

УДК 665.75

DOI: 10.31660/0445-0108-2023-2-97-115

Электродепарафинизация масляного рафината фракции 420–490 °С

А. Л. Савченков*, С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев, Л. В. Таранова

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

**savchenkoval@tyuiu.ru*

Аннотация. В нефтепереработке промышленный процесс депарафинизации масляных рафинатов остается самым дорогостоящим, сложным, низкотемпературным процессом в производстве минеральных базовых масел. Разработка альтернативного, более простого и менее энергоемкого способа депарафинизации является актуальной задачей.

В работе изучена возможность депарафинизации масляного рафината в присутствии депрессорных присадок различного класса в постоянном неоднородном электрическом поле при положительных температурах.

Установлена зависимость между депрессорными свойствами присадок и их эффективностью при депарафинизации в электрическом поле. Максимальный депрессорный эффект присадки в масляном рафинате соответствует наиболее высоким показателям процесса электродепарафинизации.

Эффект разделения масляного рафината в электрическом поле со сложноэфирными присадками зависит от химического строения используемых при их синтезе дикарбоновых кислот.

Выявлен характер распределения присадки между фазами по изменению температуры застывания получаемого депарафинированного масла.

В работе показана взаимосвязь между величиной электрического заряда кристаллов парафина и временем депарафинизации, что связано с поляризацией двойного электрического слоя частиц в электрическом поле и последующим их диполь-дипольным взаимодействием.

Ключевые слова: электродепарафинизация, депрессорная присадка, депарафинированное масло, гач, температурный эффект депарафинизации

Для цитирования: Савченков, А. Л. Электродепарафинизация масляного рафината фракции 420–490 °С / А. Л. Савченков, С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев, Л. В. Таранова. – DOI 10.31660/0445-0108-2023-2-97-115 // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2023. – № 2. – С. 97–115.

Electrical dewaxing of the oil raffinate fraction 420-490 °C

**Andrey L. Savchenkov*, Slavik G. Agaev, Nikolay S. Yakovlev,
Lyubov V. Taranova**

Abstract. Industrial dewaxing of oil raffinates remains the most expensive, complex, low-temperature process in the production of mineral base oils in refining. The development of an alternative, simpler and less energy-intensive method of dewaxing is an urgent task.

This article investigates the possibility of dewaxing oil refining in the presence of different classes of depressor additives in a constant inhomogeneous electric field at positive temperatures.

A correlation was established between the depressant properties of the additives and their effectiveness in electric field dewaxing.

The maximum depressant effect of the additive in the oil raffinate corresponds to the highest indicators of the electrical dewaxing process.

The effect of separating oil raffinate in an electric field with ester additives depends on the chemical structure of the dicarboxylic acids used in their synthesis.

The nature of the distribution of the additive between the phases has been revealed by changes in the pour point of the resulting dewaxed oil.

This article shows the relationship between the magnitude of the electrical charge of paraffin crystals and the time of dewaxing. This is related to the polarisation of the double electric layer of particles in an electric field and their subsequent dipole-dipole interaction.

Keywords: electrical dewaxing, depressor additive, dewaxed oil, gach, temperature effect of dewaxing

For citation: Savchenkov, A. L. Agaev, S. G. Yakovlev, N. S., & Taranova, L. V. (2023). Electrical dewaxing of the oil raffinate fraction 420-490 °C. *Oil and Gas Studies*, (2), pp. 97-115. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2023-2-97-115

Введение

В предыдущей работе [1] были исследованы основные параметры процесса электродепарафинизации тяжелого масляного рафината, такие как форма электрического поля, степень его неоднородности, величина напряженности поля, температура процесса.

Промышленный процесс депарафинизации масляных рафинатов на нефтеперерабатывающих заводах остается наиболее дорогостоящим и сложным в аппаратурном оформлении процессом [2]. В связи с необходимостью применения для разбавления масляных рафинатов больших объемов растворителей, высоких энергетических затрат на регенерацию растворителя и охлаждение сырьевой суспензии до низких температур, повышенной токсичностью, пожаро- и взрывоопасностью действующих установок депарафинизации разработка принципиально новых, высокоэффективных и экономичных способов получения масел, исключая отмеченные недостатки, является актуальной задачей.

Возможность выделения парафиновых углеводородов в электрическом поле показана в работах [3–6]. Исследования по электроосаждению зарубежных авторов приведены в работах [7–12].

Цель данной работы — исследование процесса электродепарафинизации дистиллятного масляного рафината фракции 420–490 °C в присутствии депрессорных присадок различного химического строения.

Объект и методы исследования

Для исследования процесса электродепарафинизации за основу была взята схема установки, которая описывается в работах [13–15]. Установка состоит из стабилизатора напряжения, выпрямителя, конденсатора, киловольтметра и термостатированной камеры, в которую помещалась ячейка для электродепарафинизации. Установка питается от сети однофазного тока частотой 50 Гц, напряжением 220 В. Регулирование выпрямленного напряжения производится плавно в пределах от 0 до 25 кВ. Номинальный ток нагрузки составлял 10 мА. Ячейка имеет контакты для подсоединения клемм от источника напряжения. Киловольтметр подключается параллельно электродам ячейки. Физико-химические свойства масляного рафината приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства масляного рафината

Показатель	Значение
Пределы выкипания, °С	420–490
Температура застывания, °С	37
Плотность при 70 °С, кг/м ³	874
Показатель преломления при 70 °С	1,4712
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	29,5
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	7,4
Содержание фенола, % масс.	0,001

Для депарафинизации в электрическом поле использовались масло-растворимые присадки (ПАВ — поверхностно-активные вещества), индуцирующие электрический заряд на поверхности кристаллов твердых парафиновых углеводородов. В качестве ПАВ исследованы сложноэфирные депрессорные присадки, представляющие собой продукты конденсации синтетических жирных кислот фракции C₂₁ – C₂₅, пентаэритрита и дикарбоновых кислот или их ангидридов — фталевого ангидрида (присадка ТюмИИ 77), 4-нитрофталевого ангидрида (присадка ТюмИИ 79) и малеинового ангидрида (присадка ТюмИИ 200) [16, 17]. Исследованы также промышленные алкилароматические присадки АзНИИ–ЦИАТИМ–1, АзНИИ и АФК. Такой выбор позволит сравнить результаты исследований в присутствии присадок различного класса.

При проведении исследований процесса электроосаждения твердых парафиновых углеводородов из масляного рафината за основу была принята методика, разработанная в работах [3, 5] и описанная в предыдущей работе [1].

