

Halina Syrek

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Parafiny i woski – tradycja badawcza, rozwój technologii i wdrożenia

W artykule omówiono działania badawczo-rozwojowe Instytutu Technologii Nafty w obszarze wosków naftowych i kompozycji woskowych na przestrzeni minionych pięćdziesięciu lat. Przedstawiono najważniejsze projekty badawcze zakończone wdrożeniem procesów przemysłowych odparafinowania olejów i odolejania gaczów naftowych, a także nowych technologii wytwarzania produktów parafinowych oraz scharakteryzowano możliwości badawcze Instytutu w obszarze badań technologicznych i kompleksowej oceny jakościowej wosków naftowych.

Paraffins and waxes – research tradition, technology development and implementation contracts

The research and development activity of Institute at wide range of petroleum waxes and wax compositions in the last 50-ty years period were described in this article. The most important research projects which have been implemented to industrial practice, as solvent dewaxing and wax deoiling process and new production technology of paraffins products, were presented. Also, the research capabilities of technological tests and complete qualitative assessment of petroleum waxes in Institute were described.

Wstęp

Produkcja parafin oparta na procesie odolejania gaczów naftowych ma w Polsce ponad stuletnią tradycję. Przerób krajowych rop naftowych z Boryszewa i Bitkowa, o charakterze parafinowo-naftenowym, stymulowała w sposób naturalny rozwój procesów wydzielania gaczów z frakcji olejowych, a więc procesów pozwalających na równoczesny uzysk olejów o korzystnych, niższych temperaturach krzepnięcia, oraz surowca do wytwarzania parafin [21].

Dzisiaj, w krajowych rafineriach nadal przerabiana jest głównie ropa typu parafinowo-naftenowego, tzw. ropa rurociągowa, a w wyniku klasycznej przeróbki frakcji olejowych w blokach olejowych ORLEN Oil Sp. z o.o. oraz Grupy LOTOS S.A., obok produktów finalnych – olejów bazowych grupy I, uzyskiwane są również gacze parafinowe, w ilości około 60 tys. ton/rok.

Asortyment wytwarzanych gaczów jest szeroki: od bardzo lekkich, uzyskiwanych z przeróbki oleju SN 100 (Płock) lub ciężkiego oleju napędowego (Gdańsk), poprzez lekkie z SN 150 i SN 200 (Płock) oraz z SAE 30/80 i SAE 30/90 (Gdańsk), do ciężkich z SN 400 i SN 650 (Płock) oraz z przerobu brighstocku (Gdańsk). Zawartość oleju w krajowych gaczach nie przekracza 10% (*m/m*).

Różnorodność asortymentowa gaczów daje możliwość zarówno produkowania szerokiej gamy parafin, jak również wytwarzania wosków o strukturze przejściowej i mikrowosków.

Oprócz gaczów produkcji krajowej, do wytwarzania krajowych parafin i specyfików parafinowych stosowane są gacze z importu, głównie z Rosji i Ukrainy. W latach 2000-2002 wytwórcy parafin zlokalizowani w rafineriach południowych zużywali około 55% gaczów wytworzonych w kraju [35]. Pozostała pula przeznaczana była głównie na eksport, a niewielka reszta zasilała prywatny sektor parafinowy. Obecnie, ze względu na utworzone powiązania kapitałowe pomiędzy wytwórcami gaczów a utworzonymi Spółkami Parafinowymi, krajowa produkcja gaczów jest zagospodarowywana wewnątrz własnych grup kapitałowych.

Roczne krajowe zapotrzebowanie na gacze parafinowe przekracza 100 tys. ton, tak więc problem pozyskiwania brakującej puli gaczów z importu, zarówno w obrębie dużych kompleksów parafinowych, jak i pozostałych, prywatnych wytwórców tej branży, pozostaje nadal aktualny. Aktualne w tym aspekcie pozostają również rynki wschodnie.

Działalność badawcza ITN w zakresie technologii wytwarzania wosków i kompozycji woskowych

Procesy odparafinowania olejów

W zakresie technologii odparafinowania olejów w krajowych rafineriach, w Instytucie Technologii Nafty w latach 1980-2000 wykonano znaczącą ilość prac badawczych oraz projektów procesowych, opartych o wyniki przeprowadzonych wcześniej badań technologicznych.

W latach 1986 i 1987 w ITN opracowano technologię procesu odparafinowania olejów rozpuszczalnikiem aceton/benzen/toluen (ABT) oraz wykonano projekt procesowy instalacji dla ŚZR Czechowice [7, 8]. Instalacja o przepustowości 30 tys. ton/rok ruszyła w 1988 roku.

