, various indicators and physicochemical parameters were considered.

KEY WORDS: dewaxing, hydrodeparaffinization, bifunctional catalysts, mesoporous zeolites.

Введение. В современной нефтегазовой отрасли широко используются различные методы обработки различных фракций нефти для улучшения или изменения их исходных характеристик. К таким процессам относятся изомеризация, деароматизация, деасфальтизация, сюда же относится и предмет нынешней статьи – депарафинизация. Депарафинизация – это процесс, созданный для удаления из исходных керосино-газойлевых и масляных фракций нормальных парафиновых углеводородов. Данный процесс используется в том случае, когда необходимо снизить температуру застывания той или иной фракции, то есть увеличить стойкость топлива к морозам и холодному климату в целом, снизить урон по топливной системе различной техники из-за образования льда. Нормальные парафины обладают достаточно высокой температурой застывания, а их удаление снижает эту температуру.

Материалы и методы исследований. В данной работе выполнен литературный обзор с использованием информации из высокорейтинговых изданий.

Результаты и обсуждения.

Показатели топлива и смазочных масел

Согласно ГОСТ 20287-91 [1] дизельное топливо имеет температуру застывания от $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ для умеренного климата. Если топливо необходимо подготовить к холодному климату, оно проходит процесс депарафинизации и, согласно всё тому же ГОСТ 20287-91, температура застывания снижается до значений от $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тем не менее, депарафинизация используется чаще для производства минеральных масел, чем для хладостойкого дизельного топлива [2].

Кроме температуры застывания, существует еще ряд важных параметров, которые применимы как к топливам, так и смазочным маслам. Для топлива очень важен и такой параметр, как термическая стабильность. Чем выше данный параметр, тем ниже коксообразование от сгорания топлива, что благотворно влияет на металлические конструкции. Среди параметров, особенно важных для смазочных масел следует выделить летучесть и вязкость. Депарафинизация позволяет снизить летучесть масел во время непосредственной работы двигателя и высоких температур, что ограничит образование паровой фазы. Вместе с этим, депарафинизация позволяет контролировать и вязкость смазочного масла, поддерживая её в умеренном диапазоне (для средних дистиллятов это значение составляет от 1,5 до 6,0 сСт). Низкая вязкость не обеспечит необходимое смазывание даже при низкой летучести, что приведет к быстрому износу металла, а высокая вязкость обеспечит дополнительные потери энергии при работе двигателя.

Сольвентная депарафинизация

Перед разбором депарафинизации в нефтяной промышленности, следует отметить, что особенно широкое применение данный процесс получил в биологии и в медицине. В данных областях используется так называемая сольвентная депарафинизация, то есть депарафинизация с использованием какого-либо растворителя. Например, при гистопатологиях часто используется растворитель ксилол, обладающий канцерогенными свойствами. Существует ряд исследований, позволяющих заменить растворители для депарафинизации на более экологичные и безопасные как для человека, так и для окружающей среды [3-5].

Сольвентная депарафинизация в нефтяной же промышленности происходит следующим образом: растворитель смешивается с исходной фракцией, раствор

охлаждается до необходимой температуры замерзания, и выпавшие в осадок парафины отфильтровываются [6, 7].

Сольвентная депарафинизация использовалась еще в середине XX века. Например, исследования эффективности водяного раствора карбамида для процесса депарафинизации [8]. Наиболее распространенными растворителями для сольвентной депарафинизации в нефтегазовой промышленности считаются высшие кетоны и некоторые низшие, как, например, метилэтилкетон или ацетон в смеси с толуолом или бензолом, а также – жидкий пропан [2].

