

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПИЩЕВОГО ПАРАФИНА П-2

© С. Г. Агаев<sup>1</sup>, А. А. Байда<sup>1</sup>, М. А. Тюльков<sup>1</sup>, С. В. Гультияев<sup>2</sup>,  
О. О. Майорова<sup>1,\*</sup>, А. Г. Мозырев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тюменский индустриальный университет,  
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38

<sup>2</sup> Тюменское отделение «СургутНИПИнефть», ПАО «Сургутнефтегаз»,  
625003, г. Тюмень, ул. Р. Люксембург, д. 12, корп. 7

\* E-mail: majorovaoo@tyuiu.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2022 г.

После доработки 12 июля 2022 г.

Принята к публикации 12 июля 2022 г.

Разработан способ фракционирования пищевого парафина П-2 с получением компонента узкого фракционного состава с повышенным содержанием *n*-алканов  $C_{20-24}$ . Фракционирование парафина проводили из его растворов в гексане методом центрифугирования. Использовалась программируемая рефрижераторная центрифуга SL/8R Centrifuge, обеспечивающая относительно центробежное ускорение 12 108g в интервале температур 40±–10°C. При низких температурах высокоплавкие компоненты парафина выделялись в виде осадка в пробирках ротора. Низкоплавкие компоненты, в том числе *n*-алканы фракции  $C_{20-24}$ , концентрировались в гексане в виде раствора. Низкоплавкие компоненты воска при центрифугировании обогащались также изопарафиновыми и парафино-нафтеновыми углеводородами. Эффективность фракционирования парафина оценивали с использованием газожидкостной хроматографии, диэлектрической и ИК-спектроскопии. Определены оптимальные условия центрифугирования парафина из его растворов в гексане: относительная скорость центробежного ускорения 12 108g и разбавление растворителем парафина П-2 по массе 2:1–4:1. Оптимальная температура центрифугирования 5–9°C. В этих условиях содержание *n*-алканов  $C_{20-24}$  в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина повышается с 27.7 до 43.6–47.6 мас% при выходе до 45.5–66.0 мас%. У низкоплавкого компонента воска в отличие от парафина П-2 и высокоплавкого компонента воска отсутствует дублет при волновом числе ИК-спектра 728 см<sup>-1</sup>. Получено корреляционное уравнение, связывающее изменение диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  парафинов по температуре  $\Delta\epsilon/\Delta t$  в области их кристаллизации  $\Delta t$  с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций  $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11+}/\sum(C_{III} + C_{II}) + 0.0065$  (достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.909$ ). Значения  $\Delta\epsilon/\Delta t$ , а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения тем выше, чем больше в их составе общее содержание *n*-алканов  $\sum C_{11+}$  и меньше содержание кристаллизующихся изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов  $\sum(C_{III} + C_{II})$ .

Ключевые слова: парафиновые воски; фракционирование парафина; центрифугирование; хроматография; инфракрасная и диэлектрическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044461822050103, EDN: DJFQDM

Парафины узкого фракционного состава используются в качестве компонентов восковых композиций в

термосиловых датчиках, для автоматического регулирования температуры в двигателях внутреннего сго-

рания, системах кондиционирования воздуха, а также в качестве самостоятельных силовых термоэлементов различных объектов и систем\* [1, 2]. Узкие фракции парафинов применяются также в качестве теплоаккумулирующих материалов с фазовыми переходами [3–5]. Парафины узкого фракционного состава  $C_{19-22}$  с температурами плавления от 35 до 45°C используются в микроактюаторах цилиндрично-поршневого типа. Микроактюаторы применяются в эндоскопической хирургии, биомедицине, робототехнике, космической области и дозиметрии. Микроактюаторы приводятся в действие за счет теплового расширения парафина [6].

Нефтяные воски с широкой температурной областью активного расширения получают компаундированием узких фракций парафинов и церезинов\*\* [1]. Для получения восков марок «А», «В» и «Ж»\*\*\* [2] одним из основных компонентов является фракция  $n$ -алканов  $C_{20-24}$ , а для получения микроактюаторов — фракция  $C_{19-22}$  [6], предложения которых отсутствуют на российском рынке.

Для получения компонентов восков узкого фракционного состава используется либо вакуумная дистилляция жидких и твердых парафинов, либо комбинация вакуумной дистилляции и процессов депарафинизации и обезмасливания масляных фракций и промышленных парафинов в кетон-ароматических избирательных растворителях [3, 7]. В [3] используется комбинация вакуумной дистилляции и центрифугирования. Недостатком вакуумной дистилляции является сложность установок и трудности поддержания глубокого вакуума. Для получения компонентов восков возможно использование также только процесса центрифугирования [8, 9]. Фугование масляного сырья в способе «Барисол-процесс» проводят из его раствора в смеси бензола (20 мас%) и дихлорэтана (80 мас%) [8]. Использование такого растворителя обеспечивает относительно высокую разность плотностей растворов масла и парафиновых углеводородов и, следовательно, высокую эффективность разделения получаемых продуктов. Существенным недостатком способов фракционирования воскового сырья с использованием таких растворителей, как бензол, толуол, дихлорэтан [8], является их высокая токсичность. Использование токсичных растворителей особенно нежелательно в лабораторных ус-

ловиях при производстве малотоннажных химических продуктов, к которым относится и производство восков.

