

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК: 665.5

Шукуруллаев Ботир Аманбоевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5A522504 Химическая технология и переработка нефти и газа

Научный руководитель,
д.т.н., проф.

Хамидов Б.Н.

Представлено к защите на основании
решением заседания кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа» № ____ от “__” _____ 2010 года
Заведующий кафедры, к.х.н., доцент

Исматов Д.Н.

Допущен к защите

Абдурахманов А.К.

«__» _____ 2010 г.
Начальник отдела
«Магистратура», к.т.н., доцент

ТАШКЕНТ-2010

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ КИМЁ - ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳуқуқида
УДК 665.5

Шукуруллаев Ботир Аманбоевич

*Мотор мойларини сифатини адсорбция усулида
яхишлаш*

Диссертация иши _____

Илмий раҳбар,
т.ф.д., проф.
Илмий маслаҳатчи,
д.т.н., доцент
Нефт ва газни қайта ишлаш
кимёвий технологияси
кафедраси
“__”_____2010 йил____сонли
мажлисининг қарорига асосан
ҳимояга тавсия қилинди. Кафедра
муdiri, к.ф.н., доцент
Магистратура бўлими
бошлиғи,
т.ф.н., доцент

Хамидов Б.Н.

Сайдахмедов Ш.М.

Исматов Д.Н.

Абдурахмонов А.К.

ТОШКЕНТ 2010.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
I. 1. Производство нефтяных масел.....	8
I. 2. Основные факторы процесса.....	10
I.3. Использование сорбентов для очистки нефтяных масел.....	19
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	27
II.1.Методы исследования.....	27
II.2. Объекты исследования	38
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
ГЛАВА III. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ	45
III. 1. Проблемы очистки нефтяных масел.....	45
III. 2. Теоретические основы процесса.....	54
III. 3. Адсорбционная очистка веретенного масла от нежелательных компонентов силикагелем КСК.....	61
ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	70
ВЫВОДЫ	72
ЛИТЕРАТУРА	73
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМУ ДИССЕРТАЦИИ	77

ВВЕДЕНИЕ

Самая актуальная проблема сегодняшнего дня – это разразившийся в 2008 году мировой финансовый кризис, его воздействие и негативные последствия, поиск путей выхода из складывающейся ситуации.

(И.А. Каримов)

Реализуемые в стране реформы по формированию устойчивой и эффективной экономики в настоящее время дают свои положительные результаты. За короткий срок достигнуты значительные успехи в работе по глубокому структурному преобразованию в экономике, обеспечению роста доходов населения, усилению внешней торговли и инвестиционных процессов, реформированию сельскохозяйственной сферы, стабильному развитию сферы малого бизнеса и частного предпринимательства, укреплению деятельности банковско-финансовой системы [1].

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства в качестве единой системы. Еще одна особенность этих процессов – происходящие социально-экономические изменения в одной отдельно взятой стране неизбежно оказывают влияние и на другие государства. Финансовый – экономический кризис, охвативший в настоящее время все мировое сообщество, в этом смысле проявляется в качестве негативного последствия процессов глобализации.

В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей республики, необходимо всесторонне учитывать воздействия последствий мирового финансово-экономического кризиса, именно с точки зрения воздействия этих процессов составлять и реализовывать программы экономического развития.

Мероприятия такого плана широко и подробно изложены в работе Президента И.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана».

Актуальность работы: Маслоблок - неотъемлемая часть современного нефтеперерабатывающего завода масляного профиля. На установках маслблока вырабатывается широкий ассортимент высокоочищенных масел и парафинов различных сортов и марок. Эти продукты играют важную роль в обеспечении эффективной эксплуатации двигателей и различного оборудования в промышленности, сельском хозяйстве, на транспорте, в оборонном комплексе каждой высокоразвитой страны.

Масла широко используют в качестве смазочных материалов, диэлектриков, амортизационных жидкостей, теплоносителей; парафины - как сырье для производства жирных кислот и спиртов, защитных восков и альфаолеинов, консистентных смазок и присадок.

Современный маслоблок это комплекс установок, на которых последовательно реализуются сложные процессы. Начало технологической цепи - установка вакуумной перегонки мазута. Продукты перегонки - масляные дистилляты и остаток (гудрон) служат сырьем последующих процессов. Дистилляты поступают на установку селективной очистки, гудрон подвергают деасфальтизации жидким пропаном, деасфальтизат также служит сырьем процесса селективной очистки.

Из продуктов этого процесса - рафинатов извлекают высокоплавкие твердые углеводороды на установках депарафинизации. Депарафинированные масла подвергают гидрогенизационной очистке либо

очистке отбеливающими землями. Полученные продукты служат основной (базой) товарных масел различного назначения.

Как показывает опыт многих десятилетий, в производстве нефтяных масел сохраняется устойчивая тенденция к совершенствованию технологии как гидрогенизационных, так и сольвентных процессов очистки сырья.

Глубокая очистка полупродуктов масляного производства позволяет получать на современных заводах качественные высокоиндексные масла с различными видами присадок.

Нефтяные масла находят широкое применение в различных отраслях экономики: как консервационные, изоляционные, смазочные и технологические масла.

Однако, при длительном использовании нефтяных масел, их транспортировке и хранении они «стареют», их складывают и практически не регенерируют, что создает экологическую угрозу окружающей среде. Кроме того, восстановление их качеств позволило бы увеличить ресурсы нефтепродуктов и это было бы экономически выгодно и сохранило запас нефтегазоконденсатного сырья.

В связи с вышеизложенным, данная магистерская диссертация, цель которой проведение адсорбционной очистки АУ отработанного веретенного масла с созданием принципиальной технологической схемы её осуществления и характеристика адсорбционного способа очистки масляных дистиллятов является актуальной.

Задачи исследования:

- полная физико – химическая характеристика исходного и отработанного веретенного масла АУ согласно общепринятым государственным стандартам;
- подбор оптимального сорбента для процессов адсорбционной очистки отработанного масла;

– создание принципиальной технологической схемы получения нефтяного масла улучшенного качества.

Научная новизна: Составлены сводные таблицы углеводородов различных классов, которые могут встречаться в нефтяных маслах, показана их роль в улучшении вязкостно – температурных свойств масел. Охарактеризованы основные факторы, влияющие на эффективность процессов адсорбционной очистки: качество сырья, вид растворителя, температура процесса, качество адсорбента и другие факторы.

Впервые для адсорбционной очистки отработанного веретенного масла рекомендован и использован оптимальный сорбент – силикагель КСК, определены условия повышения его адсорбционной емкости.

Практическая ценность: Создана принципиальная технологическая схема регенерации и улучшения качеств отработанного нефтяного масла с использованием крупнопористого кускового силикагеля КСК. Все параметры очистки отработаны на лабораторной установке.

Составленные сводные таблицы углеводородов различных классов, которые могут встречаться в нефтяных маслах, могут явиться основанием для характеристики основного их физико – химического показателя – вязкостно – температурных свойств.

ГЛАВА. I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Производство нефтяных масел

Головной процесс производств нефтяных масел – перегонка мазута с выделением масляных дистиллятов и остатка – гудрона. Мазут перегоняют в ректификационных колоннах в вакууме, основная цель перегонки – получить масляные фракции с узкими пределами вскипания, а также обеспечить минимальное налегание фракций и исключить попадание смолисто-асфальтовых веществ в дистилляты.

При попадании в масляные дистилляты легкокипящих компонентов ухудшается испаряемость и смазочная способность масел, с увеличением доли высококипящих фракций возможно увеличение нагарообразования в двигателях. Нечеткое фракционирование мазута ухудшает качество базовых масел и снижает технико – экономические показатели процессов очистки дистиллятных компонентов при производстве товарных масел. С ухудшением четкости прогона разделения снижаются выход рафинатов и депарафинированного масла, скорость фильтрования на установках депарафинизации и повышается коксоотложение на катализаторах при гидроочистке и гидроочистке.

Ректификация - это диффузионный процесс разделения продуктов по температурам их вскипания, осуществляемый при противочном многократном ступенчатом контактировании паров и жидкости на тарелках. Получение масляных дистиллятов с температурой вскипания 350 – 500°С при атмосферном давлении потребовало бы нагрева мазута до температуры выше 430°С. При таких температурах мазут интенсивно разлагается, по этому отделение масляных фракции проводят в вакууме. Номограмма для определения температуры кипения нефтепродуктов в зависимости от давления приведена на рис.1.

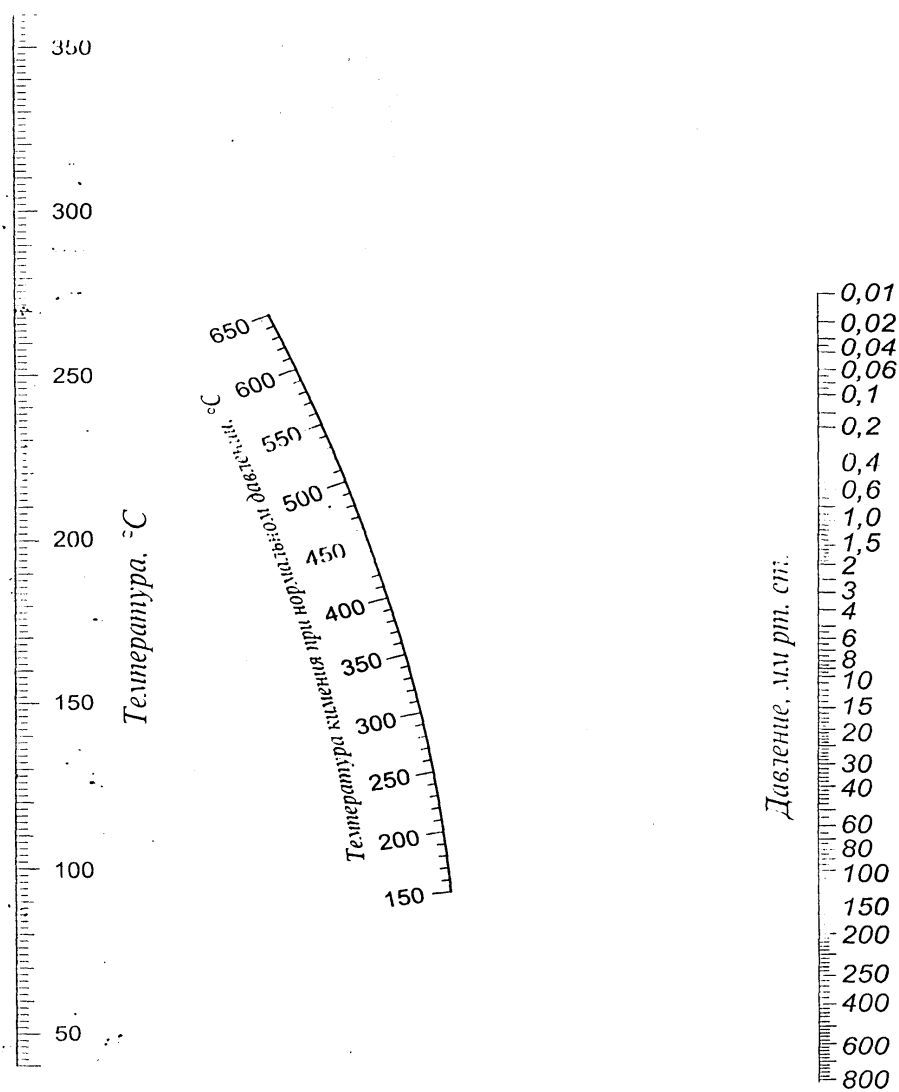


Рис.1. Номограмма для определения температуры кипения нефтепродуктов в зависимости от давления

