



Новые пути использования парафиновых углеводородов

Содержание

- 1. Определение, способы получения и применение*
- 2. Схемы производства твердых углеводородов*
- 3. Предложения по увеличению объемов производства*
- 4. Улучшение качества парафинов*
- 5. Направления дальнейшего развития производства и использования парафиновых углеводородов*

Твердые парафины

Химический состав (ММ 300-450) :

- 82-92 % масс н-алканов от $C_{16}H_{34}$ до $C_{38}H_{78}$
- 0,1-5 % масс. ароматических углеводородов
- остальное – изоалканы и нафтены с 1-3 кольцами, 5- и 6-членного строения и длинными боковыми цепями преимущественно н-строения

Свойства:

- Т-ра плавления 45-65 °С
- Содержание масла – 0,2 – 5 % масс. (состоит из легкоплавких н-алканов и масла – остатка исходного сырья примерно 50 : 50)
- Цвет, запах, содержание бенз- α -пирена, массовая доля серы, содержание фенола, фурфурола
- Высокая твердость, хрупкость, прочность на сжатие, низкая пенетрация, морозостойкость, адгезия, эластичность
- Химическая инертность, гидрофобность, легкая окисляемость

УГВ	Мол. масса	Т-ра, °С		Вязк. кинем. при т-ре мм ² /с	
		плавления	кипения	50°С	100 °С
C ₁₄ H ₃₀	198,41	5,5	253,6	-	-
C ₁₅ H ₃₂	212,44	9,81	270,6	-	-
C ₁₆ H ₃₄	226,46	18,14	286,1	2,44	1,26
C ₁₇ H ₃₆	240,48	21,72	306,7	2,8	1,40
C ₁₈ H ₃₈	254,50	28,0	317,5	3,07	-
C ₁₉ H ₄₀	268,53	32,0	331,7	-	-
C ₂₀ H ₄₂	282,56	36,6	345,3	-	-
C ₂₁ H ₄₄	296,58	40,3	358,4	4,65	2,07
C ₂₂ H ₄₆	310,61	44,5	370,8	-	-
C ₂₃ H ₄₈	324,63	47,5	382,7	2,92(90°)	-
C ₂₄ H ₅₀	338,66	50,6	394,6	6,77	2,80
C ₂₅ H ₅₂	352,69	53,5	403	7,60	2,95
C ₂₆ H ₅₄	366,72	56,2	416	8,43	3,23
C ₂₇ H ₅₆	380,74	59,1	425	-	-
C ₂₈ H ₅₈	394,76	61,2	444	4,45(90-)	-
C ₃₀ H ₆₂	422,80	64,7	455	-	4,36
C ₃₁ H ₆₄	436,83	67,2	468	5,67(90°)	-
C ₃₂ H ₆₆	450,85	69,6	476	-	5,36
C ₃₃ H ₆₈	464,87	71,8	483	-	-
C ₃₅ H ₇₂	492,93	74,6	498	-	5,99
C ₃₆ H ₇₄	506,95	75,8	504	-	-
C ₃₈ H ₇₈	535,00	79,3	522	-	-
C ₃₉ H ₈₀	549,03	80,1	529	-	-
C ₄₀ H ₈₂	563,06	81,4	536	-	-

Определение. Основные свойства

Группы углеводородов	Выход в % мас. на масляную фракцию, выкипающую в пределах (НОРСИ):		
	300 - 400 °C	400 - 500 °C	Выше 500 °C
Парафиновые нормального и изостроения		3,5 1,4 0,4	
Нафтеновые с боковыми цепями нормального и изостроения		3,3 4,1 10,1	
Ароматические с боковыми цепями нормального и изостроения		0,2 1,3 2,4	
Всего:	7,0 6,8		12,9



Способы получения твердых углеводородов

- **Депарафинизация** – обработка нефтяных рафинатов растворителями.

Недостатки

- Высокие операционные расходы (ОРЕХ)
- ТУ - побочный продукт
- Недостаточно избирательное действие растворителей



- **GTL** – гидрокаталитический процесс получения парафина из газа

Преимущества

- Получение высококачественного продукта
- Улучшение экономики процесса
- Экологическая безопасность