Эффективность электродепарафинизации масляного рафината оценивалась по выходу масла (в % масс.) от сырья, а также путем сравнения температуры застывания депарафинированного продукта (далее — деп-

масла) и температуры плавления парафиновых углеводородов (гача). Чем выше выход масла и ниже его температура застывания и чем выше температура плавления гача, тем эффективнее процесс электродепарафинизации. Кроме этого, эффективность процесса оценивалась путем сравнения показателей преломления при 70 °С рафината, депмасла и гача. По сравнению с показателем преломления исходного сырья показатель преломления масла повышается, а гача — уменьшается. Чем больше разница между показателями преломления рафината и получаемых из него продуктов, тем более эффективен процесс. В общем случае эффективность процесса можно оценивать разницей показателей преломления депмасла и гача.

На основании результатов работы [1] для исследований была выбрана ячейка с коаксиальной системой электродов, напряженность электрического поля (E_{cp}) — 10 кВ/см. Время осаждения дополнительно устанавливалось в каждом случае отдельно, в зависимости от протекания процесса. Температура электродепарафинизации влияет на углеводородный состав получаемых при разделении фаз продуктов. В связи с этим для дальнейших исследований было выбрано предельно низкое значение температуры электроосаждения — +5 °С, которое обуславливается депрессорными возможностями присадок. Для сравнения с результатами, полученными при этой температуре, были проведены исследования при более высокой температуре электродепарафинизации — +20 °С. При выбранных параметрах процесса исследования проводили в зависимости от концентрации присадок в масляном рафинате.

Результаты и обсуждение

При температуре электроосаждения +5 °С вследствие повышенной вязкости дисперсионной среды время завершения процесса электроосаждения до полного разделения фаз составляло 20–25 мин. В связи с этим время действия поля было выбрано постоянным и составляло 30 мин. Концентрация каждой присадки в рафинате изменялась в интервале от 0,01 до 1,0 % масс.

Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 2 и на рисунках 1 и 2. С алкилароматическими присадками при температуре электродепарафинизации +5 °С разделение рафината происходит слабо — выход масла незначителен, температура плавления гача низкая. В связи с этим результаты экспериментальных данных приведены только с присадкой АзНИИ–ЦИАТИМ–1, показавшей лучшие результаты среди алкилароматических присадок. Максимальный выход масла с АзНИИ–ЦИАТИМ–1 при ее концентрации в рафинате 0,3–0,5 % составляет 17,0–18,5 %, а температура плавления гача — 39 °С. При увеличении содержания присадки выше 0,75 % полного разделения не происходит, о чем свидетельствуют повышение температуры застывания масла с +2 – +3 до +10 °С и снижение его показателя преломления с 1,4742 до 1,4731. Таким образом, использование алкилароматических присадок для электродепарафинизации при температуре +5 °С дает незначительный эффект.

Таблица 2

Присадка	Концентрация присадки, масс. %	Выход масла, масс. %	Температура застывания масла, °С	Температура плавления гача, °С	Температура застывания рафината, °С	Показатель преломления при 70 °С	
						Масла	Гача
АзНИИ-ЦИАТИМ-1	0,05	8,0	2	39,0	37	1,4742	1,4700
	0,10	22,8	2	39,0	37	1,4742	1,4698
	0,20	14,6	2	39,0	37	1,4742	1,4701
	0,30	18,5	3	39,0	37	1,4742	1,4695
	0,40	17,1	2	39,0	37	1,4742	1,4700
	0,50	18,0	2	39,0	37	1,4742	1,4700
	0,75	13,2	2	39,0	37	1,4740	1,4696
	1,00	10,4	10	39,0	36	1,4731	1,4702
ТюмИИ 200	0,01	11,2	2	38,0	37	1,4742	1,4703
	0,05	21,0	3	39,0	20	1,4742	1,4700
	0,10	30,8	2	39,0	12	1,4742	1,4696
	0,15	38,5	2	40,0	10	1,4742	1,4693
	0,25	45,1	2	41,0	8	1,4742	1,4690
	0,50	45,0	3	40,5	9	1,4742	1,4692
	0,75	44,8	2	39,5	8	1,4742	1,4697
	1,00	40,7	1	39,5	8	1,4742	1,4696
ТюмИИ 222	0,01	11,0	2	39,0	30	1,4742	1,4701
	0,10	24,2	3	39,0	16	1,4742	1,4697
	0,30	35,0	2	39,5	10	1,4742	1,4698
	0,40	34,9	3	39,5	9	1,4742	1,4696
	0,50	35,5	2	39,5	8	1,4742	1,4698
	0,60	36,3	2	40,0	9	1,4742	1,4694
	0,75	35,8	2	39,5	10	1,4742	1,4697
	1,00	34,1	2	39,5	20	1,4742	1,4696
ТюмИИ 79	0,01	15,1	4	39,0	36	1,4742	1,4700
	0,05	25,0	4	39,5	28	1,4742	1,4697
	0,10	45,8	2	40,0	8	1,4742	1,4695
	0,15	50,7	4	41,5	7	1,4742	1,4687
	0,20	49,6	3	41,0	6	1,4742	1,4690
	0,25	50,1	4	41,5	6	1,4742	1,4688
	0,40	50,6	4	41,5	7	1,4742	1,4687
	0,50	50,7	3	41,5	7	1,4742	1,4686
	0,75	48,8	3	40,0	8	1,4742	1,4695
	1,00	47,9	2	40,0	9	1,4742	1,4696
ТюмИИ 77	0,01	18,2	3	39,0	36	1,4742	1,4700
	0,05	44,3	3	41,0	8	1,4742	1,4690
	0,10	54,5	2	42,0	8	1,4742	1,4685
	0,15	57,5	3	42,5	8	1,4742	1,4683
	0,20	58,0	2	42,5	8	1,4742	1,4682
	0,25	58,6	3	43,0	9	1,4742	1,4680
	0,30	58,8	2	43,0	7	1,4742	1,4680
	0,50	58,4	2	43,0	7	1,4742	1,4681
	0,70	56,6	2	42,5	7	1,4742	1,4683
	1,00	53,3	2	42,5	8	1,4742	1,4684