Эту температуру можно определения продолжив прямую, соединяющую значение этого давления с температурой кипения продукта при атмосферном давлении.

Выход масляных дистиллятов и гудрона зависит от их потенциального содержания в перерабатываемой нефти, а также от четкости погоноразделения. Вакуумную перегонку мазута обычно совмещают с атмосферной перегонкой нефти на установках атмосферно – вакуумной перегонки (АВТ). В схемы производства масляных дистиллятов, как

правильно, включают две вакуумной колонны. Во второй из них перегоняется широкая фракция 350 – 500°С или полугудрон с началом кипения 400 или 450°С. Число тарелок в вакуумной колонне ограничено, так как с их увлечением повышается давление в зоне испарения при равном вакууме наверху колонны. В результате снижается приварной температуре нагрева мазута доля отгона дистиллятов в печи, уменьшается количество тепла, вносимого в колонну.

При наличии в схеме двух колонн, глубокий отбор от мазута осуществляется в колонне, оборудованной относительно небольшим числом тарелок. В колонне для разделения широкой фракции на более узкие, допустим менее глубоки вакуум, и число тарелок не так органично.

I.2. Основные факторы процесса

Температура на выходе из печи. Увеличив расход тепла, вводимого в вакуумную колонну с потоком сырья, можно увеличить подачу орошения, улучшить четкость погоноразделения. Однако повышение температуры мазута в змеевиках печи выше 420 – 425°С может привести к осмолению продуктов, закоксованию и прогару труб. При повышении температуры возрастает и образование газов разложения. Их выход и состав зависят от химического состава высококипящей части перерабатываемого сырья. С повышением температуры перегрева мазута от 410 – до 450°С выход газов повышением температуры разложения при переработке туйманзинской и ромашкинской нефти возрастает с 0,14 до 0,4% масс., западносибирских нефтен с 0,02 до 0,04% масс.

Давление. Уменьшение остаточного давления, т.е. увеличение вакуума вверху колонны, позволяет снизить давление в ее испарительной части и на выходе мазута из печи, тем вызывает необходимость повышения расхода верхнего циркуляционного орошения. При этом увеличивается доля нефтепродуктов увлекаемых водяным паром и газами разложения в барометрический колодец. Для повышения доли отгона в печи сочетают

высокую температуру нагрева мазута (до 420°C) с низким давлением на выходе из печи (13,3 – 33,2 кПа, 100 250 мм рт.ст.).

Сырье. Изменение фракционного состава поступающего на вакуумную перегонку сырья, его существенное отличие от проективно, как отличие от проектных данных требований к фракционному составу вакуумных газойлей или гудрона, могут быть причиной неудовлетворительного разделения продуктов в колонне даже при правильных расчете и выборы температурного режима. При наличии на предприятии двух или более установок целесообразно обеспечить их загрузку сырьем одного происхождения и получить дистилляты с постоянным выходом.

Водяной пар. Если доля отгона на входе в вакуумную колонну лишь на 5 – 10% ниже отбора дистиллятов, то для доведения ее до оптимальной достаточно вводить в колонну водяного пара на более 1,1 – 1,3% на мазут. Иногда однако, приходится увеличивать расход пара: при пониженной (по сравнению с проектом) нагрузке тарелок по парам, более высоком давлении в колонне. Хотя массообмен паров и жидкости этом случае улучшается, избыток водяного пара создает условия для уноса жидкости на вышележащую тарелку, увеличивает относительный, по сравнению с нефтяными объем водяных паров в колонне и ухудшает тем самым четкость разделения фракций. При увеличении расхода пара возрастает также сопротивление в трубопроводе от колонны до вакуума создающей аппаратуры.

Тарелки. В вакуумных колоннах применяют колпачковые, желобчатые, S – образные, клапанные, сетчатые и другие тарелки. Максимальную и минимальную нагрузку тарелок рассчитывают по методикам, разработанным. Всесоюзным научно – исследовательским институтом нефтяного машиностроения (ВНИИ нефтемаш). В связи с ограничением чисел тарелок, необходимо особенно тщательно проверять их горизонтальность и высоту отделенных элементов. Неудовлетворительное

разделение фракций в колонне нередко связано с недостатками в сборке тарелок. Наиболее характерный дефект сборки – пропуск в прокладку между основанием тарелки и сливной перегородкой, что исключает нормальный уровень жидкости на тарелках и эффективный ее контакт с парами.

Для повышения интенсивности барботажа и эффективности желобчатых и S – образных тарелок, рекомендуется уменьшать, их живое сечение для прохода паров, приваривая к ним пароперекрывающие и струаноначравленные пластины. В связи с различным поступлением паром часть поверхности клапанных или сетчатых тарелок равномерно перекрывают стальными листами, не допуская (во избежание коррозии металла) пропуска газов в зонах прилегания и тарелок.

Сечение сливных карманов тарелок рассчитывают, исходя из скорости стока через них жидкости. Скорость обычно принимают до $45 - 65 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Циркуляционное орошение. Число промежуточных циркуляционных орошений обычно равно числу отводимых из колонны боковых прогонов. Применение циркуляционных орошений уменьшает обтаем паров в сечении колонны, делает более постоянным состав жидкости, стекающей по тарелкам расположенным под выводом прогонов, регулируют постоянство температуры состав отводящих из колонны прогонов, позволяет рационально гипальзовать тепло.

При подаче орошения на 2 – 3 тарелки выше вывода базового погона, в него вовлекаются тяжелые фракции отводимого выше дистиллята. Погон выводят при температуре ниже начала его кипения, что не позволяет в отпарной секции отпарить легкокипящие фракции. Циркуляционные орошения рекомендуется подавать под тарелку вывода вакуумных прогонов. Каждая секция при этом орошается самостоятельно. Вывод прогонов в отпарные секции свободный. Расход орошения поддерживают постоянным, в температуру вывода погона регулируют изменением температуры циркуляционного орошения. При примерно постоянном качестве сырья

можно регулировать температуру вывода погона, изменяя расход орошения. Тщательным подбором циркуляционных орошений можно обеспечить производство вакуумных газойлей узкого фракционного состава, разгрузить отдельные секции колонны и тем самым повысить ее производительность в целом. Принципиальная установка двухступенчатой вакуумной перегонки мазута представлена на рис.2.

Таким образом, основными направлениями улучшения качества масел являются: разработка новых, интенсифицирование старых процессов масляного производства, отбор и переработка высококачественного масляного сырья, более широкое применение высокоэффективных многофункциональных присадок.

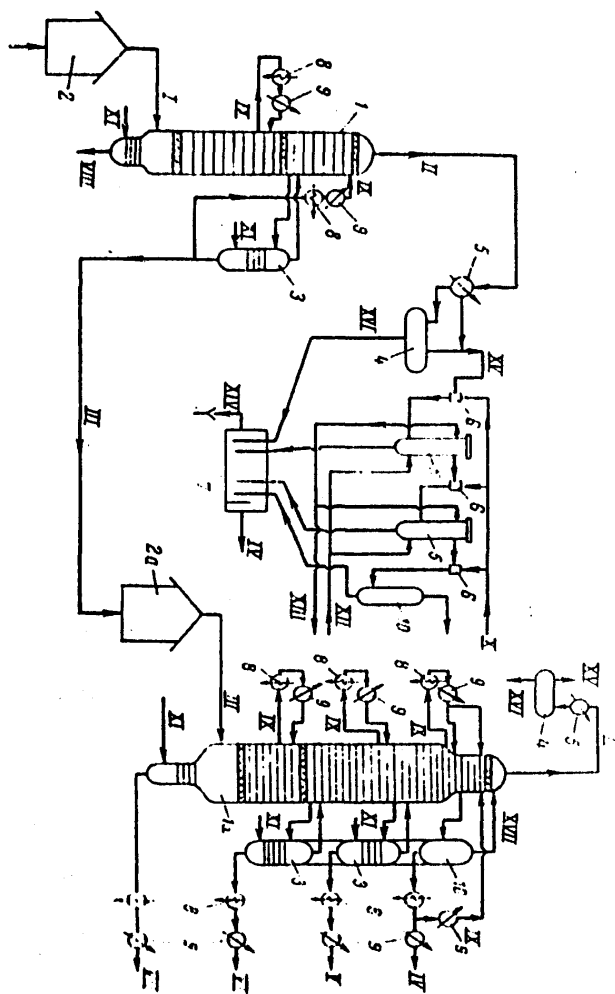


Рис. 2. принципиальная схема установки двухступенчатой вакуумной мазута (насосы на схеме не указаны)

1.а – вакуумные колонны; 2,2а – печи; 3 – отпарная колонна; 4 – вакуум-приемник; 5 – конденсатор – холодильник; 6 – эжектор; 7 – барометрический колодец; 8 – теплообменник; 9 – холодильник; 10 – емкость; Линии: I – мазут; II – газы разложения и водяной пар; фракции: III – широкая; IV – ниже 3500С; V – 350 – 4000С; 400 – 4500С

Состав свойства и особенности применения нефтяных масел

Мировое производство нефтяных масел [1–6] и других смазочных материалов (пластичных смазок, смазочно – охлаждающих жидкостей и т.п.) достигает 30 млн. т/год. От их качества во многом зависит надежность работы различного оборудования, несоизмеримо более дорогого, чем смазочный материал. Срок службы транспортных средств и других механизмов только за счет применения высококачественных смазочных материалов можно увеличить в 2 – 3 раза. Наряду с предотвращением задирав трущихся поверхностей – существенно повышаются требования к защитным свойствам масел, их способности диспергировать и удерживать во в вешенном состоянии твердые микрочастицы, уплотнять зазоры и охлаждать детали и т.д. Все большее значение приобретают масла индексом вязкости выше 100 с хорошими пусковыми свойствами и высокой приемистостью к присадкам [7–8].