Каталитическая депарафинизация

Тем не менее, наиболее популярным методом депарафинизации на сегодняшний день является именно каталитическая депарафинизация. Как следует из названия, данный механизм депарафинизации производится на различных катализаторах и включает в себя ряд селективных реакций с высшими (длинноцепочечными) парафинами. Молекулы парафинов в ходе процесса расщепляются и изомеризируются, для процесса соблюдается температура от 200 °С до 480 °С и давление от 0,7 до 7,5 МПа. Довольно большая разница объясняется полной зависимостью параметров процесса от типа выбранного катализатора и исходного сырья. Если реакции проходят в постоянном токе водорода, то такой процесс называется гидродепарафинизацией.

Сегодня в промышленности каталитическая депарафинизация проходит, в основном, на цеолитных мезопористых катализаторах, например, со структурой ZSM-5. Далее происходит селективный гидрокрекинг парафинов. Впервые данный способ был применен в 1977 г. в процессе MobilDistillateDewaxing. Компания Akzo-Fina в 1988 г. [9] смогла улучшить процесс, совместив гидроочистку и депарафинизацию, поставив соответствующие катализаторы друг за другом, т. е. катализатор гидроочистки перед цеолитом структуры ZSM-5. В итоге было получено топливо с небольшим содержанием серы (менее 0,05 масс.%) и низкой температурой застывания.

Как известно, фракции средних дистиллятов содержат большое количество высших парафинов, на что указывают соответствующие исследования [10]. Подобная же картина наблюдается и конкретно в дизельной фракции, где содержание высших парафинов доходит до 75% [11]. Естественно, такое большое количество парафинов ведет к повышению температуры замерзания, что делает невозможным применение данных фракций для создания топлива пригодного в условиях холодных регионов, таких, как северные и северо-восточные регионы Казахстана, где температура может опускаться до -40 °С. Для улучшения стойкости к низким температурам к топливу могут быть добавлены различные депрессорные присадки, но этот способ используется лишь как альтернатива для процесса каталитической депарафинизации [12].

Как было упомянуто выше, катализаторами в процессе депарафинизации обычно выступают синтетические цеолиты, они являются как достаточно активными, так и достаточно универсальными. Цеолиты позволяют проводить некоторые процессы параллельно депарафинизации, например, гидроочистку [13]. Благодаря высоким температуре и давлению в ходе каталитической депарафинизации удастся проводить крекинг парафинов с образованием более легких парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов, а также нафтен.

Если рассматривать депарафинизацию без водорода, то она также производится на цеолитных катализаторах, например, структуры ZSM-5 или KDM-1 [14, 15]. Данные исследования изучили конверсию высших парафинов на катализаторах, как в составе фракции, так и отдельно взятых молекул. Исследование, которое проводилось с катализатором ZSM-5 структуры также предложило принципиальную технологическую схему на основе рабочей лабораторной установки.

Как сообщается в данном исследовании, высококремнистый цеолит структуры ZSM-5 обладает высокой активностью, что позволяет применять пониженные температуры к процессу на начальных этапах. С увеличением температуры снижалась активность катализатора. Катализатор забивался отложениями кокса, так что регенерацию было возможно провести выжиганием.

Согласно результатам эксперимента, уменьшились все характеристики фракции средних дистиллятов, начиная от плотности и вязкости, до температуры застывания, что позволило сделать вывод о возможности применения данной технологии без глубокой модернизации производства.

Гидродепарафинизация

Большая часть других исследований концентрируется на реакциях в присутствии избытка водорода, т. е. на процессе гидродепарафинизации. В одном из ранних исследований на эту тему были взяты средние дистилляты нефти и проведена гидродепарафинизация на высококремнистом цеолите структуры ZSM-5, промотированном оксидом цинка ZnO [16]. В данном эксперименте было проведено сравнение показателей после процесса гидроочистки и после процесса гидродепарафинизации, где у самой низкокипящей фракции удалось достичь температуры застывания $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуру застывания дизельной фракции удалось снизить с $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это сопровождалось снижением содержания парафинов и нафтенов и соответственным повышением содержания изопарафинов и ароматических углеводородов.