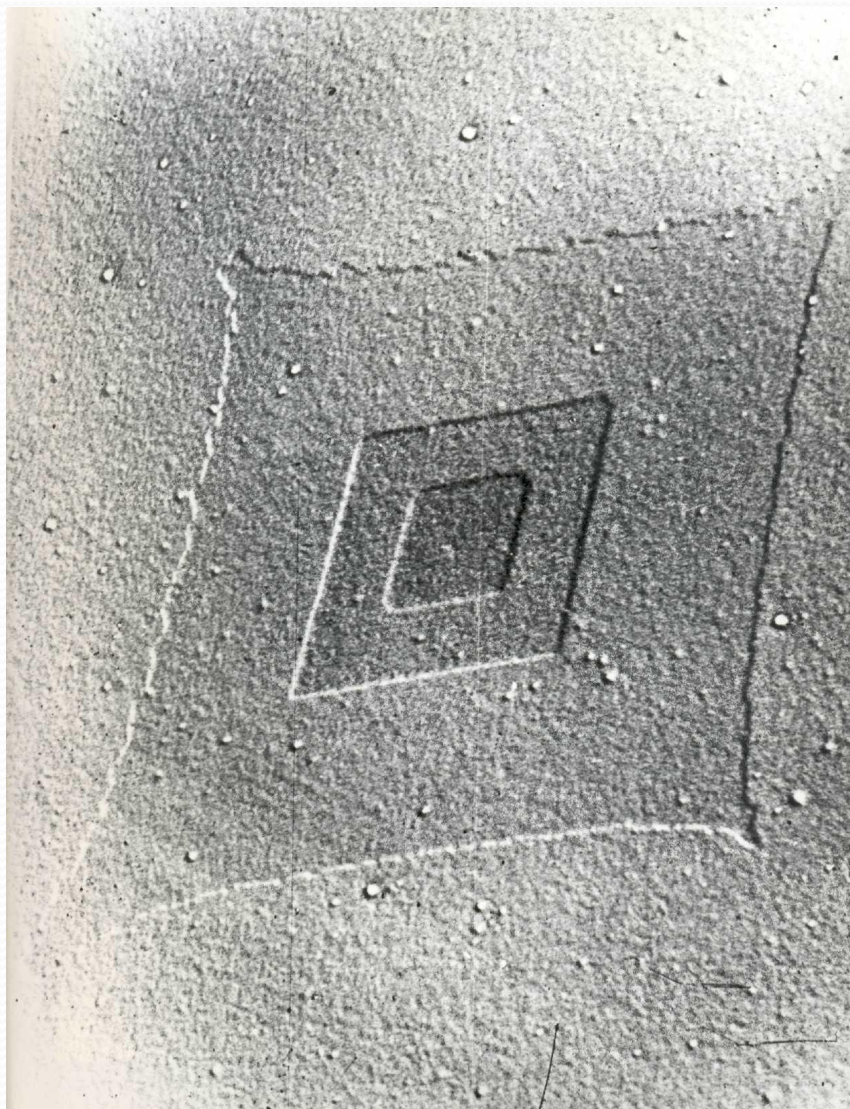
1. Зарождение кристаллов. Н-алканы



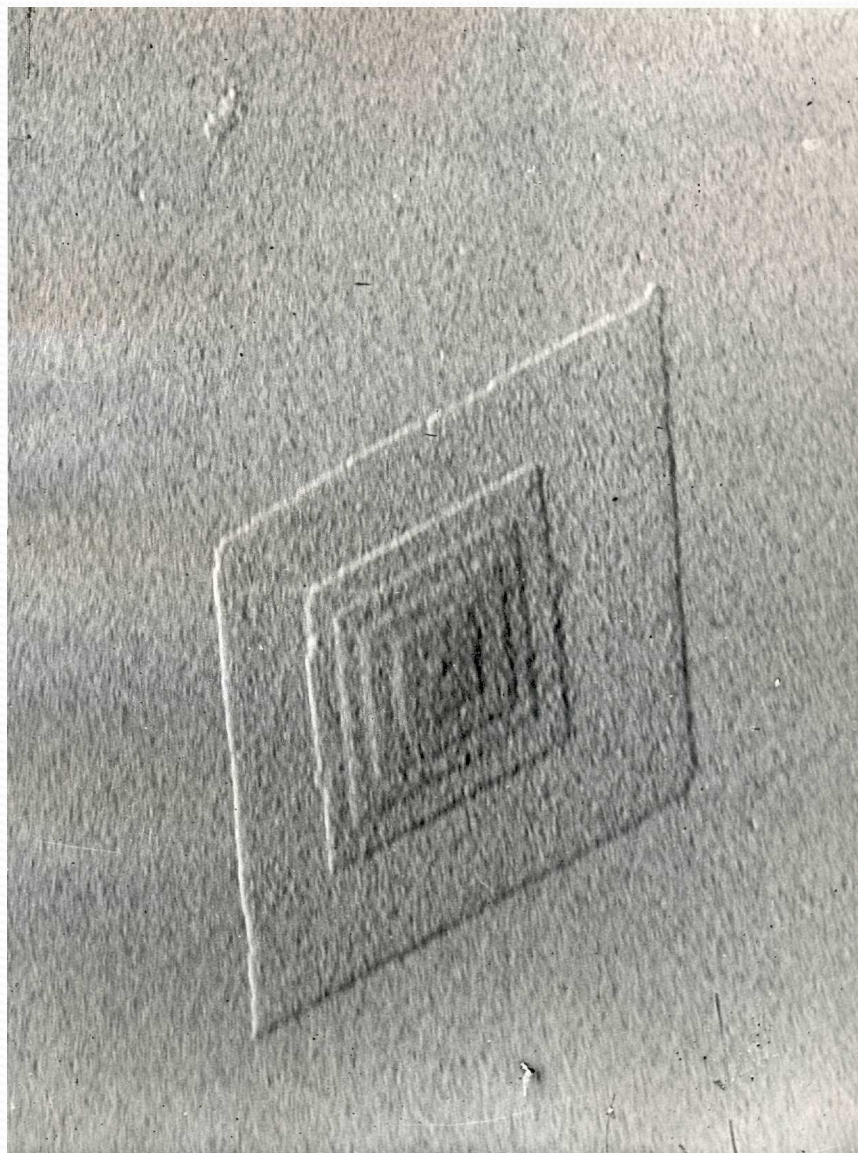
2. Н-алканы



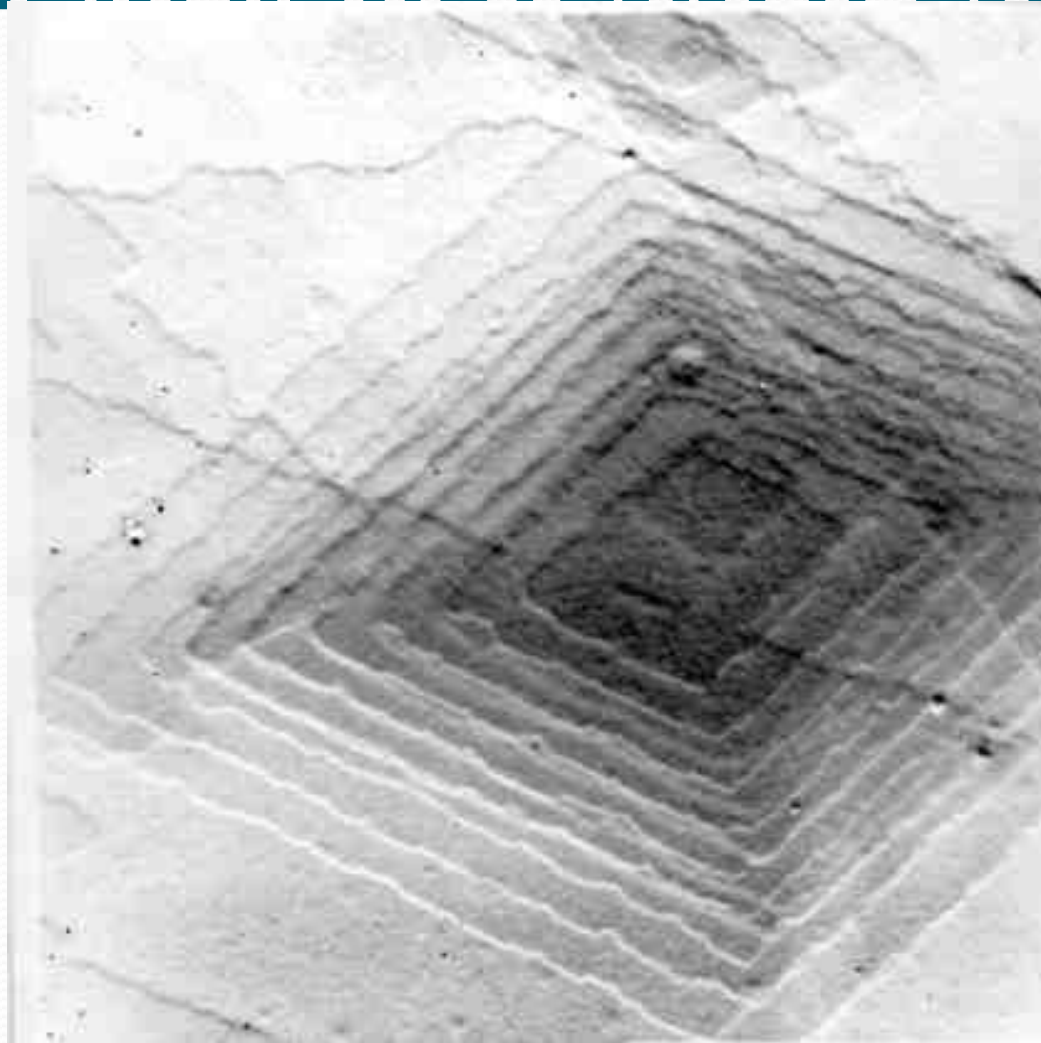
3. Н-алканы



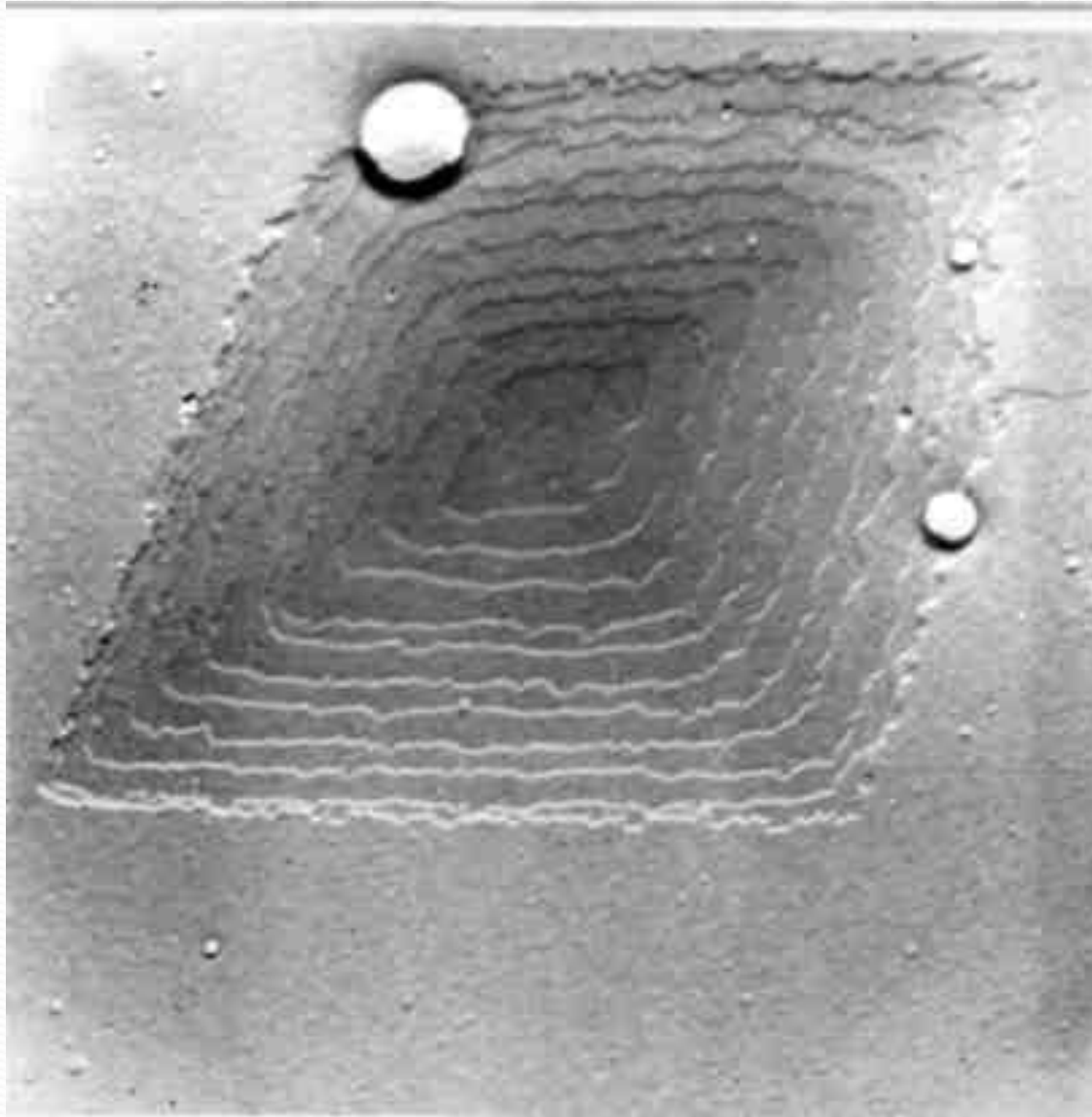
4. Н-алканы (ромб)