Цель работы — получение компонента узкого фракционного состава с повышенным содержанием  $n$ -алканов  $C_{20-24}$  для восковых композиций методом центрифугирования пищевого парафина П-2 из растворов в гексане.

### Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали пищевой парафин марки П-2 (ПАО «Славнефть-ЯНОС») с температурой каплепадения 51°C и плотностью при 20°C 804 кг·м<sup>-3</sup>. Центрифугирование парафина П-2 проводили из его растворов в гексане (ч.д.а., АО «Сибтехнология») при массовом соотношении гексан:парафин П-2 2:1 и 4:1 при температурах 5, 9, 12, 18 и 24°C. Относительное центробежное ускорение составляло 2147, 4059, 7547 и 12 108g. Скорость вращения ротора центрифуги при принятых значениях относительного центробежного ускорения составляла соответственно 4000, 5500, 7500 и 9500 об·мин<sup>-1</sup>. Время фугования было принято равным 30 мин.

При выборе гексана учитывали его низкую токсичность и относительно высокую разницу плотностей парафинового сырья и гексана. Исходный парафин и гексан, взятые в определенном соотношении, загружали во фторопластовые пробирки емкостью 50 мл, нагревали в термостате при температуре на 15–20°C выше температуры помутнения сырьевой смеси (табл. 1) до получения прозрачного раствора. Сырьевую смесь при этой температуре подвергали термообработке в течение 10 мин. Пробирки с сырьевой смесью помещали в ротор рефрижераторной центрифуги, в которой заранее установлена требуемая для фугования температура. В работе использовалась программируемая рефрижераторная центрифуга SL/8R Centrifuge (Thermo Scientific). Центрифуга снабжена ротором с 6 пробирками с общей загрузкой до 300 мл, обеспечивает относительное центробежное ускорение ротора 12 108g в интервале температур 40±10°C. Охлаждение сырьевой смеси в центрифуге при выключенном роторе проводили до достижения температуры фугования. В процессе охлаждения происходило образование твердой фазы в виде кристаллов парафина, представляющих собой преимущественно высокоплавкие  $n$ -алканы. Низкоплавкие компоненты из исходного сырья, в том числе  $n$ -алканы фракции  $C_{20-24}$ , концентрировались в гексане в виде раствора. Далее полученную смесь при заданном от-

\* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справ. / Под ред. В. М. Школьников. М.: Изд. центр «Техинформ», 1999. С. 480.

\*\* Там же.

\*\*\* Там же.

носителем центробежном ускорении центрифуги подвергали центрифугированию в течение 30 мин. Относительное центробежное ускорение (ОЦУ) рассчитывали по формуле\*

$$\text{ОЦУ} = 1.11 \cdot 10^{-5} r n^2,$$

где  $r$  — радиус центрифуги (12.087 см),  $n$  — скорость вращения ротора центрифуги (об·мин<sup>-1</sup>).

После центрифугирования в пробирках образуется твердый осадок с небольшим содержанием гексана. Твердый осадок представлял собой высокоплавкую фракцию парафина. Верхний слой в пробирках, представляющий собой раствор парафина в гексане, содержит низкоплавкую фракцию парафина с повышенным относительно исходного сырья содержанием  $n$ -алканов  $C_{20-24}$ . Гексан из низкоплавкой и высокоплавкой фракций после фугования удаляли отгонкой при атмосферном давлении. Удаление остатков растворителя и доведение фракций парафина до постоянного веса проводили в сушильном шкафу, работающем в паре с вакуумным насосом. В результате получали две фракции парафина: низкоплавкую, обогащенную  $n$ -алканами  $C_{20-24}$ , и высокоплавкую — с низким содержанием  $n$ -алканов  $C_{20-24}$ . По результатам фугования парафина П-2 составляли материальный баланс (табл. 1) и рассчитывали выход высокоплавкой, низкоплавкой фракций парафина и потери. Методом Уббелоде\*\* определяли температуры каплепадения полученных фракций. Углеводородный состав полученных фракций определяли методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографию парафина П-2 и получаемых из него фракций проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»), снабженном колонкой МХТ 2887 10 м × 0.53 мм × × 2.65 мкм (Restek). Колонка предназначена для разделения  $n$ -алканов с длиной атомов углерода от  $C_7$  до  $C_{45}$ . Содержание  $n$ -алканов в парафине П-2 и его фракциях определяли автоматически интегрированием площади пиков хроматограмм. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0.06 мкл. Температурный режим 0–300°C, скорость поднятия температуры 5–10 град·мин<sup>-1</sup>. Газ-носитель — гелий. Детектор — пламенно-ионизационный.

ИК-спектроскопию парафина П-2 и его фракций проводили с использованием ИК-Фурье-спектрофотометра Nicolet-380. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–600 см<sup>-1</sup>.