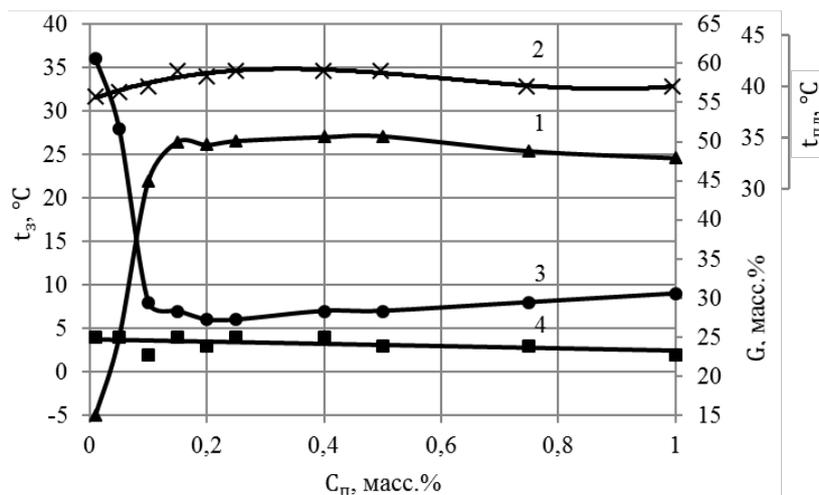


Рис. 1. Показатели процесса электродепарафинизации рафината при +5 °С от концентрации $C_{п}$ присадки ТюмИИ 79: 1 — выход масла G ; 2 — температура плавления гача $t_{пл}$; 3 и 4 — температура застывания $t_з$, соответственно, рафината и масла

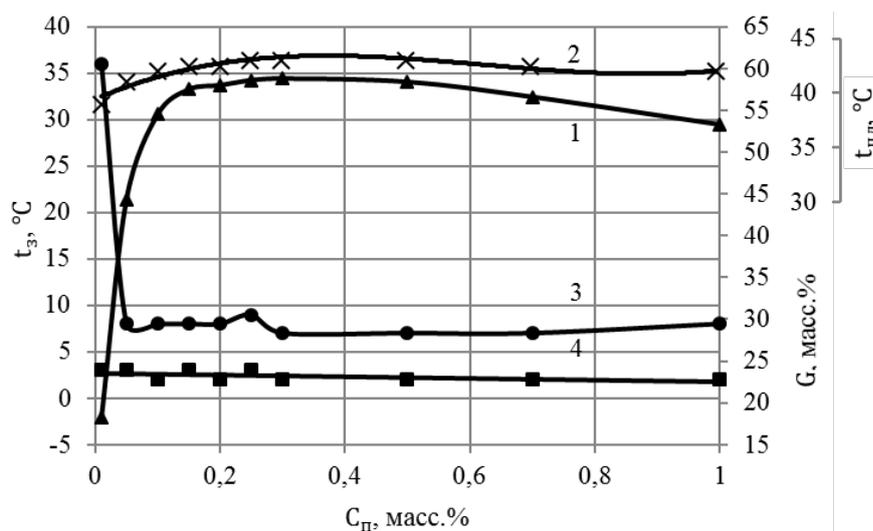


Рис. 2. Показатели процесса электродепарафинизации рафината при +5 °С от концентрации $C_{п}$ присадки ТюмИИ 77: 1 — выход масла G ; 2 — температура плавления гача $t_{пл}$; 3 и 4 — температура застывания $t_з$, соответственно, рафината и масла

Со сложноэфирными присадками выход масла, по сравнению с алкилароматическими, увеличивается до 36,6–58,8 %, в зависимости от присадки, температура плавления гача составляет при этом 40–43 °С. Показатель преломления масла, как и с алкилароматическими присадками, остается на одном уровне — 1,4742, что говорит о постоянном углеводородном составе масла. Температура застывания масла со сложноэфирными присадками

остаётся на одном уровне, независимо от концентрации ПАВ в рафинате, и составляет +1 – +4 °С. Температурный эффект депарафинизации (ТЭД) — разница температур депарафинизации и застывания масла, составляет, таким образом, +1 – +4 °С. Положительное значение ТЭД свидетельствует о преимуществе способа электродепарафинизации перед промышленным способом в кетон-ароматических растворителях, где величина ТЭД отрицательна (-8 – -10 °С). Таким образом, при электродепарафинизации отсутствует явление переохлаждения сырья по сравнению с получаемой температурой застывания масла.

Электродепарафинизация масляного рафината при температуре +5 °С в присутствии отдельных присадок, $E_{cp} = 10$ кВ/см, время осаждения 30 мин.

Показатель преломления рафината при 70 °С во всех опытах — 1,4712.

Анализируя экспериментальные данные, можно отметить, что взаимосвязь депрессорных и электрокинетических свойств присадок наиболее наглядно отражается на таких показателях процесса депарафинизации, как выход масла, температура плавления гача и температура застывания рафината. С повышением концентрации присадки в рафинате происходит снижение его температуры застывания. Одновременно с увеличением депрессорного эффекта происходит рост выхода масла и температуры плавления гача. Взаимосвязь этих свойств наглядно следует из рисунков 1 и 2: форма кривой застывания рафината в зависимости от концентрации присадки как бы является зеркальным отражением формы кривой выхода масла. Наиболее интенсивный рост выхода масла и температуры плавления гача наблюдается при увеличении содержания присадки от 0,01 до 0,1–0,2 %, так как именно в этой области концентраций происходит наибольшее увеличение депрессорного эффекта ПАВ. Таким образом, при оптимальной концентрации присадки в рафинате, соответствующей минимальной температуре застывания сырья, показатели выхода масла и температуры плавления гача достигают максимальных значений.

Так, в ряду присадок ТюмИИ 222, 200, 79, 77 максимальный выход масла при электродепарафинизации составляет, соответственно, 36,3; 45,1; 50,7; 58,8 %, а температура плавления гача 40,0; 41,0; 41,5; 43,0 °С. Эти данные подтверждаются и соответствующими показателями преломления — разница их значений для масла и гача составляет для приведенного ряда, соответственно, 0,0048; 0,0052; 0,0056 и 0,0065. При этом показатель преломления масла почти не изменяется, снижается лишь показатель преломления гача, что обусловлено уменьшением содержания в нем масла.

По степени эффективности при электродепарафинизации исследованные присадки можно расположить в ряд: АзНИИ–ЦИАТИМ–1 < ТюмИИ 222 < ТюмИИ 200 < ТюмИИ 79 < ТюмИИ 77. В лучшем случае с присадкой ТюмИИ 77 при температуре электроосаждения +5 °С можно получить 58,8 % масла с температурой застывания +2 °С и гач с температурой

плавления 43 °С. Эти показатели уступают соответствующим показателям промышленного процесса депарафинизации в избирательных растворителях.

При температуре депарафинизации +20 °С исследования проводили также в зависимости от концентрации присадок в рафинате, которая изменялась от 0,01 до 2,0 % для сложноэфирных присадок и от 0,05 до 2,0 % — для алкилароматических. Время электроосаждения для присадок АФК, АзНИИ и АзНИИ–ЦИАТИМ–1 было постоянным и составляло 60 мин. При депарафинизации в присутствии сложноэфирных присадок фиксировалось время полного завершения процесса электроосаждения (визуально, до полного осветления объема масла от кристаллов твердых парафинов).