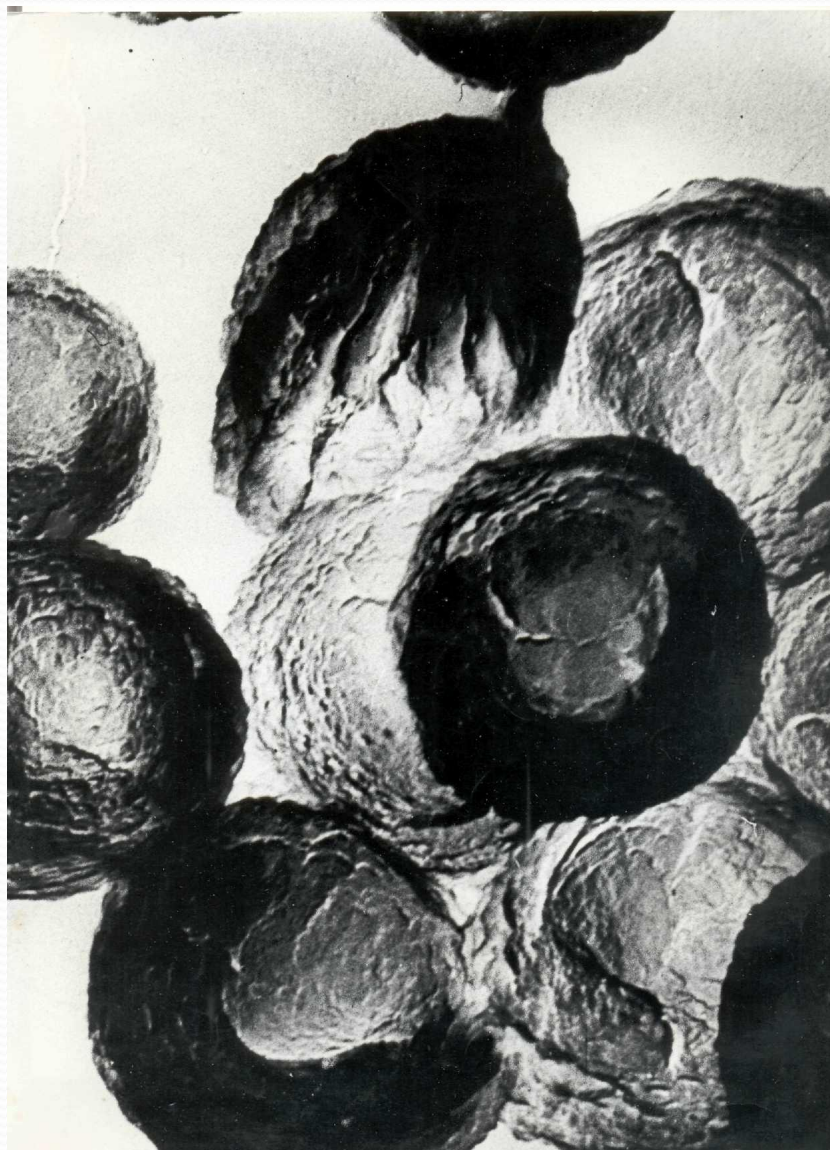
Сформировавшийся крупный кристалл n-алкана