Диэлектрические спектры пищевого парафина П-2 и его низкоплавкой и высокоплавкой фракций определяли по зависимостям электрической емкости от температуры  $C_p = f(t)$  при их охлаждении в интервале температур 60–20°C через 1 градус. Средняя скорость охлаждения 15 град·ч<sup>-1</sup>. Измерения электрической емкости парафина П-2 и его фракций проводили на частоте электрического поля 1 кГц по методике [11, 12]. Установка для диэлектрической спектроскопии включала криостат (LOIP FT-311-80, АО «Лабораторное Оборудование и Приборы»), измерительную ячейку, стакан из нержавеющей стали для термостатирования ячейки и измеритель LCR (иммитанс E7-20, «МНИПИ»). Основным рабочим элементом служила ячейка, состоящая из системы коаксиальных электродов. Внутренний диаметр внешнего электрода составлял 38 мм, внешний диаметр внутреннего электрода — 36 мм. Высота рабочей части внутреннего измерительного электрода — 40 мм. Рабочий зазор между электродами 1 мм. Электроды выполнены из коррозионно-стойкой стали 12X18H10T\*\*\* (ООО МК «Уралсталь»), изоляцию электродов обеспечивали фторопластом. Исследуемый продукт помещали в межэлектродное пространство ячейки. Электрическую емкость парафина и его компонентов измеряли при параллельной схеме замещения. Диапазоны измерения электрической емкости  $C_p$  0.001–1 Ф. Точность измерений электрической емкости составляла  $C_p \pm 0.001$  пФ. Погрешность при измерении емкости не превышала 0.1%  $C_p$ . Электрическую емкость использовали для расчета диэлектрической проницаемости. Диэлектрическую проницаемость, имеющую оценочный характер, рассчитывали по упрощенной формуле  $\epsilon = C_x/C_0$ , где  $C_x$  — емкость ячейки с образцом (пФ);  $C_0$  — емкость пустой ячейки, составляющая  $59 \pm 1.0$  пФ. По результатам расчетов диэлектрической проницаемости  $\epsilon = f(t)$  строили зависимости, по точкам перегиба на которых определяли температуры начала и окончания кристаллизации парафиновых углеводородов [10, 11].

\* URL: <https://www.dia-m.ru/page.php?pageid=33734/> сайт фирмы «Диа-М», 2019 (дата обращения: 12.10.2019).

\*\* ГОСТ 6793–74. Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения (Petroleum products. Method of drop point determination). Введ. 01.01.75. М.: Гос. комитет стандартов Совета Министров СССР, 1974.

\*\*\* ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки (Stainless steels and corrosion resisting, heat-resisting and creep resisting alloys. Grades). Введ. 01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2015.

### Обсуждение результатов

Содержание н-алканов в исходном парафине П-2 88.71 мас%, остальное — изопарафины и парафино-нафтеновые углеводороды (табл. 2). Максимальное содержание в парафине П-2 приходится на н-гексакозан  $C_{26}H_{54}$  (рис. 1).

При прочих равных условиях (разбавление гексаном парафина 2:1; относительное центробежное ускорение 2147 и 4059g; время фугования 30 мин) с понижением температуры фугования с 24 до 12°C выход низкоплавкой фракции парафина заметно уменьшается, а выход высокоплавкой фракции возрастает. Суммарное содержание н-алканов  $\sum C_{20-24}$  в этих условиях в низкоплавкой фракции парафина возрастает, а в высокоплавкой фракции несколько уменьшается. Температура каплепадения низкоплавкой фракции парафина уменьшается, а высокоплавкой фракции возрастает. Возрастает разница между температурами каплепадения высокоплавкой и низкоплавкой фракций парафина (табл. 1).

При прочих равных условиях (разбавление гексаном парафина 2:1, температура центрифугирования 18°C, время центрифугирования 30 мин) повышение относительного центробежного ускорения при фуговании парафина П-2 с 2147 до 7547g приводит к повышению выхода низкоплавкой фракции парафина и понижению выхода высокоплавкой фракции.

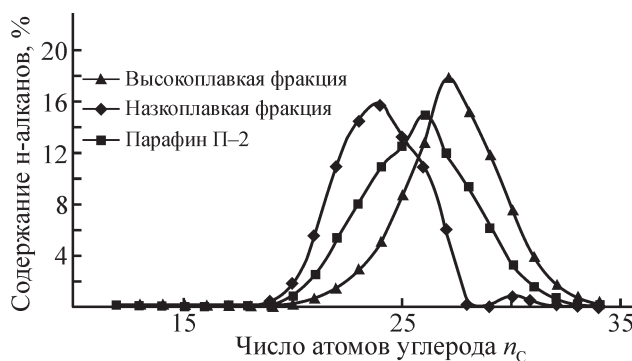


Рис. 1. Распределение н-алканов с числом атомов углерода при центрифугировании парафина П-2 из гексана. Параметры процесса: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин.