Углеводородный состав: нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, смолисто – асфальтеновых веществ и небольшого количества органических соединений, содержащих серу, кислород и азот [9–12]. В состав нефти входят все основные классы углеводородов – парафиновые, нафтеновые, ароматические и их смеси (парафино – нафтеновые, нафтеноароматические и др.). Непредельных, или олефиновых углеводородов в сырой нефти содержатся очень мало (образуются и накапливаются они в некие нефтепродуктов в процессах термического приращения углеводородов нефти). Содержание углеводородов основных

классов в нефтях не одинокого и в зависимости от происхождения нефти колеблется в широких пределах.

Нефть является сырьем для производства различных видов нефтепродуктов (ассортимент товарных нефтепродуктов посчитывает более 600 наименований) [13–15].

Рассмотрим основными группы углеводородов, входящих в состав масляных фракции и остатков, и их влияние на качество товарных масел [16–18]. Практически во всех нефтях, а следовательно, во фракциях и остатках, получаемых при их атмосферно – вакуумной перегонке, содержатся: парафиновые углеводороды (нормального и изостроения): нафтеновые углеводороды (с различным числом колец в молекуле и содержащие почти – и шестичленные кольца с боковыми парафиновыми цепями); ароматические углеводороды (моно и полициклические, а также нафтено – ароматическое с парафиновыми цепями различной длины); смолисто – асфальтеновые вещества; не углеводородные компоненты (серу, кислород, азотсодержащие соединения).

Влияние углеводородного состава на основные свойства масел

Основными показателями, определяющими поведение масел в эксплуатации, являются; вязкость [19] и ее изменение с температурой (вязкостно - температурные свойства) устойчивость, против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность), смазочная способность, металлов то коррозионного воздействия внешней среды.

Вязкость и вязкостно – температурный свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры вязкость масел уменьшается. Содержащиеся в масле углеводороды по – разному влияют на вязкость и ее изменение с температурой, парафиновые углеводороды характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает, вязкостно – температурные свойства ухудшаются. Циклические углеводороды (нафтеновые и ароматические)

значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковой структуре, вязкость нефтяных углеводородов выше, чем ароматических. В общем случае чем больше колец в структуре молекулы, и чем разветвленнее боковые цепи, тем выше вязкость. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества.

Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой – индекс вязкости (ИВ) или вязкостно – температурная характеристика, показателем которой является коэффициент вязкости (отношение V_{50}/V_{100}). Чем более пологая температурная кривая вязкости (современные масла должны иметь индекс вязкости не менее 90).

Вязкостно – температурная характеристика масла зависит от типа и строения углеводородов, входящих в его состав. Наиболее пологую вязкостно – температурную кривую и следовательно наибольший ИВ имеют парафиновые углеводороды. ИВ изопара. Таким образом, основными направлениями улучшения качества масел являются: разработка новых, интенсифицирование старых процессов масляного производства, отбор и переработка высококачественного масляного сырья, более широкое применение высокоэффективных многофункциональных присадок.

Пиковых углеводородов меньше, чем нормальных. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно – температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей.

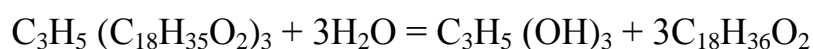
Классификация и характеристика масел различного назначения. Работа смазочного масла в узле трения в значительной степени зависит от условий эксплуатации (температуры, нагрузки, скорости перемещения, состава окружающей среды и т.п.) и характера работы механизма или машины (постоянных или переменных внешних воздействий, остановок и т.п.). Наибольшее значение имеют: конструктивные особенности узла трения (тип, размер, характер движения трущихся поверхностей и т.п.); система смазки и

материалы, с которым масла контактирует в процессе работы: условия эксплуатации узла трения сроки смены масла.

Существует при общепринятой классификации нефтяных масел составу, по способу производства (или способу очистки) и по происхождению.

По своему происхождению смазочные материалы разделяются на растительные, животные и минеральные.

Растительные и животные масла и жиры, как известно, представляют собой глицериновые эфиры (глицериды) высших кислот жирного ряда, предельных (пальмитиновая, стеариновая), непредельных (олеиновая) и более сложных по своему составу, какова, например, рицинолевая кислота. Все эти масла характеризуются способностью при гидролизе, протекающем особенно легко в присутствии минеральных кислот и щелочей (омыливание), давать глицерин и свободную органическую кислоту. Так например



До половины прошлого столетия растительные и животные жиры и масла были единственными смазочными материалами. Они применялись сначала, даже для смазки подвижного состава железных дорог; так, например, в Германии для этой цели употребляли журенное масло, во Франции, Бельгии и Англии – кокосовое масло. Лишь в 60 – х годах стали появляться в практике смазочного дела минеральные масла, а именно: сначала каменноугольные и сланцевые, а затем и нефтяные.

Растительные масла содержатся в семенах и плодах различных растений и получают из них, либо прессованием, либо

Таковы, например, масла: касторовое – из семян клещевины, рапсовое или сурепное, из семян рапса или суржика льняное из льняного семени, хлопковое – из семян хлопчатника, горчичное - из семян горчицы, оливковое – плодов масличного дерева (оливки), пальмовое – из сердцевин кокосового ореха и многие другие. Некоторые из этих масел являются прекрасным

смазочным материалом; таковы, например, масла касторовое, горчичное, оливковое, находящие известные применения и в настоящее время; главным образом, в виде смесей с минеральными маслами (компаундированными масла). Другие растительные масла на могут применяться в качестве смазочных, в виду их склонности более или менее легко подвергаться аутооксидации, т.е. поглощать кислород воздуха, с превращением в твердиеластичные лаки: таково, например масло, принадлежение к типу высыхающих растительных масла, а также полувсыхающие масла, вродехлопкового и др.

Животные масла и жиры получаютс вытапливанием из тушживотных (киты, тюлени, дельфины и др.). Они отличаются от растительных масел более высокой температурной плавления и также часто представляют собой прекрасный смазочный материал, который находит широкое применение главным образом при изготовлении компаундированных и консистентных смазок. Таковы, например: говяжье, баранье и свиное сало; говяжье и свиное масло – жидкий отжим из соответствующих сортов сала; спермацетовые масло – отжим от китового спермацета; тюленье и дельфине масло и др. Помимо дефицитом и большим недостатком этих смазочном материалов, является их сравнительно малая устойчивость в рабочих условиях, в результате чего наступает их разложение (прогорание) и даже осмоление.

Минеральные масла при современном масштабе применения смазочных материалов в различных видах промышленности представляют собой основной материал этого рода. Получаются они почти исключительно соответствующей переработкой масляных мазутов и нефтей, а их ассортимент, в соответствии с разнообразием их применения, чрезвычайно велик.

Но составу нефтяные масла подразделяются на дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки масла остаточное, помоченные перегонкой после вакуумной перегонки

мазута, т.е. из гудрона при концентрата; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов, введением в базовые масла полимерных присадок. По способу очистки выделяют следующие группы масел: кислотно – щелочной очистки; кислотное контактной очистки; селективной очистки; гидроочистки.

По назначению нефтяные масла можно разделить на смазочные и несмазочные. Выделяют следующие группы смазочных масел моторные, промышленные и приборные, трансмиссионные, цилиндрические и судовые, турбинные, компрессорные. Несмазанные нефтяные масла, в свою очередь, делятся на: электроизоляционные, консервационные, гидравлические, технологические вакуумные и белые.

1.3. Использование сорбентов для очистки нефтяных масел

Как отмечалось выше, головным процессом в производстве нефтяных масел является вакуумная перегонка мазута все последующие стадии сводятся к различным методам очистки дистиллятного и остаточного сырья от продуктов, ухудшающих эксплуатационные свойства масел.

Существуют различные способы очистки нефтяных масел: селективная очистка растворителями, кислотная и щелочная очистка, очистка адсорбентами. Остановился на адсорбционной очистке. Ранее очистка нефтяных масел велась отбельными именами, которые представляют собой природные минеральные сорбенты.

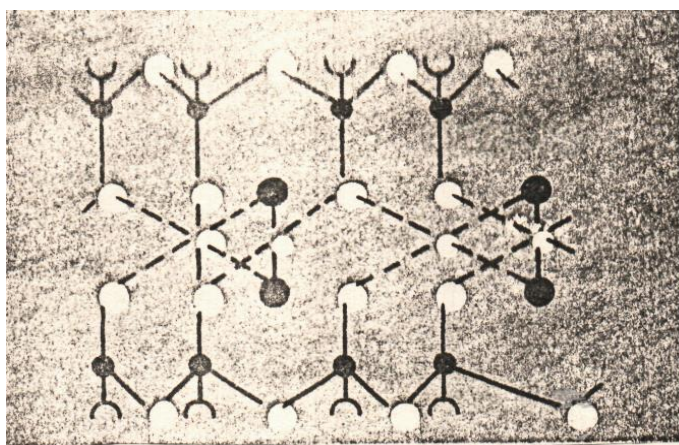
Природные минеральные сорбенты (ПМС) - это природные минералы, которые даже без дополнительной химической обработки обладают значительной поглощающей способностью по отношению к парам, жидкостям и растворимым веществам. Свойства ПМС, как правило, обуславливаются входящим в их состав глинистыми и глинистыми минералами, органическими веществами, количеством составом обменных ионов; - водорастворимыми солями и, наконец, структурой. Под структурой ПМС понимаются распределение компонентов породы по

гранулометрическому составу, форма частиц и их пространственное взаиморасположение.