W 1985 roku dla potrzeb Mazowieckich Zakładów Rafineryjnych w Płocku opracowano technologię dwustopniowego odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK/TOL rafinatów olejowych, pozwalającą na wysoki uzysk deparafinatów o optymalnie korzystnym wskaźniku lepkości i temperaturze płynięcia oraz gaczów, wykazujących odpowiednio niskie zaolejenie [13]. Proces ten uzyskał ochronę patentową w 1991 roku [22]. Jako autor technologii, Instytut wspólnie z BPP Naftowego Bipronaft wykonał projekt procesowy instalacji rozpuszczalnikowego odparafinowania, o mocy przerobowej 160 tys. ton/rok. Instalację uruchomiono w Płocku w 1996 roku.

W latach 80. w Gdańskich Zakładów Rafineryjnych rozpoczęto prace nad możliwością modyfikacji technologii odparafinowania olejów z zastosowaniem rozpuszczalników ketonowych, w miejsce rozpuszczalnika dichloroetan – chlorek metylenu (Di-Me) [14], zakończone opracowaniem projektu procesowego dla procesu odparafinowania metyloizobutyloketonem (MiBK) [9]. Wyniki tych prac nie zostały wdrożone. Badania wznowiono pod koniec lat 90., pod kątem możliwości odparafinowania rafinatów olejowych mieszaniną rozpuszczalników ketonowo-eterowych [31]. Sprawa zamiany rozpuszczalnika pozostaje nadal otwarta.

W 1989 roku powstał projekt procesowy budowy II stopnia odparafinowania rozpuszczalnikowego Di-Me dla Gdańskich Zakładów Rafineryjnych [10], polegający na rozbudowie schematu technologicznego o proces odolejania gaczów z I stopnia odparafinowania, w kierunku uzysku surowych wosków naftowych.

Projekt zintegrowanego procesu odparafinowania olejów i odolejania gaczów nie został jednak wdrożony w GZR.

Ze względu na wzrastające znaczenie ochrony ludzkiego zdrowia i środowiska, z końcem lat 90. przeprowadzono modernizację procesu odparafinowania na instalacji w RN Czechowice S.A., poprzez zmianę rozpuszczalnika: początkowo z ABT na aceton/toluen, a następnie na metyloetyloketon/toluen [5]. Na powyższy proces ITN uzyskał patent [27].

Procesy przeróbki gaczów naftowych

Gacze naftowe poddawane są przeróbce w kierunku wytwarzania parafin i mikrowosków, która obejmuje procesy odolejania oraz rafinacji i odwaniania uzyskanych produktów. Końcowym etapem przeróbki jest konfekcjonowanie, tj. procesy taflowania i granulowania.

Proces odolejania gaczów parafinowych realizowany jest różnymi metodami. Najstarszą, do dziś stosowaną i wciąż technicznie ulepszaną metodą jest krystalizacja frakcjonowana, polegająca na usuwaniu z tafli stałego gaczu składników o niższych temperaturach krzepnięcia (parafin miękkich) poprzez stopniowe, powolne podnoszenie temperatury gaczu, w zakresie o kilka stopni niższym od jego temperatury topnienia. Proces ten, zwany procesem pocenia, prowadzi się w komorach poziomych, wyposażonych w perforowane tace oraz obiegi wody chłodzącej i pary grzewczej [39]. Nowszą i bardziej ekonomiczną wersją komór potnych są komory Sulzera, zawierające elementy pionowe, wyposażone wewnątrz w obieg chłodzenia wodą lub ogrzewania parą. Na zewnętrznych ściankach tych elementów, podczas cyklu chłodzenia następuje osadzanie się warstwy gaczu, natomiast w cyklu ogrzewania z warstwy tej wypaca się olej [20]. Obydwie metody stosowane są w Spółkach Parafinowych: nowoczesna, z zastosowaniem komór Sulzera – w Spółce Naftowax w Trzebini, a z zastosowaniem zmodernizowanych komór poziomych, wyposażonych w automatyzację i wizualizację komputerową – w Spółce LOTOS Parafiny Oddział Jasło.

Metodą pocenia można odolejać wyłącznie lekkie gacze parafinowe, zawierające do 15% (m/m) oleju.

W ramach optymalizacji procesu wytwarzania parafin metodą pocenia, w celu uzysku parafin wysokiej jakości, w latach 90. w ITN wykonano szereg

prac badawczych, między innymi dla RN Gorlice [3] i RN Jasło [4, 16]. W tej ostatniej opracowano sposób rozdziału gaczu ciężkiego po BS metodą krystalizacji frakcjonowanej na dwa mikrowoski, o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych.

Drugą, bardzo wydajną i elastyczną metodą odolejania gaczków naftowych jest proces rozpuszczalnikowego odolejania na drodze rekrytalizacji, wdrożony po raz pierwszy w USA w 1935 r., a następnie opatentowany przez Union Oil Comp. [38].