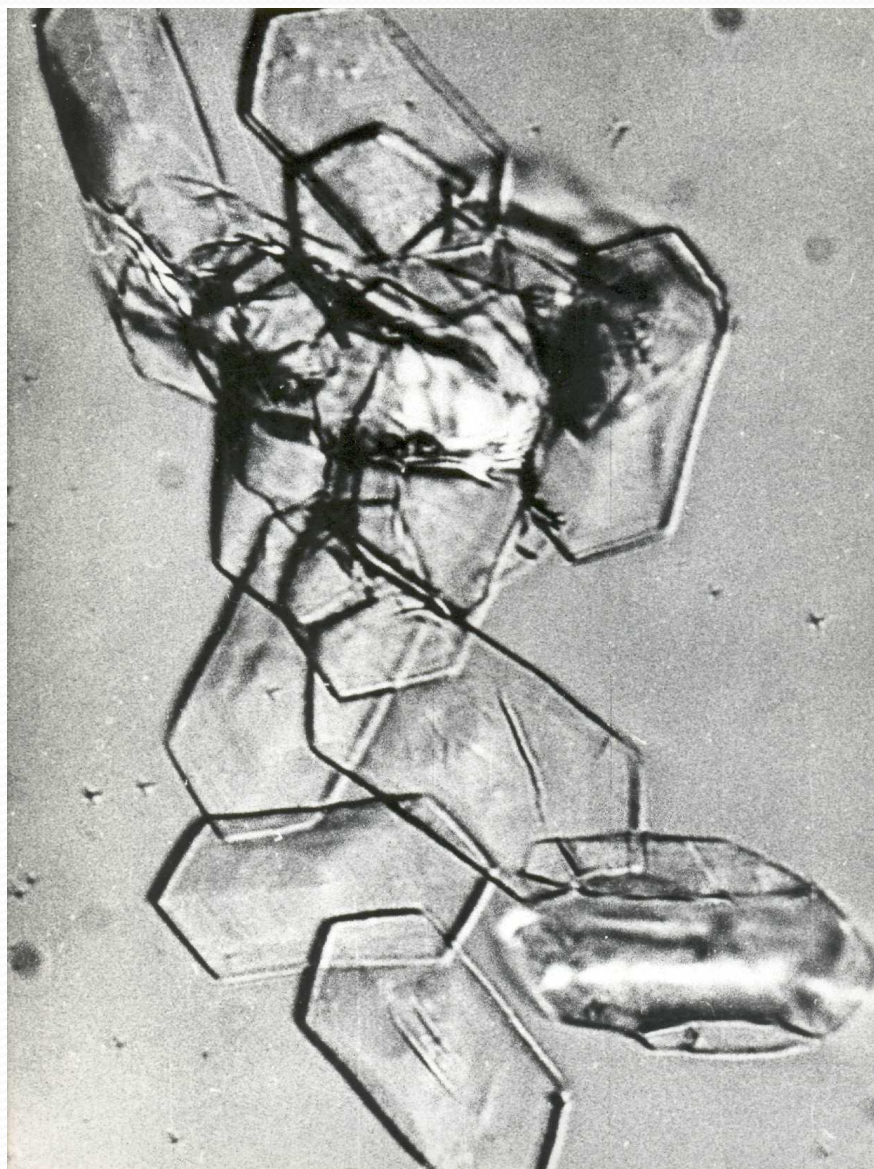
Кристалл изопарафина



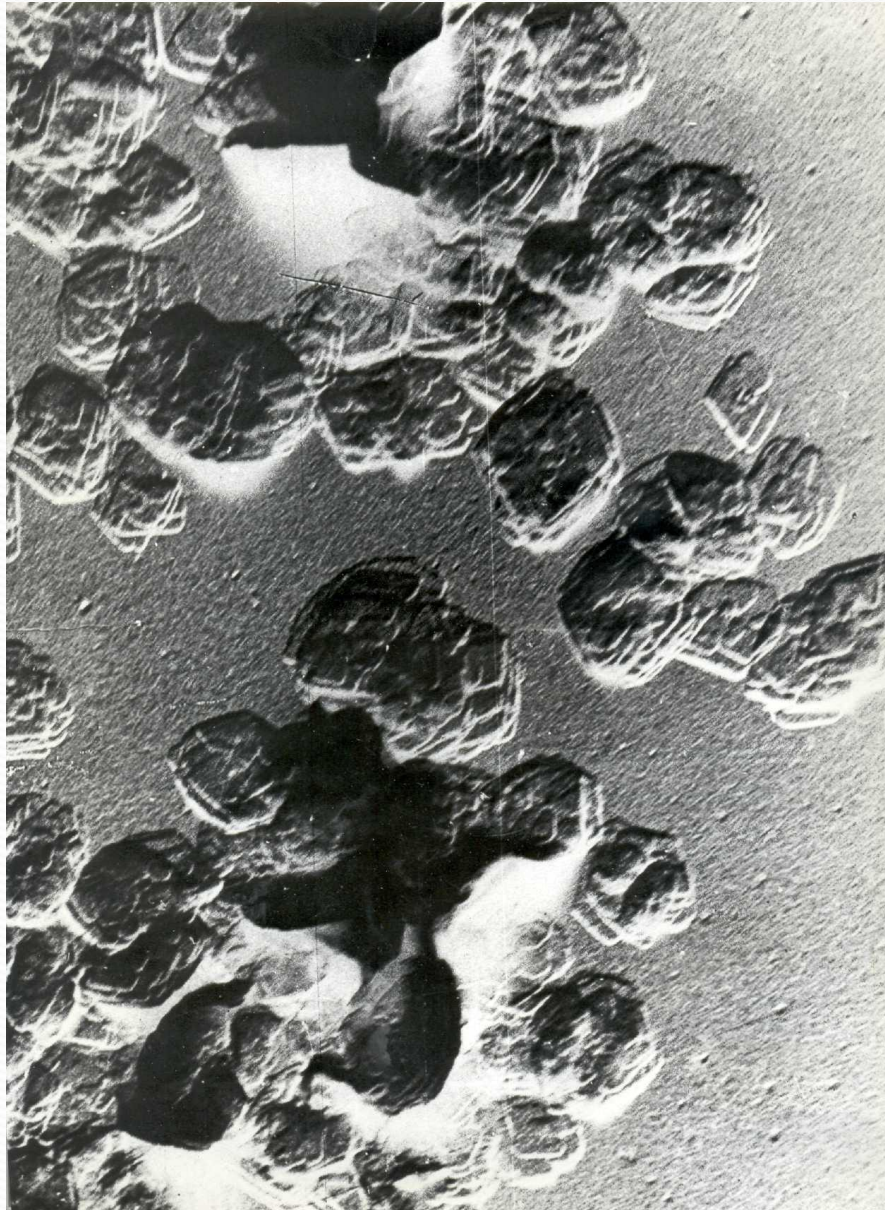
СМОЛЫ



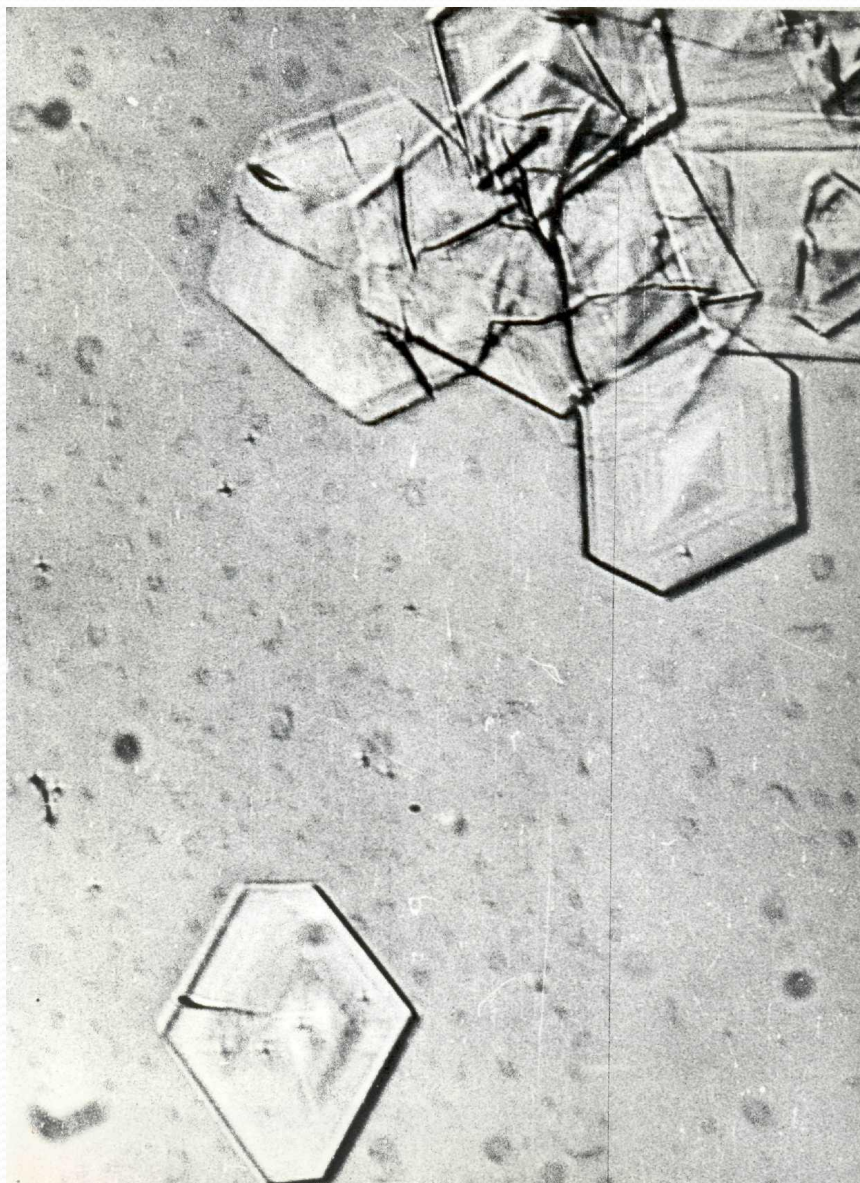
Нафтенны



Ароматические углеводороды



10% нафтенос, 90% н-алканос



По степени обезмасливания и очистки парафины подразделяют на высокоочищенные (марки П и В) и очищенные (марки Т и С)

В зависимости от степени очистки и области применения установлены следующие марки твердых парафинов:

П-1 и П-2 – высокоочищенные (пищевые)

V_2, V_3, V_4, V_5 – высокоочищенные, глубоко обезмасленные

Т-1, Т-2, Т-3, С – очищенные парафины технического назначения

Нефтяные церезины

Химический состав (ММ 500-700):

- смесь изо- и н-алканов от C_{36} до C_{55}
- остальное – парафино-нафтеновые и парафино-нафтено-ароматические углеводороды

Строение: мелкокристаллическая структура

Свойства:

- Т-ра каплепадения 55 – 100 °С и выше
- Большая вязкость и способность эффективно загущать масло и твердые парафины

Области применения:

- производство смазок, вазелинов, кремов, копировальной бумаги, восковых составов
- изоляционный материал в электро- и радиотехнике и гальванопластике
- для предохранения от разъедания емкостей кислотами и щелочами

