

УДК 665.662.5

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АДсорБАТА,
ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ АДсорБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
ГИДРОКРЕКИНГОВЫХ МАСЕЛ****А. В. САКОВИЧ, Н. А. СОВЕТНИКОВ**
(Представлено: П. Ф. ГРИШИН)

Изучен продукт, полученный после промывки отработанной активной глины растворителями, исследованы его физико-химические свойства и групповой состав.

Введение. Процессы адсорбционной очистки и доочистки основаны на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислородсодержащих соединений, сульфокислот, остатков избирательных растворителей) на поверхности адсорбента. Углеводороды и компоненты масляных фракций по уменьшению сорбируемости на алюмосиликатах располагаются в следующий ряд: смолисто-асфальтеновые — кислород- и серосодержащие — азотистые — ароматические — нафтенновые и парафиновые. Легче всего адсорбируются смолисто-асфальтеновые вещества, труднее всего — нафтенновые и парафиновые углеводороды.

Основная часть. Процессы адсорбционной очистки и доочистки основаны на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислородсодержащих соединений, сульфокислот, остатков избирательных растворителей) на поверхности адсорбента. Углеводороды и компоненты масляных фракций по уменьшению сорбируемости на алюмосиликатах располагаются в следующий ряд: смолисто-асфальтеновые — кислород- и серосодержащие — азотистые — ароматические — нафтенновые и парафиновые. Легче всего адсорбируются смолисто-асфальтеновые вещества, труднее всего — нафтенновые и парафиновые углеводороды.

Значительное влияние на процесс адсорбции оказывают температура и концентрация веществ, подлежащих удалению. В общем случае с повышением температуры и понижением концентрации удаляемых веществ адсорбция уменьшается. Адсорбция — экзотермический процесс и ей благоприятствует понижение температуры. При повышенных температурах ускоряется процесс, обратный адсорбции, — десорбция. Однако смолистые и многие другие извлекаемые адсорбентом вещества находятся в ассоциированном состоянии, что увеличивает их объём, понижает подвижность и затрудняет проникновение в поры адсорбента. Для разрушения ассоциатов и понижения вязкости сырья процесс адсорбции ведут при повышенных температурах [1].

Большое влияние на эффективность адсорбционной очистки оказывают природа и активность адсорбента: размер его частиц (дисперсность), пористость и удельная поверхность. Важны также механическая прочность и неизменность свойств адсорбента при многократной регенерации.

Одним из основных и характерных физико-химических показателей бентонитовых глин, определяющих степень их однородности, а также пригодность применения для очистки масел, является набухание, которое кроме прочих факторов зависит от дисперсности глины, концентрации раствора серной кислоты при активации и температуры прокаливания. Увеличение концентрации кислоты вызывает уменьшение набухания. Повышение температуры прокаливания до 200-300°C увеличивает набухание, при дальнейшем увеличении температуры набухание падает и при 500-550°C необратимо снижается до нуля.

Важной константой, определяющей практическую эффективность бентонитовых глин для очистки масел, является их маслоёмкость. Чем меньше маслоёмкость отбеливающей глины (при наличии достаточно развитой, доступной и полноценной поверхности) для данного сырья, тем она эффективнее, так как при этом потери очищаемого масла, уносимого отработанной глиной, уменьшаются. Маслоёмкость и содержание масел в отработанной глине различно как для различных глин, так и для различных масел [2].