Proces rozpuszczalnikowego odolejania uruchomiono w 2000 r. w spółce RC Parafiny w Czechowicach, wykorzystując do tego celu instalację do rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów MEK/TOL, nieznajdącą już zastosowania po wstrzymaniu przeróbki ropy naftowej w rafinerii czechowickiej. Analizę inżynierską w zakresie możliwości zaadoptowania instalacji odparafinowania olejów do procesu odolejania gaczków, jak również technologię odolejania dostępnych dla RC Parafiny Sp. z o.o. gaczków parafinowych, opracowano w Instytucie Technologii Nafty w latach 1999-2000 [11, 15]. Proces wytwarzania niskozaolejonych parafin został zgłoszony w Urzędzie Patentowym RP [26]. Wdrożony proces rozpuszczalnikowego odolejania gaczków MEK/TOL umożliwił przerób surowców lekkich i ciężkich, a także gaczków o wysokim stopniu zaolejenia. Wytwarzane parafiny zawierały poniżej 0,2% (m/m) oleju i spełniały wymagania jakościowe w zakresie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Na instalacji tej, w próbie doświadczalnej, opartej o badania wykonane w ITN, w wyniku przerobu ciężkiego gaczu brighthstokowego (BS) uzyskano mikrowosk – cerezynę, o temperaturze krzepnięcia powyżej 70°C [1]. Był to doskonały przyczynek do wdrożenia produkcji krajowych mikrowosków, a w dalszej kolejności – również kompozycji parafinowych opartych na mikrowoskach.

Niestety, instalacja do rozpuszczalnikowego odolejania MEK/TOL wymagała generalnego remontu, pod względem technicznym, jak również modernizacji, w aspekcie zmniejszenia zużycia mediów energetycznych. W ITN, w 2004 roku została wykonana kompleksowa optymalizacja procesu regeneracji rozpuszczalnika na tej instalacji. Obliczenia inżynierskie, wykonane w oparciu o dane technologiczne z przebiegu doświadczalnego testu odolejania wytypowanego gaczu, wykazały możliwości znaczącego zmniejszenia całkowitego zużycia pary i energii elektrycznej; nawet

do 32% [12]. Osiągnięcie takiego efektu oszczędnościowego wymagało przeprowadzenia zmian w schemacie technologicznym odzysku rozpuszczalnika z roztworu parafiny twardej i parafiny miękkiej, w kierunku uzyskania korzystniejszej wymiany ciepła i masy w układzie wymienników i chłodziń oraz modernizacji kolumn przeparniczych, poprzez wymianę istniejącego wypełnienia na strukturalne. W projekcie rozpatrzono również możliwość zamiany czynnika stripingowego, z pary wodnej na azot, co znacznie uprościłoby schemat odzysku rozpuszczalnika.

Weryfikacja stanu technicznego instalacji do odolejania gaczków wykazała konieczność budowy nowego układu chłodzenia w części krystalizacji, a także potrzebę wymiany większości aparatów. Fakt ten zdecydował o jej zamknięciu.

W zakresie rafinacji surowych parafin, pozwalającej na usunięcie z ich składu związków polarnych zawierających heteroatomy (S, N, O) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, stosowane są procesy rafinacji adsorpcyjnej oraz hydrowyafinacji. Parafiny rafinowane wykazują wysoki stopień czystości chemicznej, lepszą barwę i zapach. W rafinacji adsorpcyjnej używane są ziemie bielące typu uwodnionych glinokrzemianów (np. ziemia Fullera) lub aktywowanych bentonitów (Jeltar, Fluka, Tonsil Standard itp).

Krajowi wytwórcy parafin, zarówno LOTOS Parafiny Sp. z o.o. jak i wytwórcy rafinowanych gaczków (NAFTAN Sp. z o.o., Agrostop Sp. z o.o.) powszechnie stosują proces adsorpcyjnej rafinacji kontaktowej z użyciem ziem bielących i węgla aktywnego. Zużyte adsorbenty oddziela się od rafinowanej parafiny lub gaczu za pomocą filtra ciśnieniowego samowyladowczego; najczęściej stosowany jest filtr Niagara, produkcji holenderskiej firmy AMAfilter [18].

Parafiny rafinowane poddaje się odwanianiu, polegającemu na usunięciu z nich lekkich związków zawierających heteroatomy, wykazujących nieprzyjemny zapach. Proces prowadzony jest metodą przeciwprądowego przeparu ciekłej parafiny średniociśnieniową parą wodną, w kolumnach próżniowych z wypełnieniem. W Spółce LOTOS Parafiny Oddział Jasło pracuje instalacja do odwaniania parafin według licencji koncernu MOL, o przepustowości 20 tys. ton/rok [18].

W obszarze rafinacji adsorpcyjnej parafin i gaczków, w ITN wykonano szereg prac badawczych, w tym zarówno związanych z optymalizacją parametrów technologicznych tego procesu oraz doбором adsorbentów [2, 36], jak i oceną adsorbentów dostępnych na rynku [33, 34].