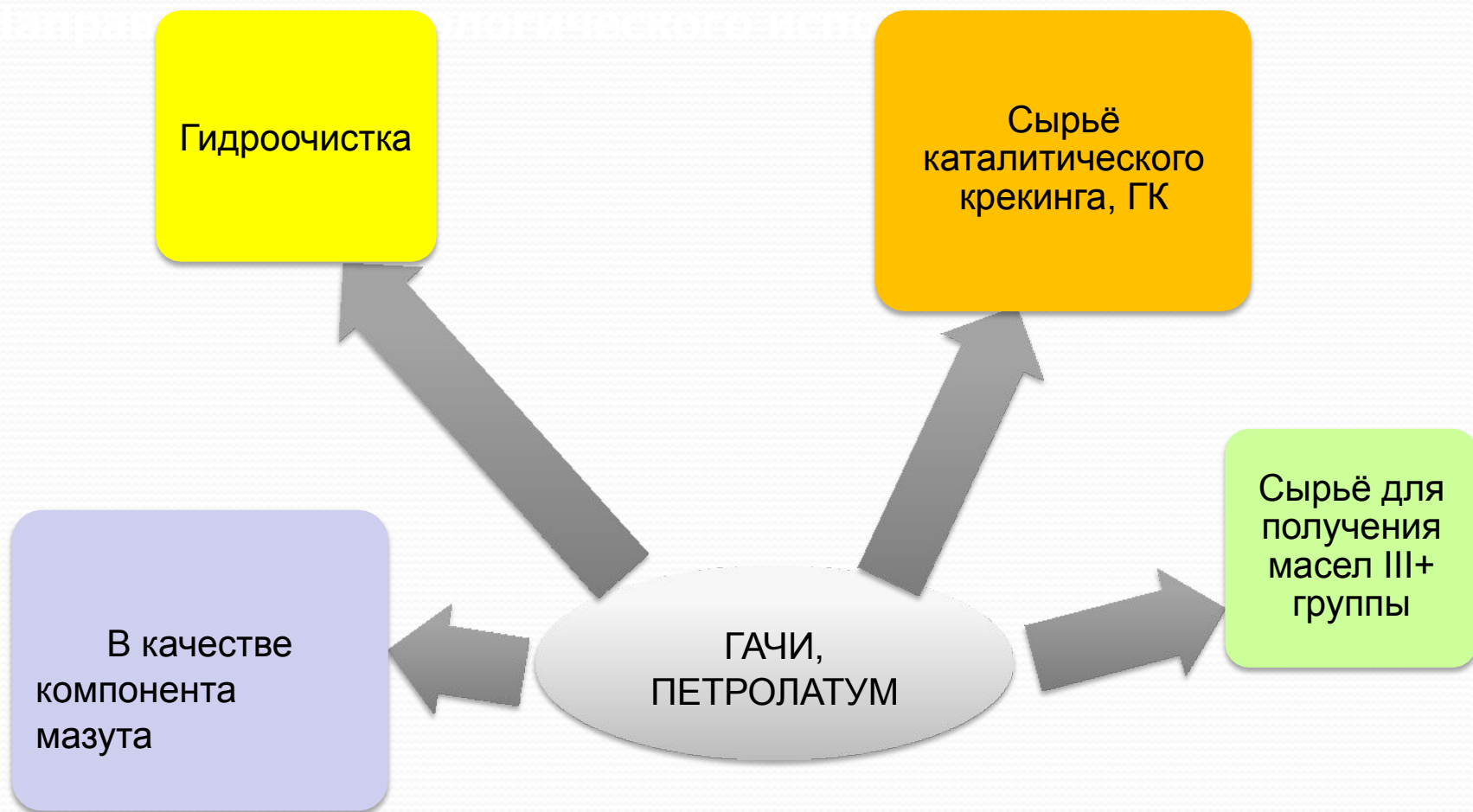
Марки церезинов нефтяных: 65Н, 70Н, 80Н

- Церезин не содержит летучих компонентов, его температура кипения выше 400°C , а температура вспышки не менее 260°C .
- Церезин синтетический высокоплавкий по ГОСТ 7658-74 – смесь твердых углеводородов метанового ряда, преимущественно нормального строения, получают синтезом оксида углерода и водорода. В зависимости от области применения выпускают высокоплавкий синтетический церезин марки 100 с очень низкой пенетрацией 4 мм^{-1}

Характеристики основных марок церезинов

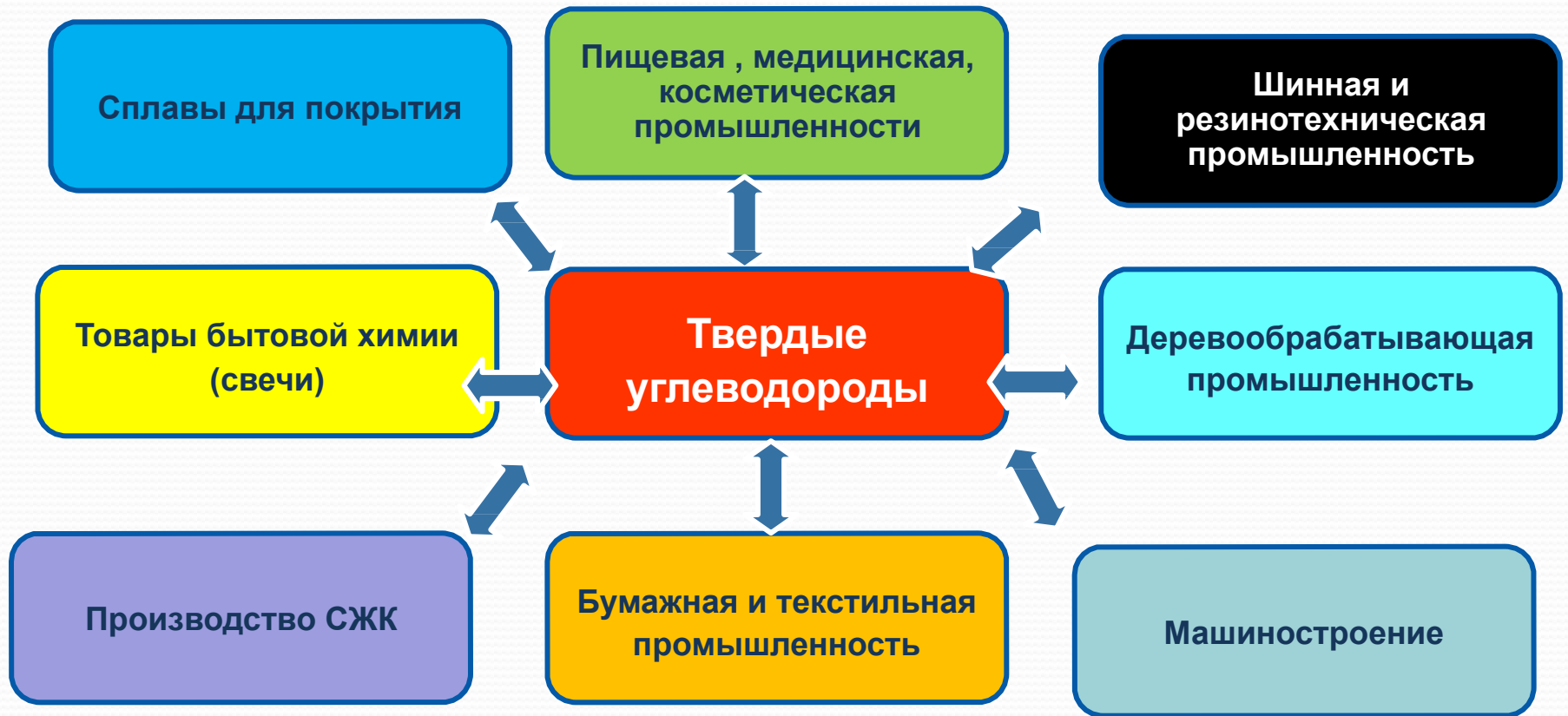
Показатель	Норма для марки				
	65	70	75	80	80э
Внешний вид	Однородная масса без заметных посторонних включений от светло-желтого до темно-желтого цвета				Однородная масса без заметных посторонних включений от белого до светло-желтого цвета
Температура каплепадения, °С	65-70	70-75	75-80	80-85	80-85
Пенетрация, 0,1 мм, не более	30	25	18	16	16
Массовая доля воды	Отсутствие				
Кислотное число, мг КОН на 1г церезина, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Цвет, ед. ЦНТ, не более	5	5	5	5	2
Удельное объемное электрическое сопротивление при 100°С, Ом-см, не менее	-	-	-	-	$1 \cdot 10^4 \cdot 1^3$

Направление логического поиска



- Парафины инертны к большинству химических реагентов. Они окисляются азотной кислотой, кислородом воздуха (при 140 °С) и некоторыми другими окислителями с образованием смеси жирных кислот, аналогичных кислотам, которые содержатся в жирах растительного и животного происхождения. Это сходство позволяет использовать синтетические жирные кислоты вместо жиров растительного и животного происхождения в парфюмерной промышленности, при производстве смазок, и др. Парафин реагирует с хлором с образованием хлор-парафинов, являющихся сырьем для производства присадок к маслам.

Области применения Твердых углеводородов



Пищевые



Фармацевтическая промышленность

- Производство капсул, таблеток
- Основа для мазей, слабительных средств
- Смазка медицинских инструментов



Производство косметических средств

- Основной компонент для производства мазей, паст, лосьонов, губных помад, средств для душа



Пищевая промышленность и производство упаковки

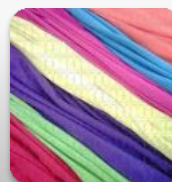
- Смазывание машин для производства пищевых продуктов
- При хранении и транспортировке овощей, фруктов

Технические



Химическая промышленность

- Производство полиэтилена, полипропилена, полистирола
- Производство гербицидов и пестицидов
- Производство резины



Текстильная промышленность

- Производство химических волокон



Сельское хозяйство

- Инсектицидные препараты
- Ветеринарный вазелин



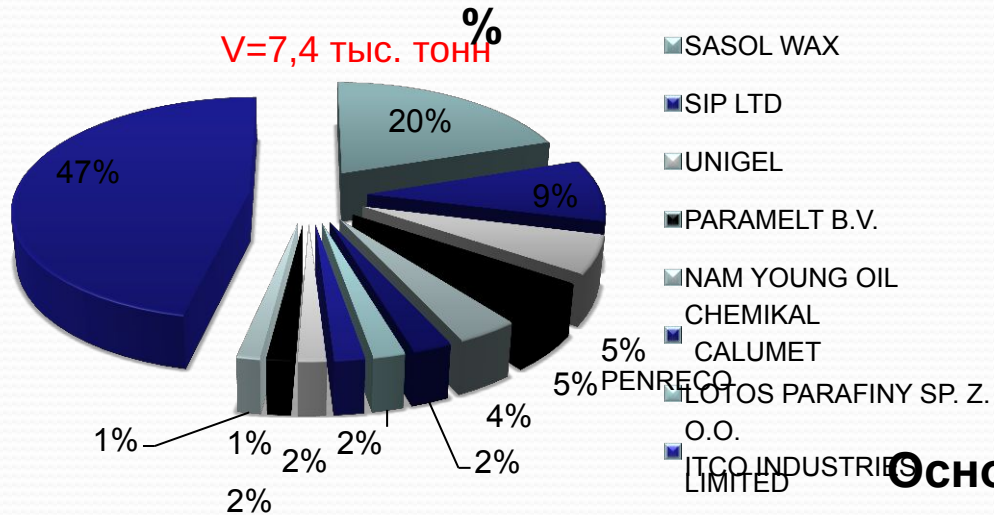
Электротехническая промышленность

- Заливка и пропитка конденсаторов

Наименование предприятия	Наличие установок депарафинизации
1. Ангарский НПЗ	имеется
2. Волгоградский НПЗ	имеется
3. Ярославский НПЗ	имеется
4. Рязанский НПЗ	ЗАКРЫТ
5. Нижегородский НПЗ	имеется
6. Новокуйбышевский НПЗ	имеется
7. Орский НПЗ	имеется
8. Омский НПЗ	имеется
9. Пермский НПЗ	имеется
10. НПЗ "Уфанефтехим"	имеется
11. Ново-уфимский НПЗ"	имеется
12. (Ярославский НПЗ им. Д.И. Менделеева)	ЗАКРЫТ