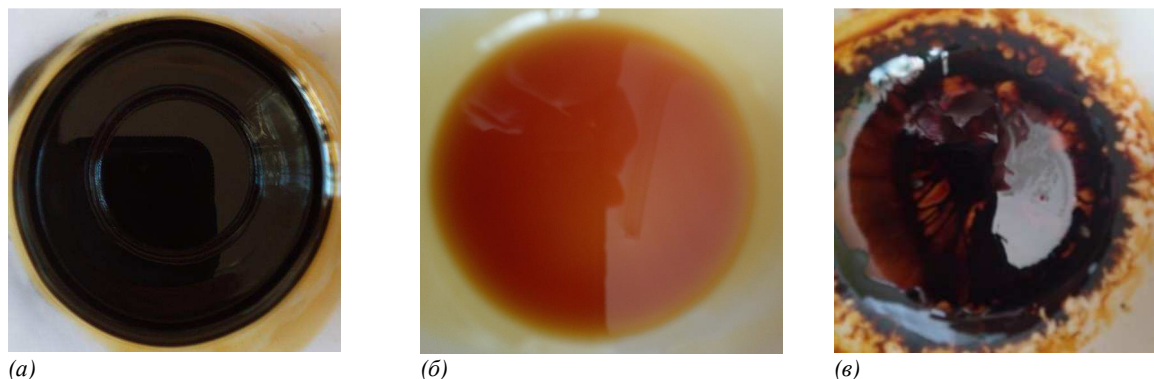
В связи с тем, что при контакте компонентов очищаемого масла с поверхностью активной глины протекают химические процессы, количество образующегося при этом адсорбата будет зависеть от температуры.

Температура оказывает влияние и на эффективность самого процесса адсорбции. Известно, что адсорбция является экзотермическим процессом. Следовательно, его протеканию способствует понижение температуры. При повышении температуры увеличивается скорость процесса десорбции, вследствие чего количество адсорбированного вещества уменьшается [3].

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств продукта, полученного в результате промывки отработанной активной глины растворителями.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования используется продукт, адсорбированный на отработанной глине, в процессе перколяционной очистки гидрокрекингowego базового масла. В качестве растворителей для десорбции веществ, находящихся на поверхности отработанной активной глины, были использованы: метилэтилкетон (МЭК) и бензол.

В результате промывки отработанной глины десятикратным объёмом десорбента, состоящего из 70% об. МЭК и 30% об. бензола, после отгонки растворителя на водяной бане, был получен продукт чёрного цвета в слое и тёмно-коричневый в тонкой плёнке (рис. 1, а).



Наименование/ показатель	(а)	(б)	(в)
	Концентрат смол	Парафинонафтеновые углеводороды	Спиртобензолные смолы
n_D^{20}	от 1,4781 до 1,4922	1,4733	–
Цвет по ASTM D1500	8,0 до 3,5 в тонком слое	3,0	8,0 до 3,5 в тонком слое

Рисунок. 1. – Фотографии концентрата смол, отмываемых от адсорбента после очистки образца масла, и выделенных из концентрата смол парафинонафтеновых углеводородов и спиртобензолных смол

Групповой углеводородный состав концентрата смол, определённый адсорбционным методом на силикагеле марки АСКГ, представлен в табл. 1.

Таблица 1. – Групповой состав концентрата смол (рис. 1, а)

Компонент	Содержание, % масс.
Нафтенно-парафиновые углеводороды (n_D^{20} до 1,4900)	87,7
Ароматические углеводороды, % масс., в т.ч.	3,7
– 1 группа ароматических углеводородов (n_D^{20} до 1,5300)	1,8
– 2 группа ароматических углеводородов (n_D^{20} до 1,5500)	0,7
– 3 группа ароматических углеводородов (n_D^{20} до 1,5900)	0,6
– 4 группа ароматических углеводородов (n_D^{20} свыше 1,5900)	0,6
Смолы спирто-бензолные	5,1
Недесорбируемые продукты окислительной конденсации	3,5
Итого:	100,0

Как видно из полученных результатов, исследуемый образец состоит преимущественно из парафино-нафтеновых углеводородов с показателем преломления при 20 °С равном 1,4733 (рис. 1, б), небольшого количества ароматических углеводородов и спирто-бензолных смол (рис. 1, в). В исследуемом образце также содержатся компоненты, которые невозможно извлечь с помощью растворителя. Спирто-бензолные смолы, выделенные из исследуемого образца представляют собой плёнокообразующий продукт от тёмно-коричневого до чёрного цвета с блестящей поверхностью и хорошей адгезией.