Dla uzyskania parafin i mikrowosków o wysokiej czystości, w technice światowej stosowane są procesy rafinacji wodorem w obecności katalizatora Ni-Mo, na nośniku tlenku glinu, z dodatkiem specjalnego promotora. Skład katalizatora jest utrzymywany w tajemnicy i stanowi przedmiot licencji procesowej firm, które opatentowały proces hydrrafinacji wosków naftowych, np. Exxon Mobil oraz BASF. W procesach hydrrafinacji uzyskiwane są parafiny o zawartości siarki rzędu kilku mg/kg (*ppm*) oraz zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zgodnej z wymaganiami powszechnie przyjętych w Europie i na świecie regulacji prawnych, tj. DAB 10 i FDA [29].

Proces hydrrafinacji parafin według licencji Exxon Mobil został wdrożony w FP Naftowax w 2004 roku. Instalacja hydrrafinacji, scalona z instalacją do odwaniania parafin, posiada przepustowość 27 tys. ton/rok.

Jak stwierdzono w badaniach ITN, uzyskanie parafiny o bardzo niskiej zawartości siarki możliwe jest również na drodze odolejania gaczu parafinowego, który wcześniej został poddany procesowi hydroodsierczania [19]. Tego typu operację przeprowadzono w Grupie LOTOS S.A. (z wykorzystaniem rafinerijnej instalacji do hydrrafinacji olejów) oraz instalacji do odolejania gaczu w Spółce LOTOS Parafiny. W warunkach odpowiednio dobranych parametrów technologicznych przeprowadzono rafinację wodorem gaczu SAE 10, uzyskując produkt o zawartości siarki poniżej 5 mg/kg. Następnie gacz ten poddano procesowi adsorpcyjnej rafinacji kontaktowej w LOTOS Parafiny Oddział Jasło. Uzyskany produkt spełniał bardzo zastrzone wymagania jakościowe normy RAL-GZ 041 dla surowców stosowanych do wytwarzania wysokogatunkowych świec, między innymi granicznej zawartości siarki do maksimum 20 mg/kg. Powyższy proces uzyskiwania

wysokiej jakości parafin został zgłoszony przez Instytut w Urzędzie Patentowym RP [40].

W zakresie kompozycji woskowych wytwarzanych na bazie parafin, Instytut Technologii Nafty opracował wiele projektów badawczych, w tym prac technologicznych, rozeznań stanu techniki oraz badań rynkowych [30, 32].

Jedną z ważniejszych była praca wykonana na zlecenie Nafty Polskiej S.A., dotycząca zbadania możliwości scalenia obszarów produkcji parafin w kraju. Instytut Technologii Nafty wykonał część branżową tego opracowania, polegającą na zbadaniu i ocenie technologiczno-technicznej i asortymentowej krajowych podmiotów lub oddziałów rafinerii zajmujących się wytwarzaniem parafin i wyrobów parafinowych, a także dokonał analizy krajowego i europejskiego rynku gaczków parafinowych, parafin i kompozycji woskowych oraz stanu techniki światowej w zakresie wytwarzania wosków naftowych [12].

Inne prace badawcze, wykonane w ramach prac statutowych lub dla zleceniodawców z przemysłu, doprowadziły do opracowania i opatentowania technologii konkretnych kompozycji parafinowych, takich jak masy parafinowe, wazeliny techniczne i kosmetyczne, cerezyny kosmetyczne oraz antyozonatora do wyrobów gumowych. W ostatnich dziesięciu latach uzyskano patenty na metody wytwarzania: woskowej mieszanki adhezyjnej [23], emulsji woskowej [25], koncentratu emulgującego [28] i parafiny plastycznej [24]. Ponadto do Urzędu Patentowego RP zgłoszono technologię otrzymywania antyzbrylacza do nawozów mineralnych [41]. W opracowaniu znajduje się zgłoszenie dotyczące wytwarzania dentystycznego wosku modelowego, w oparciu o wyniki pracy wykonanej dla DENTEX Sp. z o.o. [37].

Możliwości badawcze Instytutu w zakresie wosków naftowych

Badania technologiczne i jakościowe wosków naftowych prowadzone są w Laboratorium Produktów Bloku Olejowego, wchodzącego w skład Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów (TO).

Badania technologiczne dotyczą przede wszystkim symulacji w skali laboratoryjnej procesów rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów i procesów odolejania gaczków naftowych. W wyniku tych badań, dla konkretnych surowców można dokonać doboru i optymalizacji parametrów procesowych, w korelacji z wydajnością uzyskiwanych produktów.

Można również dobrać skład rozpuszczalnika dwuskładnikowego z zastosowaniem metody Shell lub metody równowagowej oraz ocenić właściwości fizykochemiczne rozpuszczalników i ich mieszanin.