Таблица 3

Электродепарафинизация масляного рафината при температуре +20 °С в присутствии присадок АФК, АзНИИ, АзНИИ–ЦИАТИМ–1, $E_{cp} = 10$ кВ/см, время осаждения 60 мин

Присадка	Концентрация присадки, масс. %	Выход масла, масс. %	Температура застывания масла, °С	Температура плавления гача, °С	Температура застывания рафината, °С	Показатель преломления при 70°С	
						Масла	Гача
АФК	0,05	53,4	34	40,5	37	1,4722	1,4709
	0,25	55,2	30	41,0	37	1,4726	1,4703
	0,50	56,5	23	41,5	37	1,4725	1,4700
	0,75	54,1	25	41,5	36	1,4726	1,4700
	1,00	55,7	24	41,5	36	1,4726	1,4700
	1,50	52,6	22	41,5	36	1,4724	1,4700
	2,00	59,0	28	40,5	34	1,4722	1,4702
АзНИИ	0,05	49,7	28	41,5	37	1,4720	1,4700
	0,25	50,1	28	41,5	37	1,4719	1,4700
	0,50	49,7	23	41,5	36	1,4722	1,4700
	0,75	43,3	34	41,5	37	1,4720	1,4700
	1,00	47,7	26	41,5	36	1,4721	1,4700
	1,50	48,6	20	41,5	35	1,4720	1,4700
	2,00	48,9	22	41,5	35	1,4720	1,4700
АзНИИ–ЦИАТИМ–1	0,05	46,4	18	41,5	37	1,4730	1,4700
	0,25	45,8	18	41,5	37	1,4730	1,4700
	0,50	47,5	18	41,5	37	1,4730	1,4700
	0,75	43,9	10	41,5	37	1,4730	1,4700
	1,00	49,3	9	42,0	36	1,4726	1,4692
	1,50	54,9	16	41,5	35	1,4720	1,4700
	2,00	51,7	18	41,5	35	1,4718	1,4700

В таблице 3 приведены результаты электродепарафинизации масляного рафината при +20 °С в присутствии присадок АФК, АзНИИ и АзНИИ–ЦИАТИМ–1. Как следует из представленных данных, с присадкой

АзНИИ–ЦИАТИМ–1 выход масла в лучшем случае составляет 43,9–54,9 %, температура плавления гача при этом 41,5–42,0 °С. Присадки АФК и АзНИИ по степени разделения рафината менее эффективны по сравнению с АзНИИ–ЦИАТИМ–1: температура застывания масла выше температуры депарафинизации, что говорит о неполном удалении кристаллов твердых парафиновых углеводородов из объема масла. Это приводит также и к дополнительному снижению показателя преломления масла. По температуре плавления гача и его показателю преломления все алкилароматические присадки находятся на одном уровне.

Оценивая эффективность алкилароматических присадок при электродепарафинизации по разнице показателей преломления масла и гача, можно отметить, что в ряду присадок АФК, АзНИИ, АзНИИ–ЦИАТИМ–1 эта разница в лучших случаях составляет, соответственно, 0,0026; 0,0026; 0,0030. Это подтверждает большую эффективность присадки АзНИИ–ЦИАТИМ–1.

Показатель преломления рафината при 70 °С во всех опытах — 1,4712.

В лучшем случае при температуре депарафинизации +20 °С с алкилароматическими присадками можно получить 43,9–49,6 % масла с температурой застывания +10 – +18 °С и гач с температурой плавления 41,5–42,0 °С. Эти данные соответствуют содержанию присадки АзНИИ–ЦИАТИМ–1 в рафинате 0,05–0,75 %. Дальнейшее увеличение содержания присадки приводит к некоторому увеличению выхода масла, но качество его при этом, судя по показателю преломления, снижается. Необходимо отметить изменение температуры застывания получаемого депмасла. В интервале концентраций присадки АзНИИ–ЦИАТИМ–1 0,05–0,5 % температура застывания масла не изменяется и составляет +18 °С. Дальнейшее увеличение содержания присадки приводит сначала к уменьшению температуры застывания до +9 °С, а затем к увеличению ее до +18 °С.

Проведенные исследования с алкилароматическими присадками показали, что отсутствие депрессорных свойств этих ПАВ в рафинате обусловливает и отсутствие четкой взаимосвязи между показателями процесса депарафинизации и содержанием присадок в рафинате. Выход масла, температура плавления гача в этих случаях находятся на одном уровне и незначительно изменяются с изменением концентрации присадок.

Результаты экспериментальных данных при проведении процесса со сложноэфирными присадками ТюмИИ 77, 79, 200 и 222 приведены в таблице 4 и на рисунках 3 и 4. Все показатели процесса депарафинизации находятся в прямой зависимости от величины депрессорного эффекта при данной концентрации присадки: с уменьшением температуры застывания рафината происходит одновременный рост выхода масла и температуры плавления получаемого гача. Наиболее наглядно эти зависимости представлены на рисунках 3 и 4.

Таблица 4

**Электродепарафинизация масляного рафината фракции
при температуре +20 °С в присутствии сложнэфирных присадок, $E_{cp} = 10$ кВ/см**