Суммарное содержание н-алканов  $\sum C_{20-24}$  в этих условиях в низкоплавкой фракции парафина возрастает, а в высокоплавкой фракции несколько уменьшается. Температура каплепадения низкоплавкой фракции парафина остается постоянной, а высокоплавкой фракции — несколько возрастает. Возрастает разница между температурами каплепадения высокоплавкой и низкоплавкой фракций парафина (табл. 1).

При прочих равных условиях (температура центрифугирования 9°C, относительное центробежное ускорение 12 108g, время фугования 30 мин) увели-

**Таблица 1**  
Фракционирование парафина П-2 центрифугированием из гексана  
Время фугования 30 мин

Параметры фугования				Показатели фугования							
массовое соотношение гексан:П-2	температура помутнения смеси (гексан + П-2), °C	относительное центробежное ускорение	температура центрифугирования, °C	выход фракций, мас%			низкоплавкая фракция		высокоплавкая фракция		
				низкоплавкой	высокоплавкой	потери	температура каплепадения, °C	содержание н-алканов $C_{20-24}$ , мас%	температура каплепадения, °C	содержание н-алканов $C_{20-24}$ , мас%	
2:1	30.0	2147g	24	78.50	20.30	1.2	52.0	30.35	54.0	24.83	
			18	45.00	54.60	0.4	49.0	38.58	53.0	23.32	
			12	15.40	81.50	3.1	47.0	44.06	53.0	22.32	
		4059g	24	89.93	9.83	0.24	51.0	28.23	55.0	23.38	
			18	51.30	48.70	0.03	49.0	40.04	53.5	21.57	
			12	29.20	69.30	1.50	47.0	46.02	53.0	21.28	
4:1	23.0	12 108g	7547g	18	61.40	37.00	1.60	49.0	41.49	54.0	21.14
			12 108g	9	41.52	58.46	0.02	46.8	43.12	54.0	16.44
			9	66.04	33.17	0.79	48.0	43.60	56.0	13.12	
			5	45.50	53.81	0.69	47.8	47.63	55.5	12.90	

чение разбавления гексаном парафина П-2 с 2:1 до 4:1 приводит к повышению выхода низкоплавкой фракции парафина и соответственно к уменьшению выхода высокоплавкой. В этих условиях несколько возрастает суммарное содержание  $n$ -алканов  $\sum C_{20-24}$  в низкоплавкой фракции парафина. Возрастает разность температур каплепадения между низкоплавкой и высокоплавкой фракциями (табл. 1). При более высоком разбавлении парафина гексаном и более высоких значениях ОЦУ для улучшения качества низкоплавкой фракции парафина требуется понижение температуры центрифугирования (табл. 1). Максимальное содержание  $n$ -алканов  $\sum C_{20-24}$  в низкоплавкой фракции парафина, составляющее 47.63 мас%, достигается при разбавлении парафина гексаном в 4 раза, температуре фугования 5°C и ОЦУ 12 108g. Выход низкоплавкой фракции парафина при этом 45.5 мас%. Высокоплавкая фракция с пониженным относительно сырья содержанием  $n$ -алканов фракции  $\sum C_{20-24}$  может быть рекомендована в качестве компонента для получения других более высокоплавких восков, чем воск «Ж».

Парафин П-2 и его фракции, полученные при оптимальных условиях процесса центрифугирования, исследовали методами хроматографии, ИК-спектроскопии и дизельметрии.  $n$ -Алканы  $\sum C_{11+}$  в большей степени концентрируются в высокоплавкой фракции. Их содержание в этой фракции относительно парафина П-2 возрастает. Одновременно содержание  $n$ -алканов в низкоплавкой фракции относительно парафина

П-2 заметно снижается. При принятых условиях центрифугирования в низкоплавкой фракции парафина в большей степени, чем в высокоплавкой, концентрируются изопарафины и парафино-нафтеновые углеводороды (табл. 2). Таким образом, понижение температуры каплепадения низкоплавкой фракции относительно исходного парафина происходит не только за счет концентрирования в этой фракции низкоплавких  $n$ -алканов, но и за счет повышенного содержания в низкоплавкой фракции парафина кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтен.

По данным хроматографии установлено существенное перераспределение  $n$ -алканов по числу атомов углерода  $n_C$  в низкоплавкой и высокоплавкой фракциях парафина относительно исходного парафина П-2 (рис. 1). Содержание относительно низкоплавких  $n$ -алканов в низкоплавкой фракции существенно возрастает, содержание высокоплавких  $n$ -алканов в высокоплавкой фракции относительно парафина П-2 возрастает (табл. 2). В результате кривые зависимости содержания  $n$ -алканов от числа атомов углерода  $C_n = f(n_C)$  для низкоплавкой фракции относительно парафина П-2 смещаются влево, а для высокоплавкой — вправо (рис. 1). Низкоплавкая фракция обогащается  $n$ -алканами  $\sum C_{20-24}$ , соответственно высокоплавкая фракция обедняется этими парафинами (рис. 1, табл. 2).