Условия образования ПМС различны, и в этом причина их качественного многообразия. Многими отечественными и зарубежными исследователями доказано, что различные ПМС обладают неодинаковыми адсорбционными свойствами. Часто глины одного минералогического типа (например, бентонитовые), близкие по химическому составу и некоторым другим показателям, в зависимости от месторождения, а в пределах одного, месторождения в зависимости от геологического возраста и мощности слоя, обладают разной адсорбционной активностью.

Природные минеральные сорбенты, широко распространенные в Узбекистане [27], большей частью представляют собой ассоциаты глинистых и других минералов. К ним относятся монтмориллонит (бентонит), палыгорскит, аттапулгит, целиолит, цеолиты, боксит, трепела, диатомеи, опоки и тому подобные разновидности осадочных, вулканических и других пород. Преобладающим в составе ПМС является монтмориллонит.

Строение атомных решеток ПМС 1 (рис.3.) основано на сочетании двух структурных элементов, первый из которых состоит из двух слоев плотно упакованных атомом кислорода или гидроксильных групп с атомами алюминия,



**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПРИРОДНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ**

железа и магния между ними октаэдрической координации, а второй – из кремнекислородных тетраэдров. В первом структурном элементе атомы металлов находятся на равном расстоянии от шести атомов кислорода или атомов кислорода или гидроксидов в зависимости от требований баланса структуры, образованной тетраэдрами с атомами кремния в и центрах.

Различная совокупность, этих слоев сложных из структурных элементов, образует кристаллическую решетку минералов. Адсорбенты, в частности, ПМС широко используются в различных отраслях народного хозяйства как осушители, для разделения смесей веществ, регенерации газов, очистки и т.д. Этим явлениям посвящено много литературы. Значительным событием в мире информации об адсорбентах стала монография П.В.Кельцева «Основы адсорбционной техники» [28]. Книга включает две части. В первой части адсорбционный процесс рассмотрен как комплекс равновесных и кинетических закономерностей адсорбционно – десорбционного цикла и вспомогательных стадии. Здесь освещены вопросы теории равновесия при адсорбции индивидуальных компонентов промышленных газов и их смесей, кинетико-динамики прямого (адсорбция) и обратного (десорбция) процессов, изложены закономерности адсорбции под высоким давлением и в жидкой фазе. Вторая часть посвящена технологии и аппаратурному оформлению, а также технико – экономическим показателям современных адсорбционных процессов очистки, осушки, разделения газов, паров и жидкостей, в том числе в движущемся слое сорбента. Большое внимание уделено процессам, позволяющим обезвредить промышленные выбросы, рекуперировать из них ценные продукты и решить проблему защиты биосферы. В дополнительном разделе рассмотрены примеры применения адсорбентов для снижения загрязнения атмосферы и гидросферы токсичными веществами. Рассмотрены новые каталитические процессы на основе промышленных адсорбентов.

Работ в области применения природных минеральных сорбентов много. Это целые школы, например, В Узбекистане она создана Э.А.

Ариповым. Их работы посвящены направленному изменению адсорбционных свойств почв, адсорбции ими ионов, газов и паров из окружающей среды, разработке научных основ перевода свободнодисперсных систем в связнодисперсные (например, создание искусственной структурной почвы, закрепление подвижных песков и т.д.), изготовления адсорбентов, катализаторов, лекарственных препаратов и других материалов с заданными свойствами, а также адсорбционного отбеливания технических и растительных масел, осветления вин, соков и других напитков, дезактивации слабоактивных почв, выяснению механизма поглощения и миграции удобрений в почве [29–32] .

Область применения адсорбентов определяется главным образом их пористой структурой и свойствами поверхности частиц. К адсорбентам предъявляются самые разнообразные требования, основные из которых: достаточная прочность гранул, фильтрующая способность, легкая регенерация, каталитическая активность, способность легко активироваться или модифицироваться. В Узбекистане известно большое количество месторождений с запасами минерального сырья, отвечающего перечисленным требованиям. В состав минерального сырья входят глины, глинистые образования цеолиты, которые называются природными минеральными сорбентами.

Особого внимания заслуживают цеолиты, имеющие своеобразную структуру и обладающие специфическими свойствами. Для них, в частности, характерна микропористость, способствующая искривлению изотерм адсорбции, которое может быть значительными, даже при низких концентрациях адсорбата. Кроме цеолитов такими же свойствами обладают глинистые минералы – палыгорскит, сениолит и другие.

В монографии [33] приводится обзор работ по изучению адсорбционных и других свойств цеолитсодержащих пород (ломонтита, натролита, ктиноптилолита и др.) палыгорскитовых глин Узбекистана, а

также по направленному изменению комплекса их свойств методом активации и модифицирования.

Теоретические результаты этих исследований отчетливо определяют перспективы использования адсорбентов цеолитовой структуры. Нет сомнения, что приведенные в данной книге первые результаты исследований могут быть успешно применены в различных отраслях народного хозяйства.

Широкое применение в народном хозяйстве дешевых природных минеральных сорбентов тормозится недостаточной их изученностью и отсутствием простых промышленных методов их активирования. Кислотная активация применима только к бентонитам, кислотно – щелочные и щелочно – кислотные методы распространяются и на каолины, но они пока еще на стадии лабораторных исследований. На кремнийогенные породы (опоки, диатомиты), ресурсы которых очень велики, эти методы не распространяются.

В монографии П.П. Дмитриева [34] приводятся результаты экспериментальных исследований по разработке нового метода активации, как бентонитов, так и опок путем их изистыкования. Известковая обработка, давно применяемая в сельском хозяйстве для улучшения структуры и агрохимических свойств почв, была использована И.Н. Дмитриевым в начале для повышения обменной способности и каталитической активности бентонита в двухстадийном процессе: известкование и обработка раствором сернокислого алюминия. Сильное диспергирование бентонита на первой стадии процесса (многократная обработка насыщенным известковыми растворами), навело автора на мысль применить известкование улучшения адсорбционных свойств природных сорбентов.

Автор со своими учениками детально исследовал в лабораторных условиях процесс активации сорбентов (бентонитов, опоквидных и гидрослюдистых глин, опок, диатомита, белакса) насыщенным известковым раствором при контактом взаимодействии и изучил их адсорбционные свойства по многим нефтяным компонентам (углеводородам, нефтяным

кислотам, смолам) при адсорбции из мисводных растворов. Результаты этих исследований наслужили основанием для создания опытной установки по известковой активации природных сорбентов и выпуска искольким опыные парный (по 60 кг каждая) известкованных глиин керминенской, чимнонской, шпанского бентонита) и опок (балахнинской и зикеевской). Известкованные контактным способом бентониты и кремнеземные сорбенты рекомендуются для контактной очистки нефтепродуктов от нафтеновых кислот и смол. Для перколяционных процессов очистки нефтепродуктов необходима грануляция активированных сорбентов или их таблетирование.

Вопросы разделения и очистки технически важных продуктов охраны окружающей среды, улучшения качества продуктов, выпускаемых промышленностью, повышения степени кислоты индивидуальных химических веществ и многие другие, связаны с использованием адсорбентов. С помощью адсорбционной технологии, создающей высокий вакуум, осуществляется глубокая и тонкая очистка газов и жидкостей, рекуперация летучих растворителей, очистка выбрасываемого в окружающую среду выбросов, выделение следовых количеств полезных веществ из смесей, регулирование состава газовой среды и хранилищах сельхозпродуктов и т.д.

В адсорбционной технике нашли широкое применение активные угли, силикагель и алюмогели, алюмосиликагели, синтетические цеолиты, пористые стекла, полимерные адсорбенты, а также адсорбенты природного происхождения – монтмориллонитовые, пальнорскитовые глиины, опоки, диатомиты, цеолиты и т.д. Природные минеральные сорбенты обладают различной уделаной поверхностью и хорошей поглотительной способностью, распространены и легкодоступны. Разработка эффективных способов направленного регулирования физико–химических свойств поверхности и простой структуры позволяет расширить сферу использования этих адсорбентов.

Инженерные расчеты адсорбционных процессов и регулирование ими основаны на результатах теоретических исследований явления адсорбции.

Термодинамике и термохимии адсорбционных явлений на активных углях, цеолитах, силикагелях и на других синтетических адсорбентах посвящено огромное количество исследований. Они раскрывают суть адсорбционных процессов, позволяют рассчитать их теоретические характеристики, определить направленность изменения состояния адсорбционного вещества в адсорбционном слое, природу обрзовавшихся связей между компонентами системы адсорбат – адсорбент и роль поверхности адсорбентов, их пористой структурой в адсорбционном взаимодействии.

В течение ряда лет в ИОНХ АН РУз ведутся исследования термодинамики и термохимии адсорбции паров полярных и неполярных веществ на природных минеральных сорбентах и на продуктах их активации и модификации. Они направлены на выявление механизма протекания адсорбционных процессов, роли активных центров и пористой структуры сорбентов в этих явлениях, на определение термодинамических данных адсорбции, теплота смачивания адсорбентов индивидуальными жидкостями и их смесями, фазового состояния адсорбата в адсорбционном слое, а также на оценку энергии межслоевой адсорбции.

При изучении капиллярной конденсации на мезопористых адсорбентах установлены термодинамические критерии применимости уравнения Кельвина, предложены уравнения для вычисления дифференциальной теплоты и энтропии адсорбции, хорошо описывающие энергетику адсорбции в области капиллярной конденсации по одной изотермии адсорбции, выявлена температурная зависимость точки начала резкого подъема дифференциальной теплоту капиллярной конденсации, определена зависимость теплоты перехода (типа плавления) адсорбированного вещества

от заполнения на различных адсорбентах, отличающихся природой поверхности [35–36].

Установленные закономерности могут быть использованы при решении практических задач, связанных с применением адсорбентов в адсорбционной технике на основе природного минерального сырья, а также синтетических сорбентов.