Присадка	Концентрация присадки, масс. %	Выход масла, масс. %	Температура застывания масла, °С	Температура плавления гача, °С	Температура застывания рафината, °С	Показатель преломления гача при 70 °С	Время осаждения, мин.
ТюмИИ 222	0,01	51,2	19	43	29	1,4690	15
	0,05	64,6	19	45	17	1,4680	4
	0,10	74,7	19	47	16	1,4671	3
	0,15	76,5	19	48	15	1,4665	4
	0,25	77,2	19	49	14	1,4661	5
	0,50	80,0	18	51	8	1,4640	6
	0,75	73,3	18	47	10	1,4670	8
	1,00	69,1	18	44	20	1,4685	15
	1,25	62,3	13	40	24	1,4705	16
	1,50	57,0	6	38	27	1,4710	17
2,00	48,1	4	38	31	1,4710	17	
ТюмИИ 200	0,01	48,5	17	41	37	1,4700	5
	0,05	70,1	17	44	20	1,4685	6
	0,10	75,6	17	47	12	1,4670	8
	0,25	78,4	16	49	8	1,4660	10
	0,50	80,8	15	50	9	1,4650	12
	0,75	83,6	14	52	8	1,4630	16
	1,00	83,3	8	52	8	1,4631	18
	1,25	83,4	5	52	8	1,4629	20
	1,50	82,8	7	51	9	1,4640	25
	1,75	82,6	6	51	8	1,4639	27
2,00	83,3	6	52	8	1,4630	30	
ТюмИИ 79	0,01	58,0	18	43,0	36	1,4690	5
	0,05	66,0	18	45,0	28	1,4680	5
	0,10	77,3	18	49,0	8	1,4661	10
	0,25	81,9	18	51,5	6	1,4635	75
	0,30	83,4	16	52,0	6	1,4630	90
	0,40	83,6	10	52,0	7	1,4629	105
	0,50	83,1	3	52,0	7	1,4631	105
	0,60	84,4	3	52,0	5	1,4628	110
	0,80	84,6	4	52,5	7	1,4628	115
	0,90	85,8	3	52,5	8	1,4625	150
	1,00	82,4	4	51,5	9	1,4635	120
1,50	82,4	1	51,5	10	1,4635	120	
2,00	80,0	1	51,0	12	1,4640	150	
ТюмИИ 77	0,01	50,9	18	42,5	36	1,4693	10
	0,05	65,8	18	45,5	8	1,4677	10
	0,10	78,1	18	49,5	8	1,4655	13
	0,25	85,9	14	53,0	9	1,4620	15
	0,40	87,6	10	55,0	8	1,4600	15
	0,50	88,3	8	55,0	7	1,4595	15
	0,60	88,0	7	55,0	7	1,4597	15
	0,70	87,1	6	55,0	8	1,4601	15
	1,00	87,6	3	55,0	8	1,4600	18
	1,25	87,1	3	55,0	7	1,4600	45
	1,50	85,0	2	53,0	5	1,4619	45
2,00	83,0	5	51,5	7	1,4636	50	

Показатель преломления при 70 °С рафината и масла во всех опытах — 1,4712 и 1,4730, соответственно.

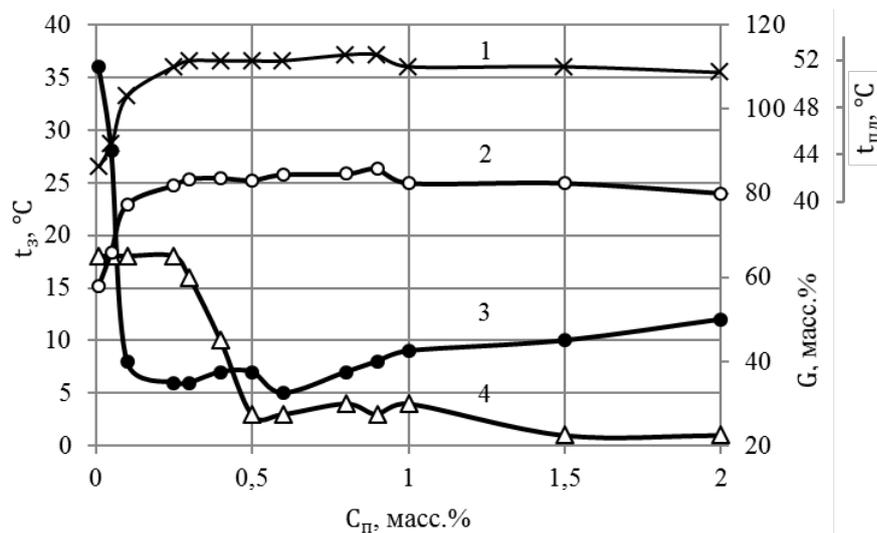


Рис. 3. Показатели процесса электродепарафинизации рафината при +20 °С от концентрации $C_{п}$ присадки ТюмИИ 79: 1 — выход масла G ; 2 — температура плавления гача $t_{пл}$; 3 и 4 — температура застывания $t_{з}$, соответственно, рафината и масла

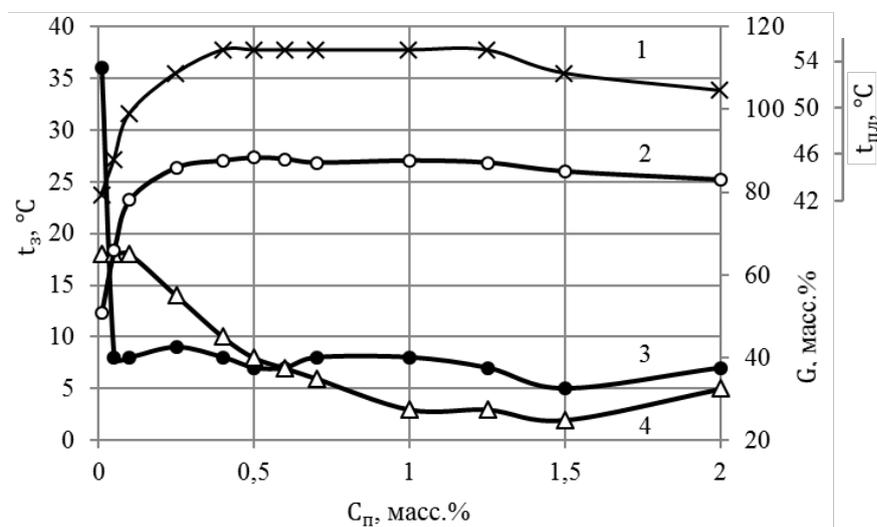


Рис. 4. Показатели процесса электродепарафинизации рафината при +20 °С от концентрации $C_{п}$ присадки ТюмИИ 77: 1 — выход масла G ; 2 — температура плавления гача $t_{пл}$; 3 и 4 — температура застывания $t_{з}$, соответственно, рафината и масла

По достигаемому максимальному эффекту при электродепарафинизации сложноэфирные присадки располагаются в следующий ряд: ТюмИИ 222 < ТюмИИ 200 < ТюмИИ 79 < ТюмИИ 77. В приведенном ряду максимальный выход масла составляет 80,0; 83,6; 85,6 и 88,3 %. Температура плавления гача при этом составляет 51,0; 52,0; 52,5 и 55,0 °С, а разница показателей преломления масла и гача — 0,0090; 0,0101; 0,0105 и 0,0135, соответственно. Наблюдаемый максимальный эффект депарафинизации достигается при концентрации присадок 0,5; 0,75; 0,9 и 0,5 % для ТюмИИ 222, 200, 79 и 77, соответственно. Если сравнить эффективность присадок при любой постоянной концентрации их в рафинате, то они расположатся в такой же ряд.