Dla znaczącej liczby wytwórców i użytkowników wosków naftowych, a także jednostek naukowo-badawczych, firm serwisowych oraz służb celnych, w Laboratorium Produktów Bloku Olejowego prowadzone są badania jakościowe wosków naftowych, obejmujące oznaczenie właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych.

Spis wszystkich metod badania właściwości fizykochemicznych, w tym czterech metod akredytowanych, przedstawiono w tabelicy 1.

W tabelicy tej zamieszczono również spis pozostałych metod oceny jakościowej oraz metod badania składu strukturalnego wosków, jakie wykonywane są przez Zakład Analiz Naftowych (TA).

Niezwykle istotnym narzędziem badawczym w zakresie oceny jakościowej parafin, mikrowosków i kompozycji woskowych stosowanych w kontakcie z żywnością lub ludzkim organizmem są testy czystości chemicznej tych produktów na obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA, które zostały wdrożone i uzyskały akredytację w Zakładzie

Tabela 1. Badania jakości wosków naftowych wykonywane w Laboratorium Produktów Bloku Olejowego (TO) oraz Zakładzie Analiz Naftowych (TA)

Właściwości fizykochemiczne	Metoda badań
Oznaczenia wykonywane w Laboratorium Produktów Bloku Olejowego	
Metody akredytowane	
Temperatura krzepnięcia wosków naftowych (metoda na kulce)	ASTM D 938:2008 PN-82/C-04022
Barwa produktów naftowych metodą Saybolta	PN-V-04016:1999 ASTM D 156
Zawartość oleju w parafinie, cerezynie i petrolatum	ASTM D 721:2006 PN-80/C-04160
Penetracja parafin i cerezyn	PN-82/C-04161 ASTM D 1321:2004
Metody nieakredytowane	
Penetracja gaczu i petrolatum	PN-88/C-04133 ASTM D 937:2007
Barwa produktów naftowych metodą porównania z wzorcami barw	PN-80/C-0434 ASTM D 1500:2007
Temperatura topnienia wosków naftowych (krzywa chłodzenia)	ASTM D 87: 2007a
Temperatura topnienia wosków naftowych i petrolatum – metoda kropli	ASTM D 127:2008 ISO 6244:1982
Lepkość kinematyczna i lepkość dynamiczna	PN-EN ISO 3104:2004
Gęstość (metoda z piknometrem)	PN-EN ISO 3838:2005
Barwa parafin – oznaczanie stabilności barwy metodą UV	test według Laboratorium Sasol Wax GmbH
Współczynnik załamania światła	PN-81/C-04952
Zapach wosków naftowych – metoda określania intensywności zapachu	PN-C-04353 ASTM D 1833:1987
Składniki zwęglające się (próba z gorącym kwasem siarkowym)	ASTM D 612:1988
Oznaczenia wykonywane w Zakładzie Analiz	
Średnia masa cząsteczkowa (metoda izopiesticzna)	ASTM D 2503:1992 Metoda ITN 8.95
Liczba kwasowa i liczba zasadowa – metoda potencjometryczna	PN-88/C-04049 ISO 6619:1988, ASTM D 664:2007
Liczba nadtlenkowa wosków naftowych	ASTM D 1832:2004
Skład grupowy węglowodorów – metoda chromatografii elucyjnej	PN-72/C-04025 ASTM D 2549:2002
Skład strukturalny – metoda n-d-M	ASTM D 3238:1995
Skład frakcyjny – metoda GC	ASTM D 5399:2004
Węglowodory n-parafinowe, zawartość w parafinach i gaczach parafinowych – metoda GC	ASTM D 5442:1993
Siarka, ilości śladowe, zawartość – metoda dyspersji rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej	PN-ISO 8754:2007 + Instrukcja Wykonawcza

Analiz Naftowych. Są to powszechnie stosowane metody analityczne: DAB 10 [6] i FDA [17]. Metodyki te oraz metody własne ITN, umożliwiające ilościowe oznaczanie związków kancerogennych, przedstawiono w tablicy 2.

Dla wosków i kompozycji woskowych przeznaczonych do konkretnych zastosowań w przemyśle, w Laboratorium Produktów Bloku Olejowego wykonywane są znormalizowane badania aplikacyjne, w tym:

– badania mieszanek adhezyjnych, na oznaczenie granicznej temperatury elastyczności niskotempe-

raturowej i wytrzymałości termicznej wiązania,
 – badania emulsji parafinowych: test wytrzymałości warstewki wosku na działanie wody, test na impregnowalność oraz test na stabilność emulsji,
 – badania modelowych wosków dentystycznych, w tym oznaczanie współczynnika plastyczności wosków według PN-EN ISO 15854:2006,
 – badania jakościowe i użytkowe świec według PN-C-98000:2005,
 – oznaczanie indeksu sadzy dla świec według PN-EN 15426:2008 (U).