Итак, нефтяные масла иначе их называют минеральными маслами – это жидкое смеси высококипящих углеводородов (t° кип 300–600 $^{\circ}$ C). В основном их получают при фракционной разгонке нефти.

Нефтяные масла находят широкое применение в различных сферах экономики: как консервационные, изоляционные, смазочные и технологические масла. На их основе получают пластичные смазки, широко применяемые в техники и народном хозяйстве: это смазки для газовых кранов, железнодорожные смазки, т.д.

Однако, при длительном использовании нефтяных масел и их хранении, а также при их транспортировке возникают нежелательные процессы, связанные с влиянием температуры, дневного света и других факторов и они теряют свои химическую стабильность, тем самым изменяют их физико–химические свойства. Нефтяные масла подвергаются окислению, т.е. «стареют». Одним из путей регенерации и возможного их возвращения в процессы использования является адсорбционная очистка.

В данной работе будут рассмотрены вопросы производства нефтяных масел из местного нефтегазоконденсатного сырья, проблемы их очистки, теоретические и технологические основы адсорбционной очистки и рассмотрены конкретные результаты очистки силикагелем КСК отработанного веретенного масла.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы исследования

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определять физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, групповой и индивидуальный состав нефтей и их нахождение химического состава сорбентов, их динамическую емкость по различным сорбатам в жидкой фазе и т.д.

Все исследования объектов производили согласно ГОСТам. Так как исследуемые нефти основном были высоковязкими, то их предварительно нагревали до 40-50°C, тщательно встряхивали в течение 5 минут и брали навеску 100 г в чистую, сухую, предварительно вывешенную стеклянную колбу. Затем прилили 100 мл бензина – растворителя (80-120°C) и содержимое перемешали. Для равномерного кипения в колбу бросили несколько кусочков фарфора. Колбу при помощи шлифа присоединили к отводной трубке приёмника-ловушки, а к верхней части присоединили холодильник. Содержимое колбы нагревали на закрытой электрической плите продолжительность перегонки 30 мин. Так как содержание воды было незначительным – на стенках ловушки приёмника имелись капельки воды, количество воды посчитали следами, обезвоживания образцов нефтей не производилось.

Определения содержания солей в нефти. Содержание хлоридов методом индикаторного титрования водной вытяжки раствором нитрата. Пробу анализируемой нефти перенесли в длительную воронку с мешалкой и прилили 100 мл горячей дистиллированной воды, перемещали содержимое воронки течение 10 мин. При этом имело место экстракция хлоридов. Для проверки полноты извлечения хлоридов готовили ещё 2 раза водные вытяжки. Все вытяжки собрали в мести и тировали раствором нитрата ртути в присутствии 10 капель раствора дефинилкарбамида и 2 мл раствора азотной кислоты.

Показатели преломления сорбатов и смесей веществ (фракций) определяли на рефрактометр ИРФ – 23 при температуре 20°С с точностью D +1,10 при длине волны натрия по

$$\eta_D^{\omega} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Удельная масса образцов сорбентов определялась пикнометрическим методом: измеренная масса определенного объема вещества отнесена к массе воды, взятой в том же объеме и при той температуре по:

$$d_4^{20} = \frac{P t_1}{P_{\text{водыпри}} \cdot t_2}$$

где t_1 - 20°С

t_2 – 4°С точность метода 0.0001.

Кислотные числа образцов нефти определяли спиртовым раствором согласно ГОСТу.

Кислотность титруемого образца выражали в мг КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{\Gamma \cdot T \cdot 100}{50}$$

где : Γ – объем 0,05 н раствора КОН, установленные титрованием в мл;

T – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг;

100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл нефтепродукта.

Молекулярная масса веществ определялась криоскопическим методом. Молекулярная масса нефтепродукта, как смеси, даёт понятие об относительном весе средней молекулы из числа молекул, входящих в состав нефтепродуктов. Суть метода заключается в депрессии температуры затвердения растворителя при растворении исследуемого вещества в нем, которая пропорциональная молекулярной концентрации.

Молекулярную массу рассчитываем по формуле:

$$M_{\text{м}} = \frac{A \cdot 5,12 \cdot 1000}{B \cdot t}$$

где: А – навеска следуемого нефтепродукта, в г.;

5,12 – молекулярная депрессия криоскопического бензола;

В – вес бензола;

t – депрессия раствора.

Депрессию бензола и раствора нефтепродуктов определяли термометром Бермана, принадлежащего к типу дифференциальных термометров, позволяющего измерять не саму температуру, а лишь изменение её.

Метод вискозиметрии определяли кинематическую вязкость исследуемых объектов. Если результаты трёх последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость γ , мм²/с², вычисляли как среднее арифметическое по формуле:

$$\gamma = c \cdot \tau$$

где: С – постоянная вискозиметра, мм²/с²

τ – среднее время истечения нефти в вискозиметре, с;

Динамическую вязкость η мПа С, исследуемой нефти вычисляли по формуле:

$$\eta = \gamma \cdot \rho$$

γ – кинематическая вязкость, мм²/с²;

ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см³;

Допускаемые расхождения последних определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, С: 60 – 30; 30 – 15; 15 – 150.

Допускаемое расхождения, %: 12,5; 11,5; 11,2.

Групповой углеводородный состав определяли адсорбционно – криоскопическим методом. Сущность метода заключается в депрессии температуры кристаллизации циклогексана раствора до и после хроматографирования через строго селективный сорбент. При этом определяется содержание двух групп углеводородов в одном образце: ароматических – при удалении крупнопористым силикагелем КСК и парафиновых углеводородов нормального строения цеолитом СаА. Для адсорбционно – криоскопического анализа, выполняемого в две стадии – 0,5 мл нефтепродукта растворяется в 25 мл циклогексана ($t_1 - 6,40^{\circ}\text{C}$), определяется температура кристаллизации раствора (t_2), который пропускается в стеклянной колонке через силикагель КСК. Затем определяется температура кристаллизации (t_1, t_2, t_3), подсчитывается количество ароматических углеводородов по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} \cdot 100 \%$$

Затем фильтрат пропускали при тех же условиях через цеолит СаА и определяли температуру кристаллизации второго фильтра (t_4) для определения количество нормальных парафинов. По формуле:

$$A = \frac{t_4 - t_3}{t_1 - t_2} \cdot 100 \%$$

подсчитывается количество нормальных парафинов. По разности от 100% определяется сумма изо – парафиновых и нафтеновых углеводородов (групповой состав при этом выражается в %). Во всех случаях хроматографирования через стеклянную колонку для определения группового состав в жидкой фазе, до загрузки в колонку адсорбента, в нижнюю сужению часть помещается за слоем ваты слой (около 2 мм) крупнопористого оксида алюминия предварительно окрашенного любым красителем, растворенным в этаноле, но не растворимом в циклогексане

(фиолетовый К). За индикатором следует прокладка из ваты, потом адсорбент.

После того, как весь раствор войдет в адсорбент заливается сверху колонки этанол в количестве 15 - 20 мл, затем серный эфир. Фильтрат собирают до подхода этанола и окрашенному индикатору в нижней части колонки. Скорость фильтрации 1 капля в секунд, что соответствует раствора на 1 объем адсорбента в час или скорости потока 1 мм/мин см^{-1} .

Схема адсорбционно – криоскопического метода определения группового состава нефтепродуктов приведена на рис.4.

Атмосферная и вакуумная разгонка нефти осуществлялась на лабораторной установке и аппарате АРН – 2 по ГОСТу.

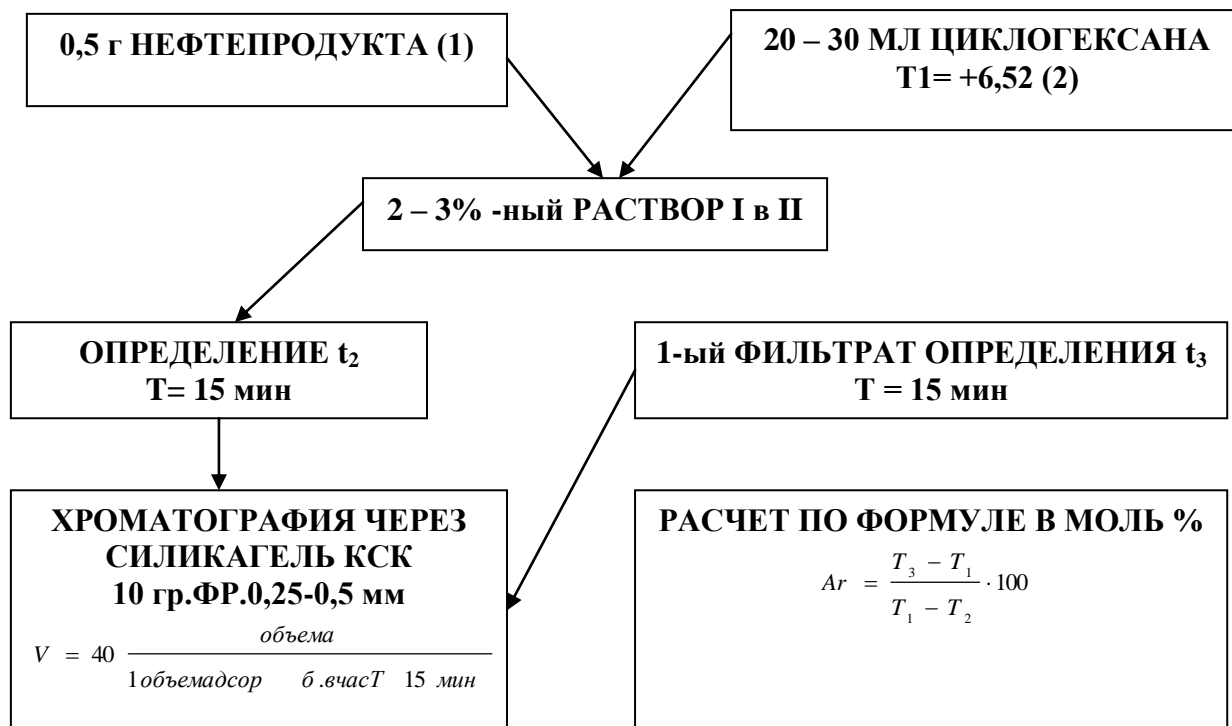
Определение фракционного состава на аппарате АРН – 2.