Плотность продукта при 20 °С равна 862,1 кг/м³. Йодное число продукта равно 1,95 г I₂/100 г, кислотное число – 25,85 мг КОН/г (индикатор фенолфталеин). Значение показателя преломления при 20 °С у свежеполученного концентрата смол непостоянно. Изменение данного показателя во времени представлено на рис. 1.

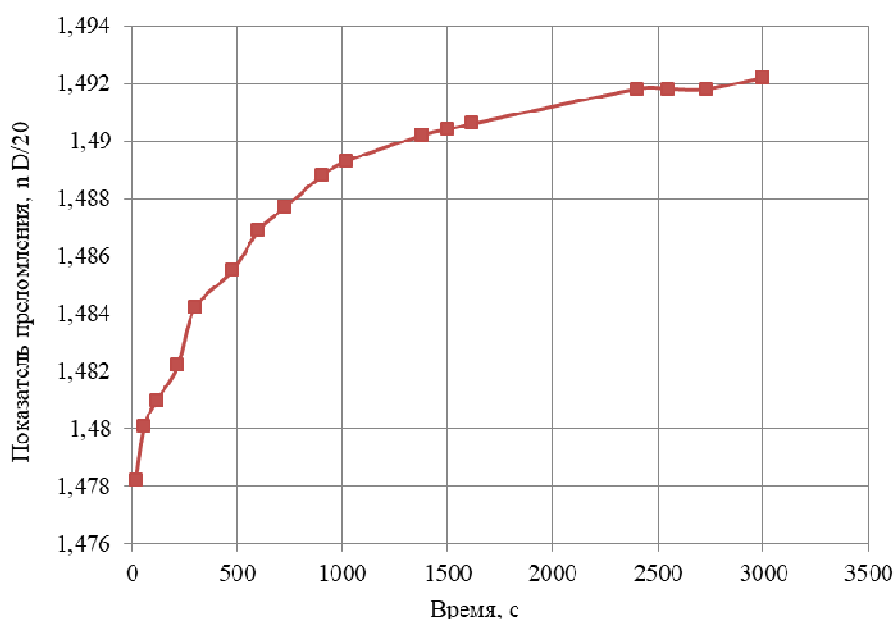


Рисунок. 2. – Изменение показателя преломления концентрата смол (см. рисунок 1, а), десорбированного из отработанной активной глины растворителем, состоящим из 70 % об. МЭК и 30 % об. бензола

Показатель преломления образца концентрата смол, помещённого в измерительную кювету рефрактометра Rudolph Research Analytical J-257, увеличивается с течением времени. При хранении в образце образуется осадок, а между результатами определения показателя преломления отсутствует сходимость.

Таким образом, концентрат смол, выделенных из отработанной активной глины, не растворим в масле и склонен к образованию осадка, имеющего хорошую адгезию к различным поверхностям, в частности стеклу (рис. 3, а) и стали (рис. 3, б).



а



б

Рисунок. 3. – Осадок, образующийся на дне стеклянного стакана (а) и стальной пластинке (б) при выпаривании на водяной бане растворителя из раствора продукта, отмытого от отработанной глины раствором, состоящим из 70 % об. МЭК и 30 % об. бензола

Образовавшийся осадок не растворим в бензоле, МЭК и смеси указанных растворителей. Характерная глобулярная структура осадка, образующегося при выпаривании растворителя, свидетельствует о том, что сродство его компонентов друг к другу выше, чем к поверхности стекла или стали. При этом адгезия к стеклу и стали также высока.

Вывод. Адсорбат, полученный в результате промывки отработанной активной глины растворителем, состоит преимущественно из парафинонафтовых углеводородов, спирто-бензольных смол, а также ароматических углеводородов, в данном образце так же присутствуют компоненты, извлечение которых невозможно с помощью растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов Г.И., Фукс. И.Г. Производство нефтяных масел. — М.: Химия.— 1976. — 192 с.
2. Давидянц А.А., Первушкин И.И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. — М.: Химия. — 1972. — 168 с.
3. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении/
4. А.М. Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода – М.: Химия, 1983. – 288 с.