Tablica 2. Badania czystości głęboko rafinowanych parafin i mikrowosków wykonywane w Zakładzie Analiz Naftowych

Oznaczenie	Metoda
Węglowodory aromatyczne, obecność w produktach naftowych głęboko rafinowanych	ASTM D 2008:1991
Węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe i benzo-a-piren (BaP), zawartość w produktach naftowych głęboko rafinowanych – metoda spektrometrii UV	Metoda ITN 48.94
Węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe – zawartość w produktach naftowych – metoda spektrofotometrii UV	Metoda ITN 76.2000
Ocena kancerogenności olejów parafinowych, parafin, mikrowosków, gaczów parafinowych i wazelin	DAB 10 Farmakopea Europejska 01/2003:0240
Ocena kancerogenności parafin, mikrowosków i petrolatum	FDA, 21 CFR 172.886 oraz 21 CFR 172.880
Węglowodory n-parafinowe, zawartość w parafinach i gaczach parafinowych – metoda GC	ASTM D 5442:1993

Podsumowanie

Instytut jest jedyną w kraju jednostką badawczą prowadzącą kompleksowe działania badawczo-rozwojowe i usługowe w zakresie technologii wytwarzania oraz oceny jakościowej wosków naftowych i kompozycji parafinowych. Działania te obejmują obszar stosowanych w technice światowej procesów odparafinowania olejów, odolejania gaczów, rafinacji adsorpcyjnej i hydrorafinacji wosków naftowych, wytwarzania wosków specjalnych i kompozycji woskowych, a także badań jakościowych tych produktów.

Na przestrzeni ostatnich pięćdziesięciu lat działalności, w zakresie wytwarzania wosków naftowych i kompozycji woskowych, w ITN wykonano znaczącą ilość projektów badawczych, w tym badań technologicznych, obliczeń inżynierskich i optymalizacyjnych, projektów procesowych, rozeznań stanu techniki światowej oraz analiz rynkowych.

W oparciu o opracowaną w Instytucie i opatentowaną technologię odparafinowania rozpuszczalnikowego, w MZRiP w 1996 roku uruchomiono instalację procesową o zdolności przerobowej 160 tys. ton/rok. W roku 2000, na bazie badań Instytutu, w Spółce RC Parafiny

wdrożono nowoczesny proces rozpuszczalnikowego odolejania gaczów naftowych. Instytut uzyskał patent na proces wytwarzania tą metodą niskozaolejonych parafin. W 2006 roku w ITN dokonano zgłoszenia patentowego procesu produkcji parafin o niskiej zawartości siarki, w oparciu o przerób hydrorafinowanych gaczów.

W dziedzinie kompozycji woskowych opracowano technologię wytwarzania i wdrożono do produkcji przemysłowej wiele specyfików woskowych. Znaczna część z opracowanego asortymentu kompozycji woskowych uzyskała ochronę patentową.

W Zakładzie Analiz ITN wdrożono i akredytowano uznawane na całym świecie metodyki oceny stopnia kancerogenności wosków naftowych, stosowanych w kosmetyce, farmaceutyce i w kontakcie z produktami spożywczymi.

W Laboratorium Produktów Bloku Olejowego wykonywany jest praktycznie pełen zestaw badań jakościowych wosków naftowych i kompozycji woskowych, jak również produktów wytwarzanych z wosków, w tym świec i zniczy. W najbliższych latach przewi-

dywana jest rozbudowa Laboratorium o metody badań podstawowych, w tym badania struktury krystalicznej i właściwości termodynamicznych wosków naftowych metodą skaningowej analizy kalorymetrycznej.