Необходимо отметить характер изменения температуры застывания масла, которая зависит от концентрации присадки и по мере ее увеличения снижается. Независимо от типа сложноэфирной присадки, снижение температуры застывания масла с увеличением содержания присадки происходит с +17 – +19 °С до +1 – +5 °С. Изменение температуры застывания масла нельзя объяснить увеличением глубины депарафинизации, так как температура электроосаждения оставалась постоянной во всех опытах. Углеводородный состав получаемого масла также не изменяется, так как при проведении электродепарафинизации в каждом случае добивались завершения осаждения до полного осаждения кристаллов парафинов из масла.

Из анализа полученных данных можно заключить, что область концентрации присадки, при которой наблюдается максимальный депрессорный эффект (наибольшее снижение температуры застывания рафината), совпадает с областью концентрации присадки, при которой наблюдается начало снижения температуры застывания получаемого масла. Так, с присадкой ТюмИИ 222 минимальная температура застывания рафината (+8 °С) наблюдается при концентрации присадки 0,5 %. При этой же концентрации наблюдается максимальный выход масла при электродепарафинизации (80 %) и начало снижения температуры застывания масла (с +19 до +18 °С). Для присадок ТюмИИ 222, 200, 79 и 77 эта область концентраций составляет, соответственно, 0,25–0,5 %; 0,15–0,25 %; 0,25–0,30 % и 0,10–0,25 %.

Время завершения электроосаждения для всех сложноэфирных присадок с ростом их концентрации в рафинате увеличивается. Если сравнить время завершения осаждения при постоянной концентрации ПАВ, то присадки можно расположить в ряд: ТюмИИ 222 < ТюмИИ 200 < ТюмИИ 77 < ТюмИИ 79.

Установленная взаимосвязь депрессорных свойств ПАВ и электрокинетических параметров парафинсодержащих дисперсных систем объясняет эффективность присадок при электродепарафинизации. Сложноэфирные присадки, обладая более высокими депрессорными свойствами по сравнению с алкилароматическими, показывают и большую эффективность при использовании их в процессе электродепарафинизации.

Разделение рафината с алкилароматическими присадками, независимо от температуры депарафинизации, неэффективно, о чем свидетельствует высокая температура застывания получаемого масла, низкая температура плавления гача, незначительная разница показателей преломления масла и гача. Повышение температуры электроосаждения с +5 до +20 °С позволяет значительно улучшить показатели процесса. Так, если при температуре +5 °С в лучшем случае с присадкой АзНИИ–ЦИАТИМ–1 можно получить 18,5 % масла, то при повышении температуры до +20 °С выход масла с этой же присадкой увеличивается до 54,9 %. При этом также наблюдается и рост температуры плавления гача — с 39 до 42 °С (см. табл. 2, 3).

Повышение температуры электроосаждения приводит к увеличению выхода масла, температуры плавления гача и для всех сложноэфирных присадок. Так, если при температуре электродепарафинизации +5 °С для присадок ТюмИИ 222, 200, 79 и 77 при их концентрациях в рафинате 0,1 % выход масла составляет, соответственно, 24,2; 30,8; 45,8 и 54,5 %, а температура плавления гача 39,0; 39,0; 40,0; 42,0 °С, соответственно, то повышение температуры до +20 °С приводит к увеличению этих показателей по выходу масла — до 74,7; 75,6; 77,3 и 78,1 %, соответственно, по температуре плавления гача — до 47,0; 47,5; 49,0 и 49,5 °С, соответственно. При этом, в отличие от алкилароматических присадок, происходит также и снижение показателя преломления гача.

Улучшение показателей процесса депарафинизации при увеличении температуры электроосаждения обусловлено, с одной стороны, значительным снижением вязкости дисперсионной среды, что облегчает процесс перемещения частиц в электрическом поле, и, с другой стороны, изменением углеводородного состава получаемого масла и гача. Увеличение температуры электроосаждения приводит к переходу в дисперсионную среду (масло) части среднеплавких парафиновых углеводородов. Таким образом, если при электроосаждении при +5 °С эта часть парафиновых углеводородов переходила в гач, то при +20 °С они растворяются в масле. Это подтверждается анализом продуктов депарафинизации: увеличение температуры электроосаждения (в присутствии присадки АзНИИ–ЦИАТИМ–1) приводит к росту температуры застывания масла с +2 – +3 °С до +9 – +18 °С и снижению его показателя преломления с 1,4742 до 1,4730.

Таким образом, при температурах депарафинизации +5 и +20 °С углеводородный состав депмасла различен. Это объясняет изменение температуры застывания получаемого масла. При температуре электроосаждения +20 °С и небольших концентрациях ПАВ в рафинате вся присадка вместе с дисперсной фазой осаждается на электроде, что подтверждается постоянным значением температуры застывания масла: +17 – +19 °С (см. рис. 3, 4; см. табл. 4). Дальнейшее увеличение содержания присадки приводит к снижению температуры застывания получаемого масла до +2 – +5 °С. Это можно объяснить тем, что после достижения некоторой определенной концентрации присадки происходит насыщение кристаллов пара-

фина присадкой и переход избытка ее в дисперсионную среду, где проявляются депрессорные свойства присадки — снижается температура застывания масла. Для каждой присадки переход ее в дисперсионную среду зависит от индивидуальных свойств присадки, но во всех случаях начало перехода присадки происходит при ее содержании в рафинате, соответствующем области оптимальной концентрации, при которой наблюдается максимальный депрессорный эффект. Отсутствие такого явления при температуре электроосаждения +5 °С, где температура застывания масла остается на одном уровне (+1 – +4 °С), можно объяснить тем, что в масле такого углеводородного состава сложноэфирные присадки не проявляют депрессорных свойств.

Так как переход присадки в масло происходит в области оптимальной ее концентрации в рафинате, то, следовательно, по изменению температуры застывания масла можно судить о характере распределения присадки между твердой и жидкой фазами.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что проведение процесса электродепарафинизации при температуре электроосаждения +20 °С приводит к более четкому разделению рафината, так как при этом достигается максимальный выход масла и наиболее высокая температура плавления гача (см. табл. 4). Разница показателей преломления масла и гача при этом также достигает максимального значения. Наличие в получаемом при температуре депарафинизации +20 °С масле среднетемпературной части парафиновых углеводородов не снижает его качества, так как известно, что парафиновые углеводороды обладают высоким индексом вязкости.

Различие сложноэфирных присадок по достигаемому эффекту при электродепарафинизации объясняется химическим строением ПАВ. Так, в ряду присадок ТюмИИ 222, 200, 79, 77 происходит увеличение кратности связи алифатической дикарбоновой кислоты и переход к кислоте, содержащей в своем составе ароматическое ядро. В этой же последовательности увеличивается и эффективность присадок при электродепарафинизации: повышаются выход масла и температура плавления гача, растет разница показателей преломления масла и гача.