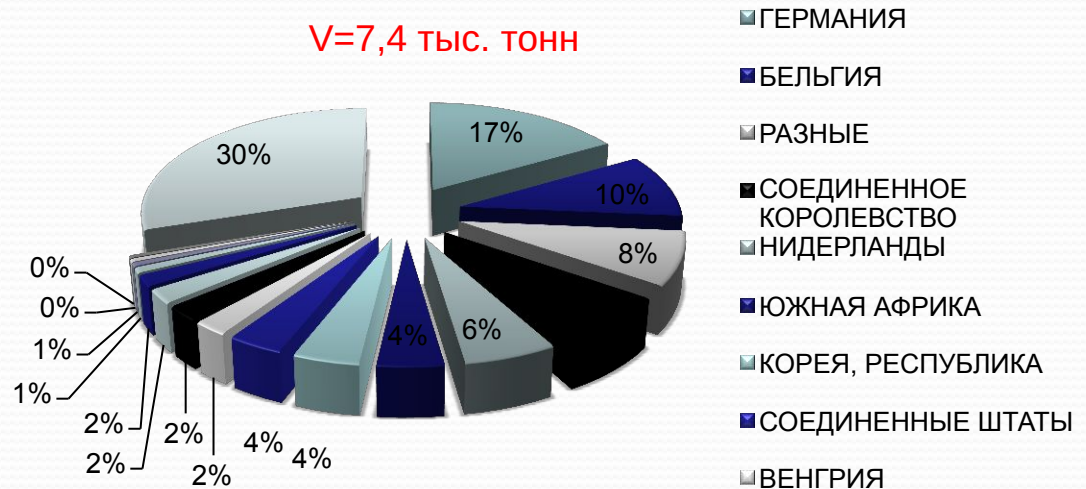
Основные компании импортеры,

V=7,4 тыс. тонн %



Основные страны импортеры, %

V=7,4 тыс. тонн



Основные производители. Внутренний



Основные экспортеры, %



Проблемы российских производителей TV



Схема производства смазочных масел и ТУ ООО «ЛУКОЙЛ-Норминорфтсервисно»

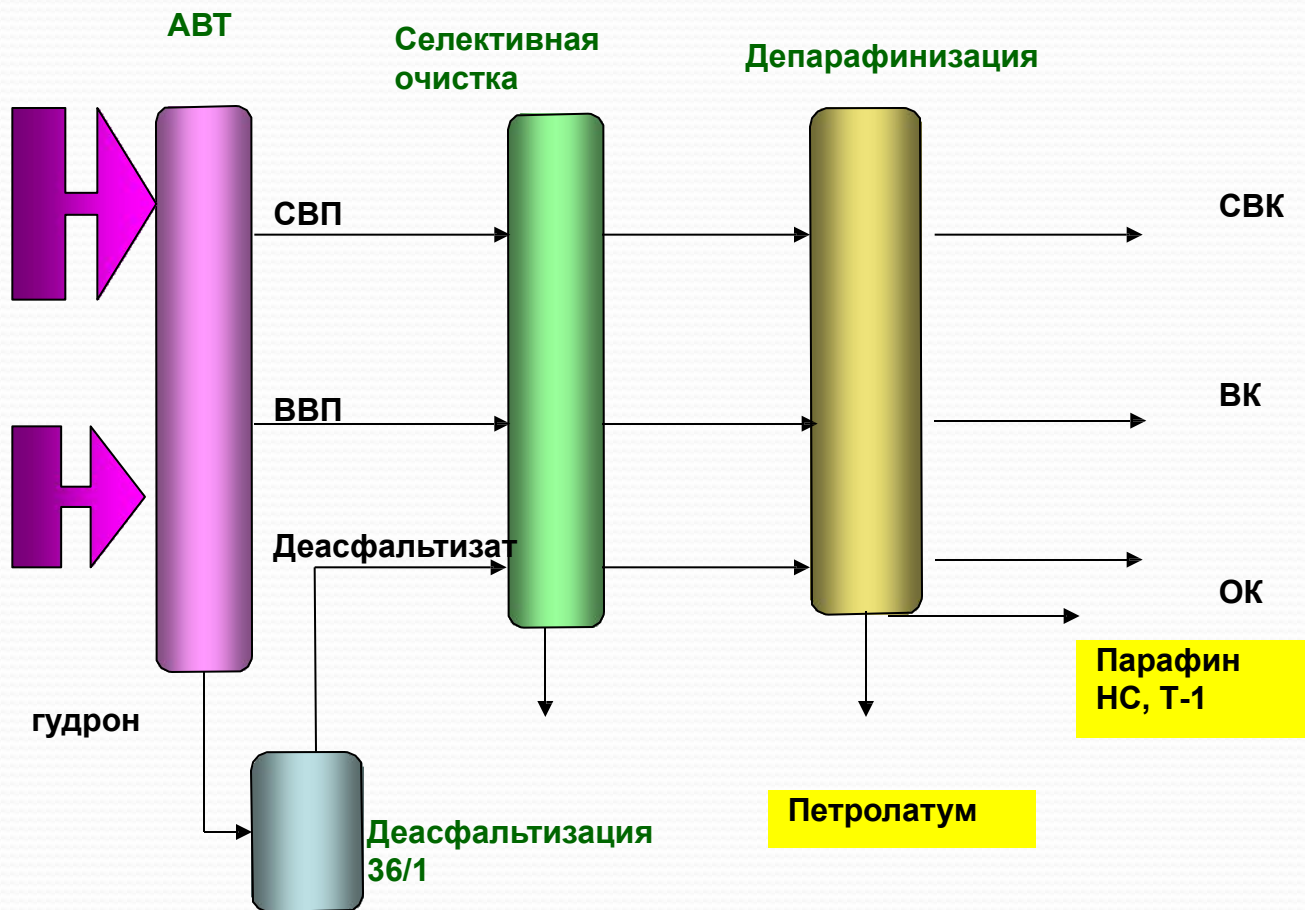


Схема производства ТУ на ООО «ЛУКОЙЛ-НОРСИ» после строительства блока гидроочистки парафина установки 40/3