Literatura

- [1] Bednarski A., Szewczyk A.: *Opracowanie technologii wytwarzania wazelin i cerezyn z rozdziału gaczu z deasfaltyzatu*. Dokumentacja ITN nr 1404, Kraków 1981, praca niepublikowana.
- [2] Bednarski A., Syrek H., Rychlik T.: *Ocena zmodyfikowanej technologii produkcji specyfików parafinowych pod kątem aktualnych wymagań użytkowych i ekologicznych*. Dokumentacja ITN nr 2846, Kraków 1996, praca niepublikowana.
- [3] Bednarski A., Syrek H.: *Opracowanie technologii przerobu gaczu naftowych z Petrochemii Płock S.A. w kierunku uzyskania pełnego asortymentu wysokiej jakości parafin*. Dokumentacja ITN nr 3023, Kraków 1997, praca niepublikowana.
- [4] Bednarski A., Syrek H., Burczyk R., Jeleń T.: *Dobór parametrów przerobu gaczu parafinowych w Rafinerii Jasło S.A. dla uzyskania wysokiej jakości parafin*. Dokumentacja ITN nr 3068, Kraków 1998, praca niepublikowana.
- [5] Bednarski A., Burczyk R., Dettloff R., Syrek H.: *Zmiana rozpuszczalnika AT na MEK/TOL w instalacji odparafinowania ABT*. Dokumentacja Nr 3094, Kraków 1998, praca niepublikowana.
- [6] Bochenek B., Paluszkiwicz Cz.: *Wdrożenie procedury oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wg DAB-10 (Deutsche Arzneibuch 10 Aufgabe) w wysokorafinowanych produktach naftowych dla przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego*. Dokumentacja ITN nr 3031, Kraków 1997, praca niepublikowana.
- [7] Burczyk R., Dudek B. i in.: *Opracowanie analizy inżynierskiej instalacji do odparafinowania rozpuszczalnikowego w ŚZR Czechowice*. Dokumentacja ITN nr 1815, Kraków 1986, praca niepublikowana.
- [8] Burczyk R., Dudek B. i in.: *Opracowanie projektu procesowego instalacji rozpuszczalnikowego odparafinowania w ŚZR Czechowice*. Dokumentacja ITN nr 1936, Kraków 1987, praca niepublikowana.
- [9] Burczyk R., Dettloff R., Dudek B., Kołton Z. i in.: *Projekt procesowy instalacji do odparafinowania rozpuszczalnikowego*. Dokumentacja ITN nr 2008, Kraków 1988, praca niepublikowana.
- [10] Burczyk R., Dudek B., Kołton Z., Syrek H. i in.: *Projekt procesowy odolejania gaczów dla GZR*. Dokumentacja nr 2166, Kraków 1989, praca niepublikowana.
- [11] Burczyk R., Sikora K., Syrek H.: *Koncepcja wykorzystania instalacji do odparafinowania olejów „Acetobenzen” do produkcji parafin z gaczów. Część 2: Analiza inżynierska instalacji do odparafinowania*. Dokumentacja ITN nr 3048, Kraków 1998, praca niepublikowana.
- [12] Burczyk R., Sacha C., Syrek H., Weideman A.: *Koncepcja optymalizacji procesu regeneracji rozpuszczalnika na instalacji odolejania gaczów parafinowych w Rafinerii Czechowice S.A.* Dokumentacja ITN nr 3856, Kraków 2005, praca niepublikowana.
- [13] Dettloff R., Pelc L., Bednarski A.: *Przeprowadzenie badań nad zastosowaniem rozpuszczalnika MEK/TOL w procesach odparafinowania rafinatów furfurolowych w MZRiP*. Dokumentacja ITN nr 1746, Kraków 1985, praca niepublikowana.
- [14] Dettloff R., Kołton Z., Stankowska S., Burczyk R. i in.: *Opracowanie zmodyfikowanej technologii odparafinowania w istniejącym bloku olejowym poprzez zmianę rozpuszczalnika i parametrów procesowych*. Dokumentacja ITN nr 1865, Kraków 1986, praca niepublikowana.
- [15] Dettloff R., Syrek H., Wróblewska B.: *Koncepcja wykorzystania instalacji do odparafinowania olejów „Acetobenzen” do produkcji parafin z gaczów*. Dokumentacja ITN nr 3017, Kraków 1997, praca niepublikowana.
- [16] Dettloff R., Syrek H., Wróblewska B.: *Opracowanie danych technologicznych do analizy opłacalności instalacji do odolejania gaczów i hydrorafinacji parafin w Rafinerii Jasło S.A.* Dokumentacja ITN nr 3127, Kraków 1997, praca niepublikowana.
- [17] Jeleń T., Krasodomski M., Wieczorek A.: *Zwalidowanie i wdrożenie metody oceny potencjalnej kancerogenności mikrowosków i petrolatum zgodnie z wymaganiami FDA*. Dokumentacja ITN nr 3746, Kraków 2003, praca niepublikowana.
- [18] Kossowicz L., Syrek H., Bartyzel A. i in.: *Analiza branżowa obszarów produkcji oraz rynku parafin i wyrobów parafinowych w kraju*. Dokumentacja ITN nr 3614, Kraków 2002, praca niepublikowana.
- [19] Marchut A., Syrek H., Weideman A.: *Badania nad wytwarzaniem wosków parafinowych najwyższej jakości z hydrorafinowanych gaczów naftowych*. Dokumentacja ITN nr 3993, Kraków 2006, praca niepublikowana.
- [20] Materiały firmy Sulzer Chemtech. www.sulzerchemtech.com
- [21] Pilat S.: *Zarys technologii nafty*. Drukarnia i litografia Piller – Neumann, Lwów, 1939, reprint: Drukarnia Wydawnicza im. W.L. Anczyca, Kraków 2001.
- [22] PL 151667 *Sposób odparafinowania olejów za pomocą rozpuszczalników*.
- [23] PL 180051 *Woskowa mieszanka adhezyjna i sposób jej wytwarzania*.
- [24] PL 183397 *Parafina plastyczna i sposób jej otrzymania*.
- [25] PL 186522 *Emulsja woskowa i sposób wytwarzania emulsji woskowej*.
- [26] PL 186525 *Sposób wytwarzania makro- i mikroparafin*.
- [27] PL 188731 *Sposób odparafinowania olejów*.