Интерес возникал также к бифункциональным катализаторам и их использованию для процесса гидродепарафинизации [13, 17]. Как упоминалось ранее, были описаны бифункциональные катализаторы, позволяющие одновременно проводить как гидродепарафинизацию, так и гидроочистку сырья. В качестве примера такого катализатора можно выделить бифункциональный высококремнистый катализатор SGK-5, применяющийся для производства технических масел [13]. Еще одним подобным катализатором, является бифункциональный катализатор BFK-18, показавший хорошие результаты по снижению температуры застывания моторного масла [17].

Кроме исследований с различными катализаторами, условиями и промоторами, проводились и исследования, направленные на построение кинетической модели процесса гидродепарафинизации [18]. Кинетическая модель данного процесса необходима для создания как промышленных реакторов, так и лабораторных установок.

Проведенные исследования на распространенных для процесса депарафинизации высококремнистых цеолитах подтвердили, что в ходе гидрокрекинга образуются парафины как нормального, так и изостроения. Степень конверсии у различных фракций составила от 77,2 до 95,4 % [19].

Однако из-за малого размера пор и внутрикристаллических диффузионных торможений использование катализаторов на основе цеолита ограничено при пе-

переработке крупных молекул в средних дистиллятах. Для таких процессов широкое применение получили катализаторы на основе алюмосиликатов с упорядоченной мезоструктурой, большой удельной поверхностью и низкой кислотностью по сравнению с цеолитами, способствующие повышению селективности по изопарафинам [20]. Это позволяет улучшить низкотемпературные свойства средних дистиллятов. Еще одной особенностью мезопористых алюмосиликатов является возможность регулирования размеров пор, кислотности, структуры на этапе синтеза. Это делает их универсальными кислотными компонентами катализаторов для большинства процессов нефтехимической отрасли.

Заключение. Депарафинизация является неотъемлемой частью нефтяной промышленности, позволяет контролировать не только температуру застывания, но и термическую стойкость, а также вязкость и летучесть – ключевые параметры для смазочных масел. Депарафинизация на различных катализаторах, с использованием различных растворителей и с различными условиями процесса уже достаточно давно изучается группами ученых по всему миру. За все время были подобраны эффективные катализаторы, рассчитаны кинетические параметры гидрокрекинга, выход и состав смеси продуктов. Как стало понятно из вышенаписанного, цеолиты, принцип их работы, кинетические параметры были изучены также достаточно хорошо. Это объясняет возросший сегодня интерес к мезопористым алюмосиликатам как альтернативе цеолитам. Мезопористые алюмосиликаты хоть и менее изучены, но уже обладают несомненными преимуществами, как, например, пониженной кислотностью. Перспективы использования мезопористых алюмосиликатов открывают перспективы к улучшению существующих процессов нефтяной промышленности, в том числе и депарафинизации. 

Настоящая работа выполняется в рамках проекта АР08052032 «Разработка технологии получения новых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов для производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания [GOST 20287-91. Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatur tekuchesti i zastyvaniya]
- 2 Депарафинизация /<https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141804-deparafinizatsiya/> (Дата обращения 30.11.2022) [Deparafinizaciya /<https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141804-deparafinizatsiya/> (Data obrashcheniya 30.11.2022)]
- 3 Alwahaibi N.Y., Aldughaishi S.H.A substitute to xylene in deparaffinization and clearing prior to coverslipping in histopathology // Journal of Laboratory Physicians. – 2019. – V. 11. – N. 2. – P. 118-122. https://doi.org/10.4103/JLP.JLP_169_18
- 4 Premalatha B.R., Patil S., Rao R.S., Indu M. Mineral oil-A biofriendly substitute for xylene in deparaffinization: A novel method // Journal of Contemporary Dental Practice – 2013. – V. 14. – N. 2. – P. 281-286. <https://doi.org/10.5005/jp-journals-10024-1314>
- 5 Prema V., Prasad H., Srichinthu K. K., Kumar S. S., Rajkumar K., Marudhamani C. Biofriendly substitutes for xylene in deparaffinization // Journal of Pharmacy and Bioallied