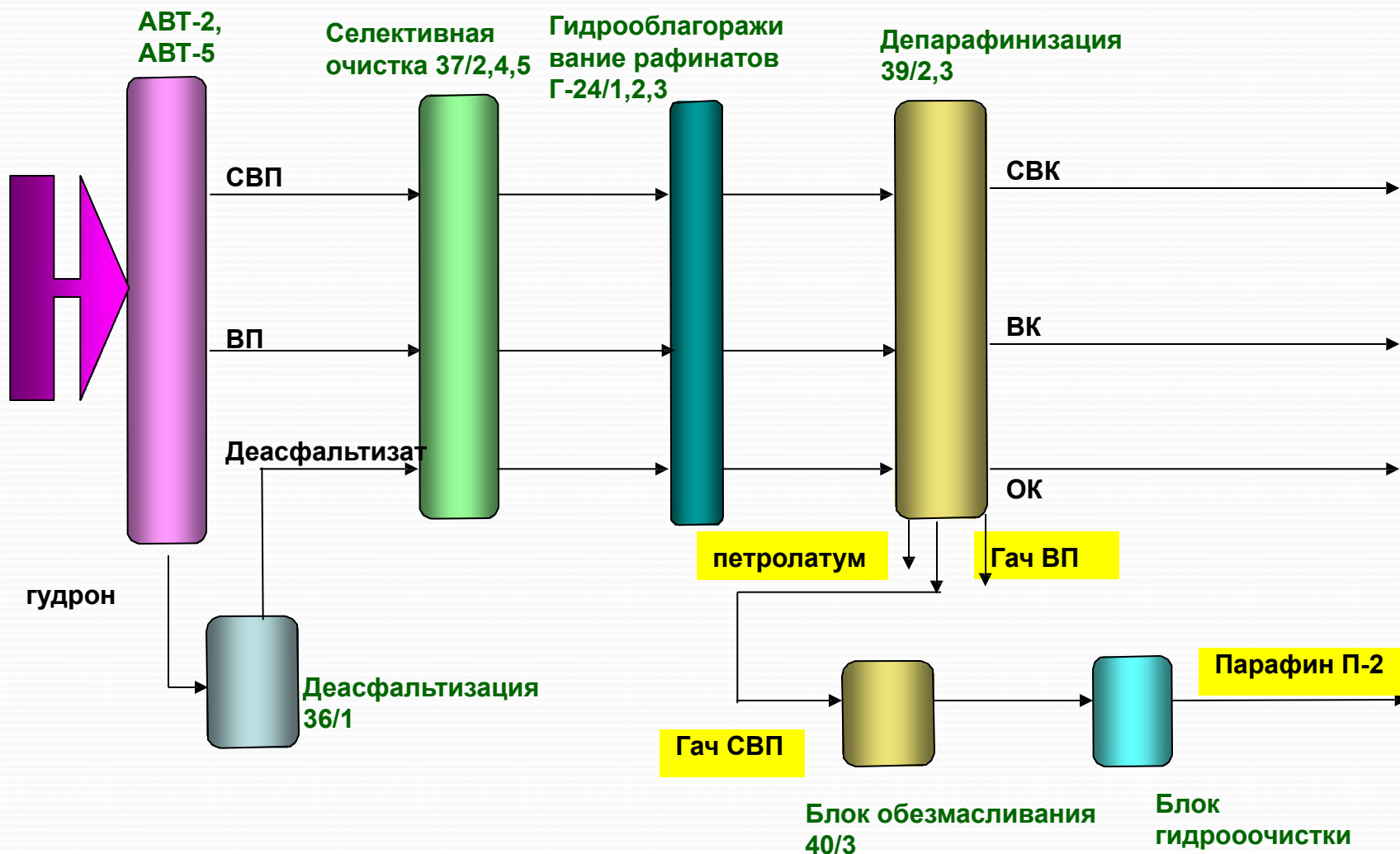
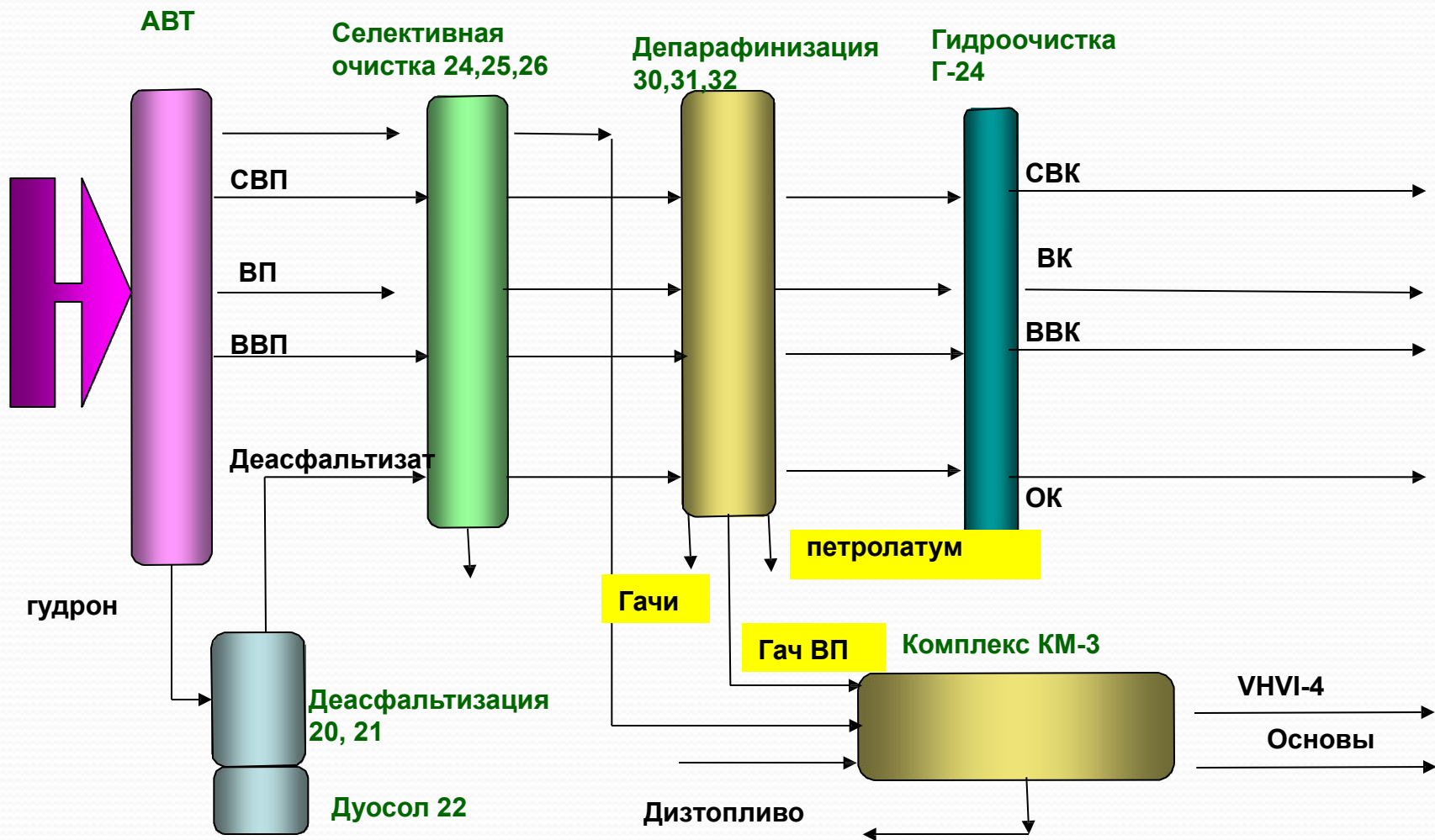


Схема производства и технологического применения твердых УВ на ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»



Баланс производства гача по маслблокам НПЗ Группы ЛУКОЙЛ в 2009-2012гг.

	2009	2010	2011	2012
ПНОС				
гач	24196	24785	3591	0
гач СВК	0	0	12501	18080
гач ВК	0	0	16251	19025
Пр Т	6827	8606	6141	4548
Пр НС	26905	35640	29245	24953
ИТОГО	57928	69031	67729	66606
ВНП				
гач СВК				
Г-1	12406	4495*	1861	0
Г-2	925	0	0	0
Г-3	0	0	634	563
Г-4	1665	8536	7685	10661
НС	13143	20945	13496	10470
Для КМ-3	26262	27909	47046	62938
гач в мазут	5716	6310	5591	989
ИТОГО	60117	68195	76313	85621
НОРСИ				
П-2	15899	25510	28711	21896
гидрофобтзатор	21796	24594	26296	21692
ИТОГО	37695	50104	55007	43588

Реализованные предложения по увеличению объемов производства твердых углеводородов – гачей и петролатумов, и высоко маржинальных продуктов на их основе

НОРСИ

- Кристаллизатор Вишневого – дисковый
- Модификация схемы
- Увеличение сырьевой базы
- Использование производственной базы третьих лиц для получения дополнительных объемов П-2



ВНП

- Расширение сырьевой базы с выработкой дополнительных объемов побочных продуктов с использованием их при приготовлении товарных смазочных материалов

ПНОС

- Гибкость использования схем производства и отгрузки в рамках Группы

Современные требования к парафинам

Применение парафинов, в т.ч. пищевых, регламентируется международными и национальными стандартами.

Международные и национальные

стандарты

- ISO 21469
- NSF (Национальный фонд санитарии США)
- USP (Фармакопея США)
- NF (Национальный формуляр)
- FDA 21 CFR 172.878, 178.3620(a), (b) (Директива США)
- BP (Британская фармакопея)
- Eur. Ph. (Европейская фармакопея)
- EC 90/128/ EEC (Директива ЕС)
- KP (Корейская фармакопея)
- JP (Японская фармакопея)
- GP (Германская фармакопея)

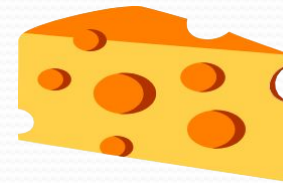
Российские стандарты

- ГОСТ 23683-89
- ГОСТ 3164-78 (медицинское)
- ГОСТ 4225-76 (парфюмерное)
- ФСП (Фармакопейная статья предприятия)

ГОСТ 23683-89 «Парафины нефтяные твердые» уступает требованиям международных стандартов!!!