Полосы поглощения в ИК-спектрах при волновом числе 720  $\text{см}^{-1}$  [маятниковые колебания при  $-(\text{CH}_2)_n$

Таблица 2

Содержание фракций  $n$ -алканов  $C_{11+}$ ,  $C_{20-24}$  и суммы изопарафинов и парафино-нафтенных углеводородов в парафине П-2 и его фракциях

Параметры центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин

Показатель	Парафин П-2 и его фракции		
	низкоплавкая	П-2	высокоплавкая
Содержание (по данным хроматографии), мас%:			
$n$ -алканов $C_{11+}$	81.80	88.71	92.21
$n$ -алканов $C_{20-24}$	47.63	27.69	12.90
суммы изопарафинов (ИП) и парафино-нафтенных углеводородов (ПН) $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$	18.20	11.29	7.79
Коэффициент относительных интенсивностей $\beta_i^A$ (по данным ИК-спектроскопии):			
характеризующий разветвленность углеводородов парафина П-2 и его фракций $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$	1.165	1.125	1.076
характеризующий степень кристалличности парафина П-2 и его высокоплавкой фракции $\beta_{730}^{720} = D_{730}/D_{720}$	—	0.899	0.981

( $n > 4$ )], полосы поглощения при  $1467 \text{ см}^{-1}$  (ножничные колебания  $\text{CH}_2$ -групп) и полосы поглощения при  $1380\text{--}1378 \text{ см}^{-1}$  (симметричные деформационные колебания  $\text{—CH}_3$ -групп) имеют общие закономерности. С увеличением содержания  $n$ -алканов  $\text{C}_{11+}$  и уменьшением суммарного содержания кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в низкоплавкой фракции, исходном парафине и высокоплавкой фракции интенсивность всех упомянутых полос поглощения уменьшается. Интенсивность полос поглощения при волновых числах  $720$  и  $1467 \text{ см}^{-1}$  заметно превосходит интенсивность полос поглощения при  $1380\text{--}1378 \text{ см}^{-1}$ . Изменения интенсивности полос поглощения низкоплавкой и высокоплавкой фракций при  $720 \text{ см}^{-1}$  относительно парафина П-2 составляют около  $7.2\%$ . Изменения интенсивности полос поглощения низкоплавкой и высокоплавкой фракций при волновых числах  $1380\text{--}1378$  и  $1467 \text{ см}^{-1}$  относительно парафина П-2 составляют около  $15.0\text{--}15.3\%$ .

В ИК-спектрах парафина П-2 и высокоплавкой фракции этого парафина при волновом числе около  $728 \text{ см}^{-1}$  обнаруживается дублет маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп с высокой степенью интенсивности. В ИК-спектре низкоплавкой фракции парафина П-2 такой дублет отсутствует. Считается, что дублет при волновом числе около  $728 \text{ см}^{-1}$  отсутствует только в ИК-спектрах жидких парафинов\* [12–15]. Низкоплавкая фракция парафина П-2 имеет температуру каплепадения выше  $47^\circ\text{C}$  и поэтому не является жидким парафином. Низкоплавкая фракция парафина П-2 преимущественно состоит из  $n$ -алканов (табл. 2). Очевидно, отсутствие в ИК-спектре дублета при  $728 \text{ см}^{-1}$  связано с повышенным содержанием в низкоплавкой фракции парафина П-2 изопарафинов и парафино-нафтенов.

С увеличением общего содержания  $n$ -алканов последовательно от низкоплавкой фракции парафина П-2 к парафину П-2 и высокоплавкой фракции парафина П-2 установлено смещение значений волновых чисел в ИК-спектре при  $2853$  и  $2926 \text{ см}^{-1}$  в область меньших значений. Эти волновые числа характеризуют симметричные и асимметричные валентные полосы поглощения соответственно  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах парафиновых углеводородов использованы для расчета коэффициентов относительных интенсивностей  $\beta_i^A$  углеводородных групп и связей.

\* Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. С. 25–29, 214–234.

Разветвленность парафиновых углеводородов оценивали по коэффициенту  $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$  [16], значения которого (табл. 2) соответствуют соотношению содержания  $n$ -алканов и суммарного содержания изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине П-2 и его фракциях. Чем больше суммарное содержание изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине или фракциях парафина П-2, тем больше значения коэффициента  $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$ .

Коэффициент  $\beta_{720}^{720} = D_{730}/D_{720}$  использован для характеристики степени кристалличности парафина П-2 и его фракций [17].

Зависимости диэлектрической проницаемости пищевого парафина П-2 и его фракций от температуры  $\epsilon(t)$  получены при оптимальных параметрах центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение  $12 \text{ 108g}$ , температура фугования  $5^\circ\text{C}$ , время фугования  $30$  мин. Зависимости  $\epsilon(t)$  парафина П-2 и его фракций от температуры  $t$  имеют экстремальный характер (рис. 2). С понижением температуры в интервале  $60\text{--}t_1^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость парафиновых углеводородов  $\epsilon$  несколько возрастает. В интервале температур  $t_1\text{--}t_2$  значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  возрастают скачкообразно с образованием максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{макс}}$  при температуре  $t_2$ . По данным работ [10, 11], в области температур  $t_1\text{--}t_2$  происходит кристаллизация парафиновых углеводородов. Понижение температуры парафиновых углеводородов в интервале температур  $t_2\text{--}20^\circ\text{C}$  сопровождается относительно плавным падением диэлектрической проницаемости с образованием на кривых зависимости  $\epsilon(t)$  критических температурных точек перегиба  $t_3$  и  $t_4$ , которые связаны с твердофазными переходами в парафиновых углеводородах.