Сущность метода заключается в периодической ректификации (основанной на многократном противоточном контакте жидких и паровых фаз) нефти при атмосферном давлении и под вакуумом. Метод позволяет определять фракционный состав нефти (нефтепродукта) по истинным температурам кипения (ИТК), устанавливать потенциального содержание отдельных фракций и получать фракции нефти (нефтепродукта) для исследования их состава и свойств.

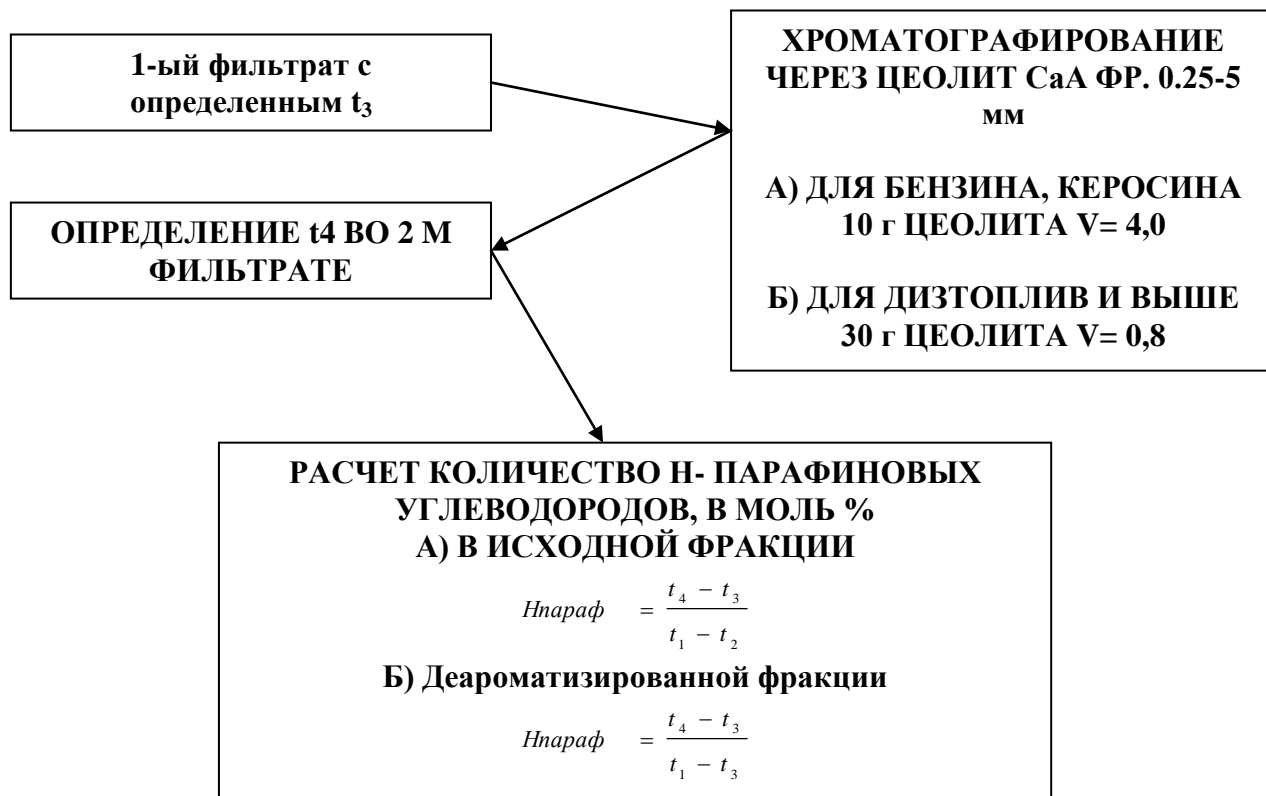
Основным узлом аппарата АРН – 2 для ректификации нефти (рис.5) является стальная насадочная ректификационная колонна диаметром 50 мм и высотой 1016 мм. В качестве насадки использовали спирали из нихромовой проволоки. Погоноразделяющая способность колонны соответствует 20 теоретическим тарелкам. Аппарат АРН – 2 имеет два перегонных куба на загрузку 1,9 и 3,0 л.

**СХЕМА АДСОРБЦИОННО – КРИОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО НЕФТЕПРОДУКТОВ
(ПОЛУКРОМЕТОД)**

А) определение ароматических углеводородов



Б) Определение Н- парафиновых углеводородов



Атмосферная перегонка. Перед началом перегонки все краны аппарата АРН – 2 смазывали вакуумной смазкой. Краны манифолта ставили в следующие положения (рис.5): кран А – 1,2,4; кран Б – 5,7; кран В открывали, кран Г закрывали, кран Ж и кран – зажим З открывали. В холодильник 5, температура которого не должна быть выше 25°С подали проточную воду. В рубашке приёмников 3 загрузили лёд.

При опущенной электропечи 23 отвинчивали куб 22 от ректификационной колонны 9. Затем нефть (нефтепродукт) с содержанием воды не более 0,5% в количестве 1,9 или 3,0 л наливали в предварительно взвешенный куб и взвешивали. Куб соединяли с ректификационной колонной. Трубку 16 соединяли с дифференциальным манометром 13.

В карман для термопары вставили термопару 21. Для уменьшения потерь тепла место соединения куба с колонной и колонны с конденсатором закрывали стеклянной или асбестовой тканью.

Кран Д до начала перегонки закрыт. Аппарат включали в электросеть, автоматически подняли электропечь. Включали потенциометр и нагрев для печи и колонки. Нагрев стенки печи, используемой при перегонке высокосмолистых нефтей, включали только в начальный момент перегонки для более равномерного нагрева продукта. Через 30 – 40 мин. нагрев стенки печи выключали.

Нагрев нефти регулировали так, чтобы её разгонка началась через 1.5-2 ч. Кран Д закрыт до тех пор, пока не установится равновесие колебания давления, определяемого по дифференциальному манометру и стабилизация температуры паров. После этого кран Д открывали и начинали отбор фракций.

Перегонка нефти приводили до скоростью 3-4 мл/мин. Скорость перегонки регулировали краном в дифференциальном манометре. При нормальном режиме работы аппарата АРН-2 разность температур паров в

колонке и жидкости в кубе во время отбора бензиновых фракций должна быть выше 100°C .

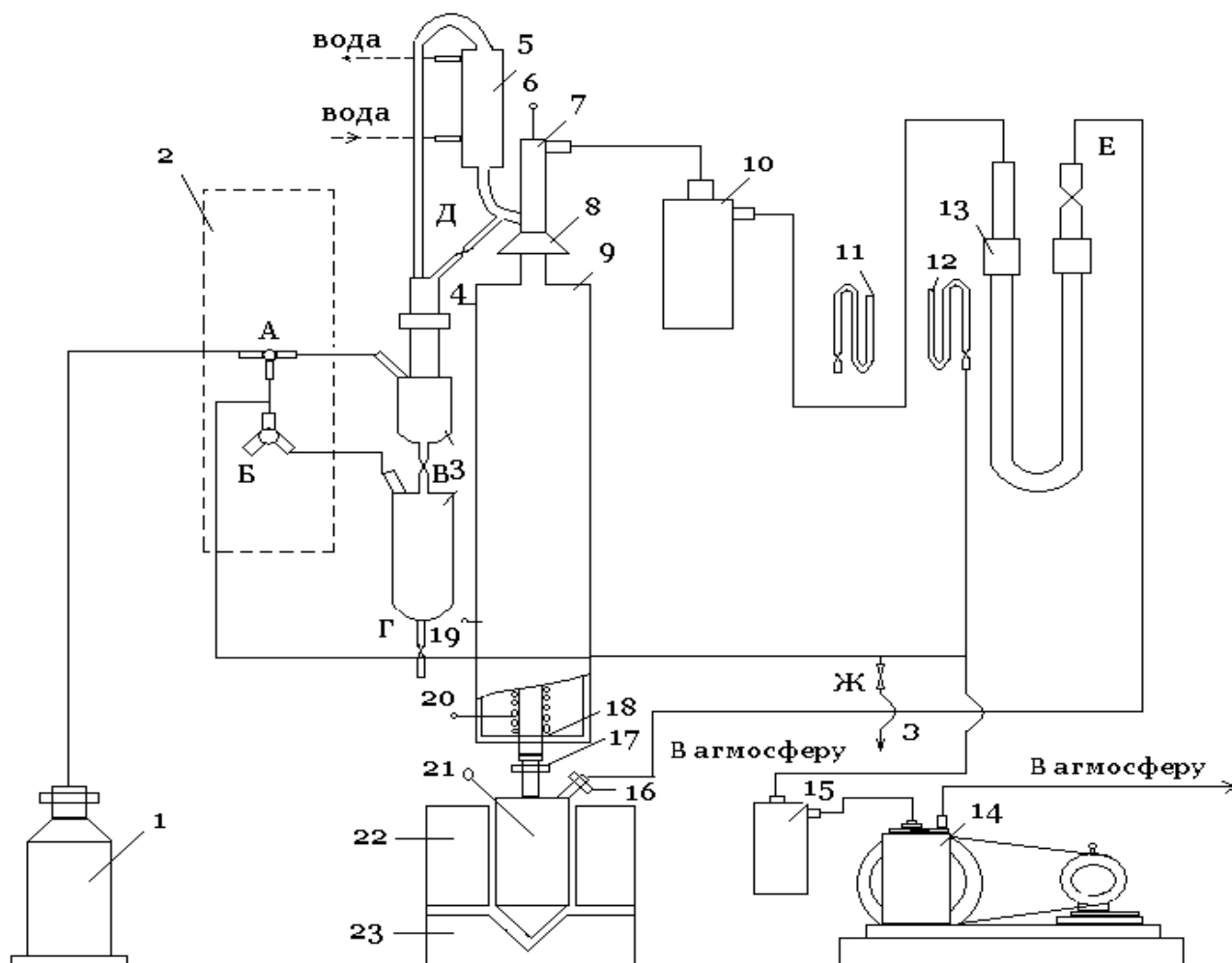


Рис.5. Аппарат АРН-2 для перегонки нефти:

1- буферная емкость; 2- манифольд; 3- приемники; 4,6,19,20,21- термопары; 5- обратный холодильник; 7- конденсатор; 8,17- накидные гайки; 9-ректификационная колонка; 10,15- ловушки; 11,12- ртутная вакуумметры; 13 – дифференциальный манометр; 14- вакуум насос; 16- трубка; 18- решётка; 22- куб; 23- печь; А- кран трехходовой; Б- поlynный кран; В,Г,Д,Ж,Е- двухходовые краны; З- кран зажим.