КОНТРОЛЬ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

•Применяются два Постановления FDA (Администрации по контролю пищевых продуктов и лекарственных средств) США в отношении нефтяного парафина:



–Парафин соответствующий требованиям 21 CFR172.886, действующего в отношении парафина, используемого при производстве пищевых продуктов, таких как жевательная резинка.



–Парафин соответствующий требованиям 21 CFR178.3710, действующим в отношении парафина непищевой категории, для применения в предметах контактирующих с пищевыми продуктами.





Требования по контролю качества свечей RAL-GZ

041

Спецификации качества и проведения испытаний по RAL-GZ 041 основаны на принятых стандартах для маркировки качества компанией «RA Deutsches Institut für Gutesicherung und Kennzeichnung.V» (Немецкий институт сертификации и маркировки качества RAL).

Область применения.

Спецификации качества и технические условия приемки устанавливают содержание и объем мероприятий по контролю качества свечей, аттестованных по RAL. В рамках данных спецификаций устанавливаются критерии воспроизводимости результатов испытаний для свечей различного назначения

Требования к выбору сырья и присадок

Сырье и присадки для свечей, аттестуемых по RAL, не должны содержать каких-либо примесей. Эти материалы должны иметь такие свойства, которые в нормальных условиях эксплуатации свечей не оказывают отрицательного воздействия на здоровье пользователей.



Требования к парафину (в соответствии со спецификацией RAL –GZ 041)

Критерии испытаний	Метод	Установленное значение
Индекс цветности по Сейболту	DIN 51400, ASTM D 156	+30 - +24
Запах	ASTM D 1833	Отсутствие каких-либо ощутимых несвойственных запахов – не более 1,0
Содержание золы	DIN EN 7	Не более 0,05% масс.
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	УФ абсорбция FDA 172.886	Макс. показатель абсорбции - в соответствии с FDA 172.886
Содержание серы	DIN 51400 часть 6, ASTM D 2622	Не более 20 ppm
УФ стабильность (после облучения в модуляторе солнечного света SOL 2)	DIN 51400, ASTM D 156	Индекс цветности по Сейболту 30 – 0



Требования к парафину марки П-2 (в соответствии с ГОСТ 23683-89 «Парафины нефтяные

Критерии испытаний	Метод	Норма для марки
Внешний вид	Визуально	Кристаллическая масса белого цвета
Температура плавления, оС, не ниже	ГОСТ 4255	52,0
Массовая доля масла, %, не более	ГОСТ 9090	0,80
Цвет, условные марки, не более	ГОСТ 25337	4,0
Запах	ГОСТ 23683 По п. 3.3	Отсутствие
Содержание бенз-а-пирена	ГОСТ 23683 По п. 3.4	Отсутствие



Анализ качества парафина промышленной выработки по спецификации RAL-GZ -041 в фирме DEKRA (2004-2007)

Наименование показателей	Норма по RAL	Значение показателей					Метод испытания
		(2004 г.)	(2005 г.)	(2006 г.)	(2007 г.)		
Индекс цветности по Сейболту	+30 - +24	+30	+28	+28	+30	-	QMA 2001.1404
Запах	1	1	2	2	3	-	ASTM D 1833
Содержание золы, %масс. не более	0,05	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,001	DIN EN 7 DIN EN ISO 6245
Полициклические ароматические углеводороды	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	-	QMA 2001.1440
УФ стабильность	+30 - +15	+21	+21	+20	+21	-	QMA 2001.1439
Содержание серы, ppm, не более	20	< 5	< 5	< 5	< 5	-	DIN 51400
Содержание растворителей, ppm, не более:							QMA 2001.1419
-бензол	0,5	<0,05	0,11	0,10	<0,05	0,9	
-толуол	2,0	1,2	4,3	5,4	0,35	15,4	

Результаты анализа пищевого парафина марки П-2 производства ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» по показателям спецификации RAL-GZ -41 показали несоответствие его качества требованиям спецификации по показателям «запах» и «содержание растворителей».

Можно обозначить ряд причин указанных несоответствий.

1.Запах.

- 1..Единая система циркуляции и очистки водородсодержащего газа для всех трех блоков (2 блока гидрооблагораживания рафинатов и блок гидроочистки парафина) на установке гидроочистки масел и парафина Г-24, через которую в парафин могут попадать легкокипящие фракции, образующиеся при гидрооблагораживании рафинатов.
 - 2..Недостаточная степень очистки парафина. Примеси ароматических, сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, находящиеся в сырье при неполном их удалении, могут придавать парафину характерный запах.
 3. .Низкая эффективность работы колонн стабилизации парафина на потоке гидроочистки парафина на установке Г-24.
- 1.4. Наличие в парафине продуктов окисления, образующихся при производственных операциях, а также при хранении парафина в расплавленном виде в контакте с кислородом.

Причины несоответствия качества парафина требованиям спецификации RAL –GZ 041

2. Содержание растворителей.

2.1. Недостаточная полнота отгона растворителей от исходного сырья (гачи, парафин-сырец)

2. Низкая эффективность работы колонн стабилизации блока гидроочистки парафина на установке Г-24.

3. Отсутствие оперативной информации о качестве отгружаемого парафина по данному показателю.

Возможность получения на ООО «ЛУКОЙЛ-НОРСИ» парафина, соответствующего требованиям спецификации RAL-GZ 041

Мероприятия для улучшения качества парафина (в текущий момент).

- 1. Поддержание оптимального состава сырья, поступающего на установку обезмасливания гача 40/3. Сырье для получения парафина не должно содержать как легкокипящих фракций (с температурой выкипания ниже 370оС), так и фракций с температурой выкипания более 490оС.**
- 2. Усиление контроля за работой блоков регенерации растворителя на установках депарафинизации и обезмасливания.**
- 3. Подбор оптимального режима работы существующего стриппингового блока установки гидроочистки парафина.**
- 4. Проведение на постоянной основе адсорбционной доочистки гидроочищенного парафина.**
- 5. Контроль за отсутствием перегрева жидкого парафина в резервуарах и емкостях при перекачках и хранении.**

Возможность получения в ООО «ЛУКОЙЛ-НОРСИ» парафина, соответствующего требованиям спецификации RAL-GZ 041

Мероприятия 2010 года.

Строительство и пуск блока гидроочистки парафина на установке обезмасливания гача 40/3. В схеме нового блока гидроочистки парафина предусмотрены:

- реактор большего объема с распределительными устройствами для поддержания оптимальной для процесса объемной скорости сырья и достижения наилучших гидро-динамических условий;**
- отдельная система снабжения водородсодержащим газом из общезаводской линии;**
- блок стабилизации, обеспечивающий удаление как легких фракций, образующихся в процессе, так и остаточного количества растворителей из парафина.**

КАЧЕСТВО ПАРАФИНА В СООТВЕТСТВИИ СО СПЕЦИФИКАЦИЕЙ RAL-041

№ п/п	Наименование показателей	Метод определения	Норма	До реализации проекта	После реализации проекта
1	Цвет по Сейболту	ASTM D 156-00	+24 - +30	+28- +30	+30
2	Содержание серы	ASTM D 2622-98	н/б 20 ppm	5	<5
3	Запах	ASTM D 1833	н/б 2,0	2,0-3,0	1,0
4	Стабильность цвета. (УФ-устойчивость)	-	+30 - +15	+17-+22	+15
5	Зольность	ASTM D 482	н/б 0,05 % вес.	<0,005	<0,005
6	Содержание ПАУ	UV абсорбция FDA 21 CFR 172.886.	Максимальный показатель абсорбции в соответствии с FDA 21 CFR 172.886.	соответствует	соответствует
7	Остаточное содержание растворителей, не более: - бензола - толуола	EWF Method 002/03	0,5 ppm 5,0 ppm	0,05-0,11 0,35-4,5	<0,05 <0,1

Направления развития производства ТУ на маслблоках НПЗ Группы ЛУКОЙЛ

● ВНП

- При получении масел II группы – квалифицированное использование побочных продуктов - гачей в качестве сырья установки КМ-3
- Вовлечение в производство масел III+ группы гача IV ВП. Переобвязка установки гидроочистки депмасел в гидрооблагораживание рафинатов
- При производстве масел III группы (при строительстве каталитического производства
- высокоиндексных масел) использование в качестве сырья – петролатума

● НОРСИ

- Получение парафинов в соответствии с современными спецификациями
- Использование депарафинирующих добавок для улучшения качества гачей. Подбор ДД в соответствии с требованиями пищевых производителей
- Подбор современных высоко эффективных катализаторов для го рафинатов и го парафина

● ПНОС

- Совершенствование технологической схемы производства ТУ
- Использование депарафинирующих добавок для улучшения качества гачей и петролатума.