С учетом работ [10, 11, 18, 19] температурный участок  $t_2\text{--}t_3$  можно отнести к гексагональной ( $\text{rot}_2$ -состояние) сингонии. Температурная область в интервале  $t_3\text{--}20^\circ\text{C}$  относится к ромбической сингонии, включая температурный интервал  $t_3\text{--}t_4$ , соответствующий переходному ротационному состоянию  $\text{rot}_1$  ромбической сингонии (рис. 2). Значения диэлектрической проницаемости на зависимостях  $\epsilon(t)$  при температурах  $t_4\text{--}20^\circ\text{C}$  снижаются более интенсивно в случае парафина П-2 и низкоплавкой фракции парафина. Процессу структурирования ромбической сингонии в высокоплавкой фракции способствует повышенное содержание в этой фракции  $n$ -алканов по сравнению с парафином П-2 и низкоплавкой фракцией (табл. 1, 2).

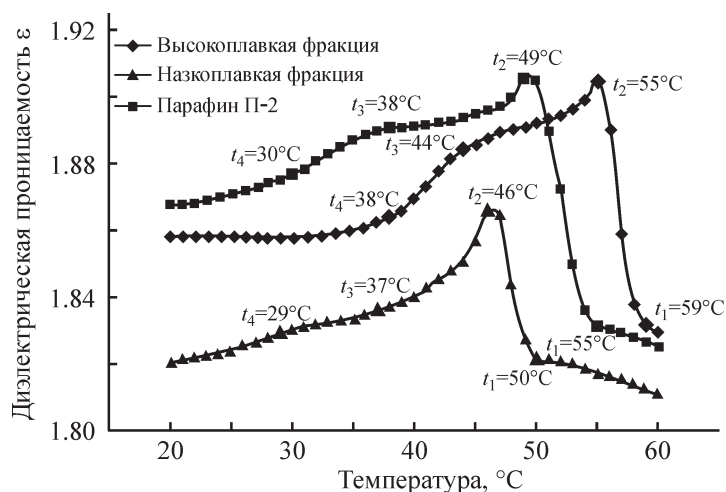


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пищевого парафина П-2 и его фракций — низкоплавкой и высокоплавкой от температуры.

Параметры центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорения 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин.

Напротив, повышенное содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине П-2 и низкоплавкой фракции этого парафина при принятой скорости охлаждения замедляет формирование ромбической сингонии.

Температуры начала  $t_1$  и окончания  $t_2$  кристаллизации низкоплавкой фракции смещаются в область низких температур относительно парафина П-2. Температуры  $t_1$  и  $t_2$  высокоплавкой фракции смещаются в область более высоких температур относительно парафина П-2 (рис. 2, табл. 3). Температурные интервалы кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций составляют 4°C против температурного интервала кристаллизации парафина П-2, составляющего 6°C. Это связано с тем, что температурные интервалы кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций более узкие, чем в случае парафина П-2.

Температурная область плавления, обратная температурной области кристаллизации парафинов, определяется как температурная область их активного расширения [1]. Считается, что чем больше объемное расширение (на 1 градус) при плавлении парафиновых восков и чем меньше объемное расширение в твердом и жидком состояниях, тем более эффективны воски [1]. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры  $\epsilon = f(t)$  по принятой нами методике определяются при понижении температуры с 60 до 20°C, т. е. эти зависимости фиксируют процесс кристаллизации парафинов и соответственно не объемное расширение парафинов, а их усадку. Вид зависимостей  $\epsilon = f(t)$ , получаемых при диэлектри-

ческой спектроскопии парафинов (рис. 2), близок к зависимостям, получаемым при дилатометрии [1]. По этой причине нами принято, что величина, характеризующая изменение диэлектрической проницаемости парафинов и их фракций по температуре  $\Delta\epsilon/\Delta t$ , может использоваться для оценки эффективности парафиновых восков. Зная углеводородный состав парафина П-2 и его фракций (табл. 2), можно выявить влияние содержания н-алканов, изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов на величину  $\Delta\epsilon/\Delta t$ . Изменение диэлектрической проницаемости парафинов по температуре в области их кристаллизации связано с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций корреляционным уравнением  $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11} + \sum(C_{ИП} + C_{ПН})) + 0.0065$  с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.909$ . Невысокие значения достоверности аппроксимации объясняются трудностью поддержания постоянной скорости охлаждения парафинов при измерении диэлектрической проницаемости особенно в области их кристаллизации. В полученном корреляционном уравнении  $\sum(C_{ИП} + C_{ПН})$  означают суммарное содержание в парафине и его фракциях изопарафинов ИП и парафино-нафтенов ПН. Таким образом, значения  $\Delta\epsilon/\Delta t$ , а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения (при кристаллизации усадка) тем выше, чем больше в их составе содержание н-алканов и меньше содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов.