Отбор фракций при атмосферном давлении проводили до температуры 200°С (в случае высокосернистых и высокосмолистых нефтей и природных битумов – до 180°С). Фракции собирали в колбы и взвешивали с погрешностью не более 0,1 г.

При температуре паров 180 – 200°С атмосферную перегонку прекратили: выключили нагрев печи и колонны, отпустили печь, выключили потенциометр. Прекратили подачу воды в холодильник. Аппарат отключили от электросети.

Вакуумная перегонка. Вакуумную перегонку начинали при температуре охлажденного куба не выше 180 - 200°С. Фракции, выкипающие при температуре до 320°С отбирали при остаточном 0,0013 – 0,0016 МПа (10 – 12 мм.рт.ст.), а фракции, выкипающие выше 320°С при остаточном давлении 0,00013 – 0,00026 МПа (1-2 мм.рт.ст.), которое определяли по ртутному вакуумметру. Пересчет температур кипения в вакууме на температуры кипения при атмосферном давлении (0,1 МПа, 760 мм.рт.ст.) проводили по номограмме (рис.1).

При отборе фракций, выкипающих до 320°С, в холодильник подавали воду, в рубашке приёмников наливали холодную воду. Перед началом перегонки краны манифольда ставили в следующие положения: кран А – 1,2,3,4; кран Б – 5,6; кран Г – закрывали; кран В открывали; кран Ж и кран – зажим З полностью открывали. Аппарат включили в электросеть, подняли печь. Включили потенциометр и нагрев дна печи и колонки. Включили вакуумный насос. Постепенным завинчиванием крана – зажима З остаточное давление довели до 0,0013 МПа (10 мм.рт.ст.). Нагрев регулировали так, чтобы перегонка началась через 2,0 – 2,5 ч. Кран Д не открывали до тех пор, пока не установилось равновесия в колонне.

При нормальном режиме работы АРН-2 разность температур жидкости в кубе и паров в головке конденсатора должна быть для керосиновых фракций 80 – 100°С, для дизельных и масляных фракций 40 – 80°С.

Показания дифференциального манометра (в миллиметрах ртутного столба) при отборе керосино - газойлевых и масляных фракций не должны превышать 100 мм. Увеличение разности давления в дифференциальном манометре выше 100 мм свидетельствует о нарушении баланса нагрева куба и колонны. В этом случае необходимо прекратить нагрев куба или постепенно увеличить нагрев колонны.

После установления в колонне равновесия кран Д открывали и начинали отбирать фракции. Для смены фракций закрывали кран В.

При достижении температуры паров 320°С включили нагрев печи и колонны. Подачи воды в холодильник прекратили, в рубашки приёмника наливали горячей воды. Через 5 – 7 мин. включили нагрев печи и колонны и постепенно закрыли кран Ж, довели остаточное давление до 0,00013 – 0,00026 МПа (1 – 2 мм.рт.ст.). Для подогрева парафиновых фракций, проходящих через краны В и Г, были использованы электрокрючок или горячая вода. Смену фракций при остаточном давлении 0,00013 – 0,00026 МПа (1 – 2 мм.рт.ст.) проводили также, как и при отборе фракций при остаточном давлении 0,0013 МПа (10 мм.рт.ст.).

После окончания перегонки выключили потенциометр, нагрев печи и колонны, отпустили печь; кран А поставили в положения 1,2,3; кран Б – в положения 6,7; после этого выключили насос. Таким образом, вся система осталось под вакуумом.

Колонну и куб охладили до комнатной температуры, затем кран Б поставили в положения 5,7; кран А в положения 1,3,4 т.е. систему соединили с атмосферой. После этого куб отсоединили от колонны и взвесили вместе с остатком; остаток вылили.

Разгонка жидких топлив, растворителей и осветительных нефтепродуктов. На рис.6 изображен прибор для разгонки светлых нефтепродуктов и дизельных топлив. В приборе имеются следующие части:

- 1) стеклянная колба;

- 2) железный кожух для колбы с толщиной 0,5 мм, укрепленный на штативе и состоящий из двух частей: верхней (съёмной) и нижней (неподвижной), прикрепленной к штативу;
- 3) холодильник, приготовленный из цельнотянутой латунной трубки и впаянный в металлическую ванну, снабженную трубками и для подачи и отвода воды;
- 4) термометр на длинной ножке с делениями от 0 до 360°С, с градуировкой при полном погружении через 1°С;
- 5) мерный цилиндр на 100 мл, градуированный при 20°С;
- 6) горелка.

Осуществляли перегонку следующим образом: нефтепродукт $V = 100$ мл наливали в цилиндр и начинали греть, соблюдая все правила перегонки ГОСТа. После установления начала перегонки определяли температуру кипения каждый 10°С.

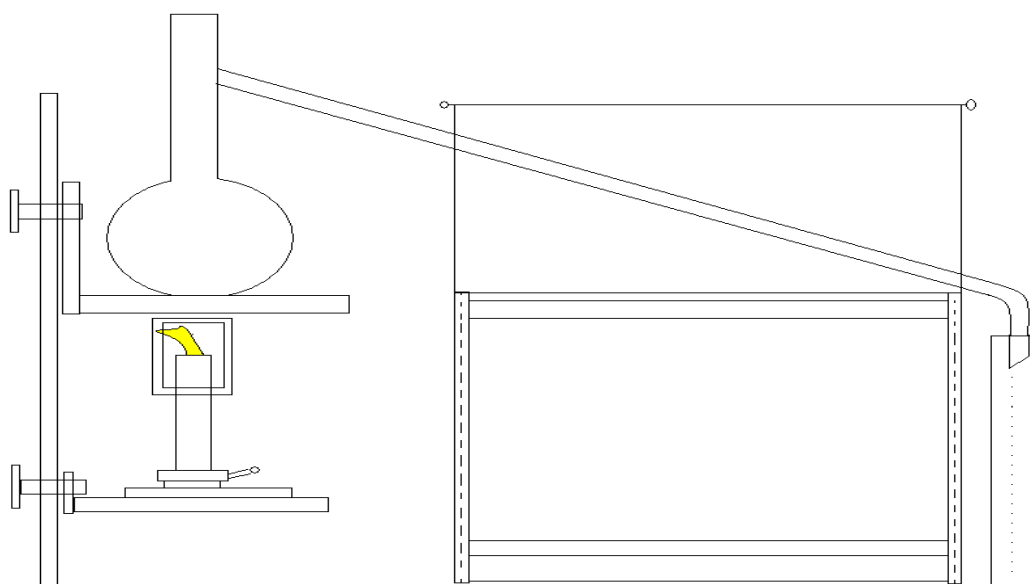


Рис.6 Разгонка по Энглеру. Стандартный прибор принятый ГОСТом для разгонки светлых фракций

2.2. Объекты исследования

Каждый опыт проводился, как правило, параллельно несколько раз с достаточно высокой воспроизводимостью.

1. В качестве объекта исследования было отработанное масло производства Ферганского нефтеперерабатывающего завода.
2. В качестве растворителей использованы: бензол, петролейный эфир фр. 40–60°C, циклогексан, ацетон, серный эфир, этанол и другие растворители из элюотропных рядов (табл.1).
3. Циклогексан для криоскопических определений (адсорбционно–криоскопического метода определения группового состава нефтей и нефтепродуктов и криоскопического метода определения динамической емкости сорбентов) был очищен углем БАУ до 99,99 % степени чистоты.

Так как нефтяные масла содержат в своем составе углеводороды, то в качестве справочных данных в табл. 2 и 3 даны физико-химические параметры углеводородов.

Размеры молекул в нм (d-критический диаметр, h-высота, l-длина) рассчитаны по моделям Бриглебе-Стюарте.

Использованные в работе эталоны органических веществ марки х.ч. были подвергнуты дополнительной очистке соответствующими для каждого соединения способом: например, перегонкой, селективной очисткой на цеолитах и т.д.

4. В работе использованы адсорбенты: уголь марки БАУ и силикагель КСК, активированный по специальной методике. Адсорбенты использовались до фр. 0,25 – 0,5 мм, в случае укрупненных опытов – фр. 0,25 – 1,0 мм; высушивались в сушильном шкафу при 160°C в течении 6 часов.

Таблица 1.

Элюотропные ряды растворителей
(в каждом столбце растворители расположены сверху вниз по
понижению элюотропной способности)

Адсорбент		Силикагель			
Авто р	Траппе	Игл. Скотт	Блум	Хинглер, Мирлис	Ферби
1	2	3	4	5	6
	Вода	-	-	-	-
	-	Метилцеллозол ь	-	-	-
	-	Морфолин	-	Морфолин	-
	-	-	-	Хинолин	-
	Метанол		-	Метанол	Метанол
	Этанол	Этанол	-	-	Этанол
	н- пропанол	-	-	-	-
	-	Фупфурол	-	Триэтиламин	-
	-	-	-	ИИ ринин	-
	Ацетон	-	-	-	-
	-	-	Метилацетат	-	-
	Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	-
	-	-	-	Хистон	-
	-	-	Пропилацетат	-	-
	-	-	Бутилацетат	-	-
	-	Амилацетат	Амилацетат	-	-
	Диэтил.эфир	Диэтил.эфир	-	Диэтил.эфир	Диэтил.эфи р
	-	Изопропил эфир	-	-	-
	-	Изобутил ацетат	-	-	-
	-	Диоксан	-	Диоксан	-

	-	Диэтилцел- лозольв	-	-	-
	-	Диизопропил- кетон	-	-	-
	-	Циклокенсанол	-	-	-
	-	Диизопропил- сульфид	-	-	-
	-	Дихлорэтилэф- и р	-	-	-
1	2	3	4	5	6
	-	Бензилцел- лозольв	-	-	-
	-	Анизол	-	-	-
	-	-	-	-	Вода
	-	-	-	Нитропана	-
	-	-	-	Метилнафтали н	-
	-	-	Дихлорэтан	Дихлорэтан	-
	Хлороформ	-	-	-	-
	Метилен- хлорид	-	Метилен- хлорид	-	-
	-	-	1,1,2 три- хлорэтан	-	-
	Бензол	-	Бензол	-	Бензол
	Толуол	-	Толуол	Толуол	
	-	-	Дихлорэтан несимметрич.	-	-
	-	-	Тетрахлорэтан симметричны й	Тетрахлорэтан симметричный	-
	-	-	Цис 1,2 ди- хлорэтилен	-	-
	-	-	-	Бензол	-
	-	-	-	Метилен хлористый	-
	-	-	Хлороформ	Хлороформ	-
	-	-	Транс-1 2дихлорэтан	-	-
	Трихлорэтиле н	-	Трихлорэтиле н	Трихлорэтилен	-
	-	-	Пентахлорэта н	-	-
	Четырех- хлористый углерод	-	Четырех- хлористый углерод	-	-

	-	-	Тетрахлор-этилен	-	-
	Циклогексан	-	-	Циклогексан	-
	Петроленный эфир (т. кип. 30–33°C)	Пентан	Насыщенные углеводороды	н- Пентан	-
	-	-	-	-	Четырех-хлористый углерод
	-	-	-	-	Циклогексан

Растворители, заключенные в фигурные скобки, обладают одинаковыми элюотиронными способностями.