- [28] PL 190342 *Koncentrat emulgujący i sposób otrzymywania koncentratu emulgującego*.
- [29] Segueira A.: *Lubricating base oil and wax processing*. Marcel Dekker Inc. New York – Basel – Hong Kong, 1994.
- [30] Syrek H.: *Ustalenie możliwości produkcji, atestacji i zbytu wytypowanych kompozycji parafinowych na bazie głęboko rafinowanych makro- i mikrowosków*. Dokumentacja ITN nr 2579, Kraków 1993, praca niepublikowana.
- [31] Syrek H., Bartyzel A.: *Koncepcja zastosowania kompozycji ketonowo-eterowych w procesach odparafinowania frakcji olejowych*. Dokumentacja ITN nr 2709, Kraków 1994, praca niepublikowana.
- [32] Syrek H., Bednarski A.: *Wytyczne planowania asortymentu handlowego wyrobów parafinowych w oparciu o obowiązujące wymagania jakościowe i rozeznanie rynku światowego*. Dokumentacja ITN nr 2866, Kraków 1996, praca niepublikowana.
- [33] Syrek H., Jeleń T.: *Badania rafinacji adsorpcyjnej surowych parafin z zastosowaniem różnych gatunków węgla aktywnych*. Dokumentacja ITN nr 3304, Kraków 2000, praca niepublikowana.
- [34] Syrek H., Jeleń T.: *Badania rafinacji adsorpcyjnej surowych parafin z zastosowaniem różnych gatunków węgla aktywnych*. Dokumentacja ITN nr 3321, Kraków 2000, praca niepublikowana.
- [35] Syrek H.: *Rynek gaczów parafinowych*. Parafiny, Świecice, Znicze 2005. Wydawnictwo AKNET, Tarnów 2005.
- [36] Syrek H., Weideman A.: *Opracowanie technologii efektywnej rafinacji gaczów parafinowych*. Dokumentacja ITN nr 3961, Kraków 2006, praca niepublikowana.
- [37] Syrek H., Weideman A.: *Modernizacja technologii wytwarzania wosku modelowego w oparciu o krajowe komponenty woskowe*. Dokumentacja ITN nr 3975, Kraków 2006, praca niepublikowana.
- [38] Warnecke J.G., Backlund P.S.: *Try MIBK in Your Wax Deoiling Unit*. Petroleum Refiner nr 4, p. 189, 1958.
- [39] Warth A.W.: *The Chemistry and Technology of Waxes*. Reinold Publishing Corp. New York, 1960.
- [40] Zgłoszenie patentowe P 383549 *Sposób wytwarzania parafin*.
- [41] Zgłoszenie patentowe P 385238 *Środek antyzbrylający do nawozów mineralnych*.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski



Mgr inż. Halina SYREK – absolwentka Wydziału Chemii, Technologia Ropy i Gazu Politechniki Krakowskiej. Kierownik Laboratorium Produktów Bloku Olejowego w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Pionu Technologii Nafty INiG. Specjalizacja zawodowa – technologia wytwarzania oraz badania jakości wosków naftowych i kompozycji parafinowych.



Oferta

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Kierownik: dr inż. Beata Altkorn

31-429 Kraków, ul. Łukasiewicza 1 tel.: +48 012 617 76 00

OFERUJEMY:

- usługi pobierania próbek naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw, monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw, monitorowania jakości LPG, monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach,
- opracowanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych w ekshalacji i zużytych,
- identyfikacja i oznaczenie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WVA, PM),
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów i biopaliw, nielegalnego procesu przerobu znakowego oleju opałowego, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych,
- badanie i doradztwo w zakresie nadawania kodów Scalonej Nomenklatury Celnej (PCN) oraz kodów PKWiU surowcom i produktom naftowym,
- opracowanie Kart Charakterystyki Substancji Niebezpiecznych dla substancji branży naftowej i branż pokrewnych,
- wytwarzanie testów do jakościowego oznaczania obecności Solvent Yellow 124 w paliwie oraz certyfikowanych materiałów wzorcowych do oznaczania: siarki, ołowiu, miedzi, niklu, cynku, wapnia estrów metylowych FAME woleju napędowym.

INSTYTUT NAFTY I GAZU

ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków

tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85

www.inig.pl office@inig.pl

KRS 0000075478, REGON 000023136, NIP 675-000-12-77