Установлено существенное перераспределение н-алканов  $\sum C_{20-24}$  между низкоплавкими и высокоплавкими фракциями в зависимости от условий

**Таблица 3**  
Сравнительные показатели по данным хроматографии и диэлькометрии парафина П-2 и полученных из него продуктов низкотемпературной и высокотемпературной фракций

Парафин П-2 и его фракции	Температура кристаллизации, °С		Температурная область кристаллизации $\Delta t = t_1 - t_2, ^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость при температуре кристаллизации		Разница диэлектрических проницаемостей при температурах начала и окончания кристаллизации $\Delta\epsilon = \epsilon_{t_2} - \epsilon_{t_1}$	Отношение разницы диэлектрических проницаемостей $\Delta\epsilon$ при температурах начала $t_1$ и окончания $t_2$ кристаллизации парафинов к температурному интервалу кристаллизации $\Delta t$	Отношение содержания н-алканов $\text{C}_{11+}$ , мас%, к содержанию суммы кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтенов $\frac{\sum(\text{C}_{11\text{ип}} + \text{C}_{11\text{н}})}{\text{C}_{11+\sum(\text{C}_{11\text{ип}} + \text{C}_{11\text{н}})}}$
	начала $t_1$	окончания $t_2$		начала $\epsilon_{t_1}$	окончания $\epsilon_{t_2}$			
Низкотемпературная	50	46	4	1.821	1.866	0.045	0.0113	4.49
Парафин П-2	55	49	6	1.831	1.906	0.075	0.0125	7.86
Высокотемпературная	59	55	4	1.832	1.904	0.072	0.0180	11.84



центрифугирования. Суммарное содержание *n*-алканов  $\sum C_{20-24}$  возрастает с 27.69 в исходном парафине П-2 до 47.63 мас% в низкоплавкой фракции. Суммарное содержание *n*-алканов  $\sum C_{20-24}$  в высокоплавкой фракции снижается до 12.9 мас% относительно исходного парафина. Это подтверждается также и изменением температур каплепадения низкоплавкой и высокоплавкой фракций парафина (табл. 1). Центрифугирование при разбавлении гексаном парафина 2:1 и относительном центробежном ускорении до 7547g независимо от температуры процесса дает разницу температур каплепадения фракций парафина 2.0–5.0°C. Центрифугирование парафина при относительном центробежном ускорении 12 108g независимо от других условий процесса дает разницу температур каплепадения фракций парафина 7.2–8.0°C.

Разница температур начала и окончания кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций и разница температур окончания кристаллизации этих фракций составила 9°C (табл. 3, рис. 2), что несколько превышает разницу температур каплепадения для этих же фракций (табл. 1).

Температуры каплепадения по Уббелюде при сопоставлении с данными диэлектрической спектроскопии приходятся на температурную область в интервале  $t_1-t_2$  кристаллизации парафина П-2 и его фракций (табл. 1, 3; рис. 2). Некоторые отклонения температур каплепадения от средних значений между температурами начала и окончания кристаллизации по данным диэлькометрии могут быть связаны с тем, что температуры каплепадения по Уббелюде определяются при нагреве парафина и его фракций, а температуры начала и окончания кристаллизации — при охлаждении.

### Выводы

Использование метода центрифугирования пищевого парафина П-2 из растворов в гексане позволяет получать компонент восковых композиций с повышенным содержанием относительно исходного сырья *n*-алканов фракции  $C_{20-24}$ . Содержание *n*-алканов  $C_{20-24}$  в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина повышается с 27.7 до 43.6–47.6 мас% при выходе 45.5–66.0 мас%. Определены оптимальные условия центрифугирования парафина из его растворов в гексане: относительное центробежное ускорение центрифуги 12 108g и разбавление гексаном парафина 2:1–4:1. Оптимальная температура центрифугирования 5–9°C.

Смещение температурной области кристаллизации низкоплавких фракций, по данным диэлектрической спектроскопии, в область низких температур и понижение температур каплепадения этих фракций относительно исходного парафина происходит не только за счет концентрирования в низкоплавких фракциях *n*-алканов  $C_{20-24}$ , но и за счет повышенного суммарного содержания в них кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтенов  $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$ . Для низкоплавкого компонента воска в отличие от парафина П-2 и высокоплавкого компонента воска отсутствует дублет при волновом числе ИК-спектра 728  $\text{cm}^{-1}$ .

Изменение диэлектрической проницаемости парафинов по температуре  $\Delta\epsilon/\Delta t$  в области их кристаллизации связано с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций корреляционным уравнением  $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11+}/\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})) + 0.0065$  с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.909$ . Значения  $\Delta\epsilon/\Delta t$ , а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения (или усадки при кристаллизации) тем выше, чем больше в их составе общее содержание *n*-алканов  $\sum C_{11+}$  и меньше суммарное содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов  $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$ .