Сравнивая результаты измерения времени завершения электроосаждения при температуре депарафинизации +20 °С, сложноэфирные присадки можно расположить в ряд: ТюмИИ 222 < ТюмИИ 200 < ТюмИИ 77 < ТюмИИ 79. В этом ряду происходит увеличение времени завершения процесса электроосаждения. Причем в этом же ряду наблюдается и увеличение степени кратности связи дикарбоновой кислоты присадки. Если предположить, что в этой же последовательности происходит и увеличение заряда кристаллов парафина, то можно объяснить влияние ПАВ на время электроосаждения. Известно, что характеристикой начала процесса электроосаждения являются такие величины, как $E_{кр}$ и $\tau_{кр}$ — критическая напряженность электрического поля и критическое время, до значения ко-

торых процесса электроосаждения не происходит. Параметры $E_{кр}$ и $\tau_{кр}$ взаимосвязаны и, кроме этого, зависят от длительности наблюдения. Это обусловлено тем, что для начала процесса осаждения необходимо образование первичных агрегатов частиц, которые и осаждаются на электроде. Чем быстрее идет агрегация частиц, тем меньше $\tau_{кр}$. Начальной агрегации способствует наложение внешнего электрического поля ($E_{кр}$) — в этом случае агрегация частиц происходит по механизму диполь-дипольного взаимодействия.

В данной работе напряженность внешнего электрического поля оставалась постоянной. Таким образом, начало осаждения определялось только фактором $\tau_{кр}$, который можно косвенно соотносить со временем завершения электроосаждения. От величины заряда поверхности частиц будет зависеть и $\tau_{кр}$. Диполь-дипольное взаимодействие обусловлено степенью поляризации двойного электрического слоя (ДЭС) в электрическом поле. При высоком заряде частицы противоионы прочно связаны с поверхностью, при этом ДЭС тонкий и трудно поляризуется во внешнем поле. Это приводит к увеличению $\tau_{кр}$ и, следовательно, времени электроосаждения. При невысоком заряде слой противоионов слабо связан с поверхностью, ДЭС легко поляризуется, что приводит к уменьшению $\tau_{кр}$, быстрой агрегации частиц и снижению времени электроосаждения. Таким образом, в ряду присадок ТюмИИ 222, 200, 77 и 79 происходит увеличение электрического заряда частиц парафина, что приводит, с одной стороны, к увеличению выхода масла, с другой стороны, к росту времени электроосаждения.

Увеличение времени осаждения с ростом концентрации присадки в рафинате можно объяснить двумя факторами. Во-первых, увеличение содержания присадки приводит к повышению заряда частиц, что, как было показано, приводит к росту $\tau_{кр}$. Во-вторых, после достижения оптимальной концентрации присадки наблюдается переход избытка ее, то есть носителей заряда, в масло, что приводит к уменьшению скачка потенциала на границе дисперсная фаза — дисперсионная среда и, следовательно, к ослаблению движущей электрофоретической силы, действующей на частицы.

Выводы

Показана возможность депарафинизации масляного рафината при положительных температурах в присутствии алкилароматических и сложнотерпеноидных депрессорных присадок в постоянном неоднородном электрическом поле без многократного разбавления сырья избирательными растворителями и глубокого охлаждения получаемой суспензии.

Существует прямая зависимость между депрессорными свойствами присадок и их эффективностью при электродепарафинизации: область концентрации ПАВ, при которой наблюдается максимальный депрессорный эффект, соответствует области концентрации присадки,

при которой наблюдается наибольший выход масла и максимальная температура плавления гача.

Степень разделения масляного рафината в присутствии сложноэфирных присадок зависит от химического строения используемых при их синтезе дикарбоновых кислот: с увеличением кратности связи дикарбоновой кислоты и при переходе к кислоте, содержащей ароматическое кольцо, эффективность присадок повышается в ряду: ТюмИИ 222 < ТюмИИ 200 < ТюмИИ 79 < ТюмИИ 77. В лучшем случае в присутствии 0,5 % присадки ТюмИИ 77 при температуре электроосаждения +20 °С выход масла с температурой застывания +3 °С достигает 88,3 %, температура плавления гача — 55 °С.

По изменению температуры застывания, получаемого при электродепарафинизации масла, можно судить о характере распределения присадки между фазами. Область насыщения кристаллов парафина присадкой совпадает с областью концентрации присадки, где наблюдается наибольший выход масла и максимальная депрессия температуры застывания рафината.

Существует взаимосвязь между величиной электрического заряда кристаллов парафина и временем завершения процесса электроосаждения, что связано с характером поляризации двойного электрического слоя частиц в электрическом поле и последующим их диполь-дипольным взаимодействием.

Список источников

1. Выделение твердых парафинов из тяжелых нефтяных фракций в электрическом поле / А. Л. Савченков, С. Г. Агаев, О. П. Дерюгина [и др.]. – DOI 10.31660/0445-0108-2022-3-83-95. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2022. – № 3. – С. 83–95.
2. Переверзев, А. Н. Производство парафинов / А. Н. Переверзев, Н. Ф. Богданов, Ю. Н. Рошин. – Москва : Химия, 1973. – 224 с. – Текст : непосредственный.
3. Агаев, С. Г. Депарафинизация масляного сырья в электрическом поле / С. Г. Агаев, А. Н. Халин. – Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 3. – С. 38–42.
4. Агаев, С. Г. Депарафинизация летнего дизельного топлива Антипинского НПЗ в постоянном электрическом поле высокого напряжения / С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев, Е. Ю. Зима. – Текст : непосредственный // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 10. – С. 6–8.
5. Агаев, С. Г. Распределение n-алканов в продуктах электродепарафинизации дизельного топлива / С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев. – DOI 10.7868/S0028242118020028. – Текст : непосредственный // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58, № 2. – С. 125–129.
6. Агаев, С. Г. Электродепарафинизация дизельных топлив / С. Г. Агаев, С. В. Гульятеев. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2006. – № 3 (57). – С. 72–76.