- Sciences – 2020. – V. 12. – N. 5. – P. 623-630. https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS_164_20
- 6 James G.S. Hydrocarbons from crude oil. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes (Second Edition). – USA: Gulf Professional Publishing, 2019. – 806 p.
 - 7 James G.S. Refining Processes. The Refinery of the Future. – USA: Gulf Professional Publishing, 2020. – 656 p.
 - 8 Mitrofanov M. G., Berezyuk F. A., Karaibog E. V., Selemenev A. I., Meshcheryakov G. G. Carbamidedeparaffinization of diesel fuel using filtration under pressure // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1968. – V. 4, n. 2. – P. 92-95. <https://doi.org/10.1007/BF00718895>
 - 9 Corma A., Martínez A. Zeolites in refining and petrochemistry // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – V. 157 – P. 337-366. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80018-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80018-7)
 - 10 Alvarez-Majmutov A., Chen J., Gieleciak R., Hager D., Heshka N., Salmon S. Deriving the Molecular Composition of Middle Distillates by Integrating Statistical Modeling with Advanced Hydrocarbon Characterization // Energy Fuels. – 2014. – V. 28, n. 12 – P. 7385-7393. <https://doi.org/10.1021/ef5018169>
 - 11 Huth M., Heilos A. Fuel flexibility in gas turbine systems: impact on burner design and performance // Modern Gas Turbine Systems. Woodhead Publishing Series in Energy. – 2013. – P. 635-684. <https://doi.org/10.1533/9780857096067.3.635>
 - 12 Azev V.S., Privalenko A.N., Sharin E.A., Alatorsev E.I. Low-Temperature Properties of Mixed Diesel Fuels // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2001. – V. 37 – P. 103-106. <https://doi.org/10.1023/A:1014043807777>
 - 13 Konoval'chikov O.D., Frejman L.L., Konoval'chikov L.D., Nefedov B. K., Zelentsov Y. N. Bifunctional catalysts for transformer oil production // Khimiyai Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1991. – V. 1 – P. 14-15.
 - 14 Bozhenkov G.V., Medvedev D.V., Rudyakova E.V., Gubanov N.D. Catalytic deparaffinization of middle distillates // Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology. – 2020. – V. 10, n. 2. – P. 349-359. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-349-359>
 - 15 Voldinov V.A., Esipko E.A., Kamenskii A.A., Prokof'ev V.P., Fadeev V.S. Conversions of individual hydrocarbons over KDM-1 hydrodeparaffinization catalyst // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1996. – V. 32, n. 2. – P. 114-117. <https://doi.org/10.1007/BF01166453>
 - 16 Turkasova G.I., Vagin A.I., Yerofeyev V.I. Investigation of the catalytic hydrodeparaffinization of diesel fractions of vacuum gas oil on zeolite catalysts // Petroleum Chemistry. – 1990. – V. 30, n. 4. – P. 251-254. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(90\)90042-E](https://doi.org/10.1016/0031-6458(90)90042-E)
 - 17 Konoval'chikov O.D., Frejman L.L., Konoval'chikov L.D., Nefedov B.K., Bukhter A.I., Filatov V.V. Bifunctional catalysts for regeneration of used oils // Khimiyai Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1991. – V. 1 – P. 15-17.
 - 18 Laz'yan Y.I., Laz'yan N.G., Gulyaeva L.A., Kurganov V.M. Kinetic model of hydrodeparaffinization of the kerosene fraction // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1992. – V. 28, n. 5. – P. 252-255.
 - 19 Gulyaeva L.A., Laz'yan Y.I., Laz'yan N.G., Semanyuk R.N. Determination of hydrodeparaffinization heat in kerosene fraction // Khimiyai Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1991. – V. 5 – P. 30-31.
 - 20 Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 293. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>