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

С. Г. Агаев — постановка цели работы, обработка и расшифровка экспериментальных данных, работа с литературой, работа над написанием статьи; А. А. Байда — организация эксперимента и обработка результатов экспериментальной части; М. А. Тюльков — выполнение экспериментальной части: центрифугирование парафина, диэлектрическая спектроскопия, определение температуры каплепадения; С. В. Гультаев — выполнение экспериментальной части: ИК-спектроскопия; О. О. Майорова — выполнение экспериментальной части: центрифугирование парафина, диэлектрическая спектроскопия, определение температуры каплепадения, работа с литературой для введения и ее поиск, работа над написанием статьи; А. Г. Мозырев — выполнение экспериментальной части: хроматография.

### Информация об авторах

*Агаев Славик Гамид оглы*, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8671-6389>

*Байда Александр Александрович*, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4142-6847>

*Тюльков Михаил Анатольевич*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1509-8218>

*Гультияев Сергей Валентинович*, 13.03.1981–19.01.2019.

*Майорова Ольга Олеговна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5514-4624>

*Мозырев Андрей Геннадьевич*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6769-3927>

### Список литературы

- [1] Тимошенко К. Д. Датчики температуры с твердым наполнителем. М.: Машиностроение, 1975. С. 80–82.
- [2] Пат. РФ 2736484 (опубл. 17.11.2020). Способ получения компонента парафиновых восков с повышенным содержанием н-алканов фракции C<sub>20–24</sub>.
- [3] Круглов (мл.) С. С., Паташников Г. Л., Круглов (ст.) С. С. Технология кристаллизационного фракционирования для получения парафиновых теплоаккумулирующих материалов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2020. № 4 (118). С. 33–38.  
[https://doi.org/10.33285/1999-6934-2020-4\(118\)-33-38](https://doi.org/10.33285/1999-6934-2020-4(118)-33-38)
- [4] Alkilani M., Sopian K., Alghoul M. A., Sohif Mat. Using a paraffin wax-aluminum compound as a thermal storage material in a solar air heater // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2009. V. 4. N 10. P. 74–77.
- [5] Thirugnanam C., Marimuthu P. Experimental analysis of latent heat thermal energy storage using paraffin wax as phase change material // Int. J. Eng. Innovative Technol. 2013. V. 3. P. 372–376.
- [6] Nobuyuki K., Masayuki K., Hideki K., Ryoichi T., Hitoshi M., Yasuhiro U., Kiichi T. A Thermal-expansion-type microactuator with paraffin as the expansive material // JSME Int. J. Ser. C. 1997. V. 4. N 4. P. 736–742. <https://doi.org/10.1299/jsmec.40.736>
- [7] Crause J. C., Nieuwoudt I. Paraffin wax fractionation: State of the art vs. supercritical fluid fractionation // J. Supercrit Fluids. 2003. V. 27. P. 39–54.  
[https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00185-7)
- [8] Богданов Н. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефт. и горно-топлив. лит-ры, 1961. С. 191–205.
- [9] Dilavar S., Srivastava S. P., Joshi G. C., Phatak S. D. Crystallization characteristics of waxes from undoped doped crude oil: X-Ray diffraction study // Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie. 1994. V. 47. P. 150–152.
- [10] Агаев С. Г., Дерюгина О. П. Температурно-диэлектрическая спектроскопия парафиновых углеводородов // Изв. вузов. Нефть и газ. 1991. № 8. С. 45–49.
- [11] Агаев С. Г., Дерюгина О. П. Влияние депрессорных присадок на фазовые переходы в н-трикозане // Изв. вузов. Нефть и газ. 1992. № 5–6. С. 37–43.
- [12] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А., Зимица К. И. Определение метиленовых групп в пяти- и шестичленных нафтеновых кольцах по инфракрасным спектрам поглощения // ХТТМ. 1968. № 3. С. 53–60.
- [13] Пушкина Р. А., Куклинский А. Я. Определение метиленовых групп в цепях насыщенных углеводородов по инфракрасным спектрам поглощения // ХТТМ. 1974. № 5. С. 55–58.
- [14] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Определение степени разветвленности цепей насыщенных нефтяных углеводородов // ХТТМ. 1974. № 7. С. 56–58.
- [15] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Исследование структуры насыщенных углеводородов нефтей, нефтепродуктов и органического вещества пород по инфракрасным спектрам поглощения // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 346–353.
- [16] Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гультияев С. В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения Томской области // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2006. № 3. С. 8–12.
- [17] Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
- [18] Котельникова Е. Н., Филатов С. К., Филиппова И. В. Кристаллохимия ротационных веществ (на примере парафинов) // Зап. Всерос. об-ва. 1997. Ч. СХХVI. № 4. С. 7–29.
- [19] Александрова Э. А., Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Изучение фазового состояния и свойств нефтяных парафинов методом терморентгенографии // Изв. вузов. Нефть и газ. 1988. № 4. С. 39–45.