7. Roa, M. Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites / M. Roa, J. M. Cruz-Duarte, R. Correa. – Text : electronic // *Fuel*. – 2021. – Vol. 287. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119440>.
8. Effects of the particle concentration on the electro-dehydration of simulated SAGD produced ultra-heavy oil / B. Li, Z. Sun, Z. Wang [et al.]. – DOI 10.1016/j.cherd.2019.09.004. – Direct text // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – Vol. 151. – P. 157–167.
9. Strelets, L. A. Effect of enhanced oil recovery on the composition and rheological properties of heavy crude oil / L. A. Strelets, S. O. Ilyin. – Text : electronic // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 203. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>.
10. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions / I. Kralova, J. Sjöblom, G. Øye [et al.]. – DOI 10.1016/j.cis.2011.09.001. – Direct text // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 169, Issue 2. – P. 106–127.
11. The study of asphaltene desorption from the iron surface with molecular dynamics method / M. Hekmatifar, D. Toghraie, A. Khosravi [et al.]. – DOI 10.1016/j.molliq.2020.114325. – Direct text // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 318. – P. 10–19.
12. Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy / J. Castillo, V. Vargas, V. Piscitelli [et al.]. – DOI 10.1016/j.petrol.2017.01.019. – Direct text // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 151. – P. 248–253.
13. Савченков, А. Л. Влияние маслорастворимых присадок на электрокинетические и депрессорные свойства дистиллятного рафината из смеси нефтей Западной Сибири / А. Л. Савченков, С. Г. Агаев. – Текст : непосредственный // *Нефть и газ*. – 1989. – № 11. – С. 41–45.
14. Савченков, А. Л. О распределении сложноэфирных депрессорных присадок в масляном рафинате / А. Л. Савченков, С. Г. Агаев. – Текст : непосредственный // *Химия и технология топлив и масел*. – 1991. – № 5. – С. 29–30.
15. Агаев, С. Г. Электродепарафинизация Уренгойской нефти / С. Г. Агаев, А. Л. Савченков. – Текст : непосредственный // *Химия и технология топлив и масел*. – 1996. – № 6. – С. 18–19.
16. Агаев, С. Г. Диэлектрические и электрофоретические свойства парафинсодержащих дисперсий / С. Г. Агаев, Л. В. Таранова. – Текст : непосредственный // *Химия и технология топлив и масел*. – 1986. – № 10. – С. 27–29.
17. Агаев, С. Г. Улучшение низкотемпературных свойств высокопарафинистых масел с помощью композиций сложных эфиров пентаэритрита и депрессатора АзНИИ / С. Г. Агаев, Л. В. Таранова. – Текст : непосредственный // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1986. – № 1. – С. 39–43.

References

1. Savchenkov, A. L., Agaev, S. G., Deryugina, O. P., Skvortsova, E. N., & Mozyrev, A. G. (2022). Separation of solid paraffins from heavy oil fractions in an electric field. *Oil and Gas Studies*, (3), pp. 83-95. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2022-3-83-95

2. Pereverzev, A. N., Bogdanov, N. F., & Roshchin, Yu. N. (1973). *Proizvodstvo parafinov*. Moscow, Khimiya Publ., 224 p. (In Russian).
3. Agaev, S. G., & Khalin, A. N. (2001). Dewaxing of lube stock in an electric field. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, (3), pp. 38-42. (In Russian).
4. Agaev, S. G., Yakovlev, N. S., & Zima, E. Yu. (2011). Dewaxing of summer diesel fuel of Antipinsky refinery in a high voltage constant electric field. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, (10), pp. 6-8. (In Russian).
5. Agaev, S. G., & Yakovlev, N. S. (2018). Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel. *Petroleum Chemistry*, 58(3), pp. 174-178. (In English). DOI: 10.1134/S0965544118030027
6. Agaev, S. G. & Gulyaev, S. V. (2006). Elektrodeparafinizatsiya dizel'nykh topliv. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz*, (3(57)), pp. 72-76. (In Russian).
7. Roa, M., Cruz-Duarte, J. M., & Correa, R. (2021). Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites. *Fuel*, 287. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119440>
8. Li, B., Sun, Z., Wang, Z., Wang, J., Wang, Z., Dou, X.,... Liu, H. (2019). Effects of the particle concentration on the electro-dehydration of simulated SAGD produced ultra-heavy oil. *Chemical Engineering Research and Design*, (151), pp. 157-167. (In English). DOI: 10.1016/j.cherd.2019.09.004
9. Strelets, L. A., & Ilyin, S. O. (2021). Effect of enhanced oil recovery on the composition and rheological properties of heavy crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>
10. Kralova, I., Sjöblom, J., Øye, G., Simon, S., Grimes, B. A., & Paso, K. (2011). Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(2), pp. 106-127. (In English). DOI: 10.1016/j.cis.2011.09.001
11. Hekmatifar, M., Toghraie, D., Khosravi, A., Saberi, F., Soltani, F., Sabatvand, R., & Goldanlou, A. Sh. (2020). The study of asphaltene desorption from the iron surface with molecular dynamics method. *Journal of Molecular Liquids*, 318, pp. 10-19. (In English). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114325
12. Castillo, J., Vargas, V., Piscitelli, V., Ordoñez, L., & Rojas, H. (2017). Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 151, pp. 248-253. (In English). DOI: 10.1016/j.petrol.2017.01.019
13. Savchenkov, A. L., & Agaev, S. G. (1989). Vliyanie maslorastvorimykh prisadok na elektrokineticheskie i depressornye svoystva distillyatnogo rafinata iz smesi neftey Zapadnoy Sibiri. *Neft' i gaz*, (11), pp. 41-45. (In Russian).
14. Savchenkov, A. L., & Agaev, S. G. (1991). Distribution of ester pour-point depressants in oil raffinate. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 27(5), pp. 274-275. (In English).
15. Agaev, S. G., & Savchenkov, A. L. (1996). Electrodeparaffinization of Uren-goy oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, (6), pp. 18-19. (In Russian).
16. Agaev, S. G., & Taranova, L. V. (1986). Dielectric and electrophoretic properties of wax dispersions in the presence of pour depressants. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 22(10), pp. 541-545. (In English).

17. Agaev S. G. & Taranova, L. V. (1986). Uluchshenie nizkotemperaturnykh svoystv vysokoparafinistykh masel s pomoshch'yu kompozitsiy slozhnykh efirov pentaeritrita i depressatora AzNII. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz, (1), pp. 39-43. (In Russian).

Информация об авторах

Information about the authors

Савченков Андрей Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, savchenkoval@tyuiu.ru

Andrey L. Savchenkov, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, savchenkoval@tyuiu.ru

Агаев Славик Гамид оглы, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Slavik G. Agaev, Doctor of Engineering, Professor, Chief Researcher at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Яковлев Николай Семенович, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Nikolay S. Yakovlev, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Таранова Любовь Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Lyubov V. Taranova, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

Статья поступила в редакцию 28.02.2023; одобрена после рецензирования 10.03.2023; принята к публикации 15.03.2023.

The article was submitted 28.02.2023; approved after reviewing 10.03.2023; accepted for publication 15.03.2023.