Таблица 2

Физико-химические характеристики и параметры молекул ароматических углеводородов

Углеводород	Т _{крист} , К (плавл)	Т _{кип} , К	Мол.масса	d ²⁰ ₄	n ²⁰ _D	Размеры, нм	
						ширина	длина
Бензол	278,53	353,10		0,8790	1,5011	0,65	0,65
Метилбензол	178,00	388,63	92,14	0,8669	1,4969	0,65	0,82
Пропилбензол	173,4	432,52	120,20	0,8617	1,4925	0,65	1,04
Изопропилбензол	176,1	430,39	120,20	0,8640	1,4930	0,65	0,94
Н-бетилбензол	184,5	386,27	134,22	0,8601	1,4898	0,65	1,14
Вт.бутилбензол	190,3	446,30	134,22	0,8621	1,4903	0,68	1,08
Трет. бутилбензол	214,9	442,12	134,22	0,8665	1,4927	0,81	0,94
Амилбензол	219,0	477,00	148,00			0,65	1,34
М-ксилол	225,6	412,10	106,17	0,8642	1,4927	0,73	0,90
П-ксилол	269,4	411,35	106,17	0,8611	1,4958	0,80	0,88
О-ксилол	248,0	417,41	106,17	0,8802	1,5055	0,65	0,96
О-метилэтилбензол	-	438,15	120,00	0,8807	1,5046	0,81	0,96
М-метилэтилбензол	-	434,30	120,00	0,8645	1,4966	0,79	0,97
П-метилэтилбензол	210,80	434,99	120,00	0,8612	1,4950	0,69	1,08
1,4-метилэтилбензол	210,80	-	120,00	0,8614	1,4950	0,67	1,08
П-диэтилбензол	-	456,75	134,00	0,8620	1,4948	0,65	1,22
1,3,5-метилэтилбензол	198,88	473,70	148,00	0,8631	1,4969	0,93	1,05
1,3,5-триметилбензол	220,3	437,72	120,19	0,8652	1,4994	0,93	0,93
1,2,4- триметилбензол	228,90	442,35	120,19	0,8758	1,5048	0,76	0,94
1,2,3- триметилбензол	247,25	449,08	120,19	0,8944	1,5139	0,83	0,83
1,2,3,4-тетраметилбензол	266,1	477,0	134,21	0,9014	1,5185	0,8	0,95
1,2,3,5-тетраметилбензол	248,8	470	134,21	0,8906	1,5104	0,91	0,95

Н-децилбензол		570,89	218,00	0,8558	1,4832	0,65	
Н-гексадецилбензол			301,0			0,65	
Нафталин	353,00	491,00	128,17	1,1450	1,6730	0,65	0,92
α -метилнафталин	251,00	514,00	142,20	1,0250	1,0180	0,83	0,92
β -метилнафталин	238,42	517,78	142,20		1,6200	0,71	1,04
1,6-диметилнафталин		538,60	156,20	1,0106	1,6068	0,85	1,05
1,2-диметилнафталин	274,00	541,5	156,20	1,0213	1,6128	0,82	1,03
1,7-диметилнафталин	259,00	535,00	156,20	1,0018	1,6076	0,82	1,4
2,6-диметилнафталин	163,00	535,00	156,20	-	-	0,76	1,15
1,3,7-триметилнафталин	-	554,70	170,00	-	-	0,86	1,14
1,2,6-триметилнафталин	-	419,00	170,00	-	-	0,85	1,15
1,6,7-триметилнафталин	-	562,00	170,00	-	-	0,85	1,05
1,4,5,7-тетраметилнафталин	-	-	184,00	-	-	0,95	1,05
1,2,5,6-тетраметилнафталин	-	-	184,00	-	-	0,90	0,9
1,2,6,8-тетраметилнафталин	-	-	184,00	-	-	0,88	1,05
2,3,6,7-тетраметилнафталин	-	-	184,00	-	-	0,74	1,16
α -этилнафталин	-	530,70	156,00	-	-	0,92	0,95
β -этилнафталин	254,00	530,90	156,00	-	-	0,65	1,15

Таблица 3

Физико-химические характеристики n - алканов гомологического ряда

№	Углеводороды	Эмпир. формула	Темпер. кип., °С	Молекул. масса	Плотность г/мл	Показ. преломл.	Температура кристал. °С	Октановое число, м
1	Пропан	C_3H_8	-	44,09	-0,5789	-	-	100
2	Бутан	C_4H_{10}	-0,5	58,12	0,6262	-	-138,35	92
3	Пентан	C_5H_{12}	36,07	72,15	0,6594	1,3575	-129,72	62

4	Гексан	C_6H_{14}	68,74	86,17	0,6838	1,3749	-95,32	26
5	Гептан	C_7H_{16}	98,43	100,20	0,7025	1,3876	-90,61	0
6	Октан	C_8H_{18}	125,67	114,22	0,7176	1,3974	-56,080	-20
7	Нонан	C_9H_{20}	150,80	128,25	0,7301	1,4054	-53,54	-45
8	Декан	$C_{10}H_{22}$	174,12	142,28	0,7402	1,4119	-29,67	-53
9	Ундекан	$C_{11}H_{24}$	195,89	156,30	0,7488	1,4215	-25,59	-
10	Додекан	$C_{12}H_{26}$	216,28	170,33	0,7562	1,4215	-9,52	-
11	Тридекан	$C_{13}H_{28}$	235,43	184,35	0,7628	1,4256	-5,39	-
12	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	253,52	198,38	0,7628	1,489	5,86	-
13	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	270,61	212,41	0,7683	1,4319	9,93	-
14	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	286,79	226,43	0,7734	1,4345	18,16	-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА III. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

3.1. Проблемы очистки нефтяных масел

К концу 30-х годов начинается внедрение более прогрессивных методов очистки дистиллятов и остатков, предусматривающих широкое применение селективных (избирательных) растворителей. Эти реагенты позволили почти полностью удалять из сырья нежелательные компоненты и таким образом значительно увеличить выход высококачественных базовых масел.

Научные основы применения селективных растворителей были заложены К.В. Харичковым и А.М. Бутлеровым, а впоследствии развиты Эделеану, Пулом и Харрисом, Сахановым и Васильевым, Нэшем и Хантером, Л.Г. Гурвичем, Н.И. Черножуковым, Л.Г. Жердевой и другими исследователями. В качестве растворителей испытывали сернистый ангидрид, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол.

Рост потребности в моторных маслах с высоким индексом вязкости (ИВ) привел к необходимости вовлечения в переработку парафинистых нефтей [42]. Развитие авто- и тракторостроения, авиации и других отраслей техники потребовало вовлечения в масляное производство новых нефтей с относительно низким содержанием высокоиндексных компонентов. Это сырье было необходимо подвергать более глубокой очистке. Технология очистки серной кислотой для этих целей оказалась непригодной. Кроме того, побочный продукт этой технологии — кислый гудрон не находил квалифицированного применения (данная проблема не решена до сих пор).

Нефти восточных районов [43-44] значительно менее благоприятное сырье для производства масел, чем многие бакинские и эмбенские, вследствие большого содержания в них смол и соединений серы. Поэтому схемы маслблоков были усовершенствованы [45]. Набор процессов был следующим:

деасфальтизация гудрона пропаном;

дуосол-процесс (процесс очистки вязкого остаточного сырья парными растворителями, например фенол, крезол-пропан);

очистка фенолом дистиллятов и деасфальтизаторов [48];
очистка фурфуролом дистиллятов;
депарафинизация кетон-ароматическими растворителями;
низкотемпературная депарафинизация кетон-ароматическими растворителями;
совмещенный процесс депарафинизации рафиатов и обезмасливания гачей;
контактная очистка масел отбеливающими землями;
адсорбционная очистка в движущемся слое адсорбента;
гидроочистка;
парацхиновый процесс с обезмасливанием гачей
контактная очистка парафинов

Необходимо отметить, что фурфурольная очистка и дуосол-процесс были запроектированы только для /южных заводов России. В Узбекистане на Ферганском НПЗ применяют очистку с помощью фенола. [42].

Значительное увеличение объемов переработки нефти, рост потребности в маслах и необходимость улучшения технико-экономических показателей процессов обусловили укрупнение маслблоков.

Основными показателями масла процесс очистки вязкого остаточного сырья парными растворителями являются: вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); подвижность при низких температурах (низкотемпературные свойства); устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защита металлов от коррозионного воздействия внешней среды.

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры вязкость масел уменьшается. Парафиновые углеводороды характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает, вязкостно-температурные свойства ухудшаются. Циклические углеводороды (нафтеновые и ароматические) значительно более вязкие чем парафиновые. При одинаковой

структуре вязкость нафтеновых углеводов выше, чем ароматических. В общем случае, чем больше колец в структуре молекулы и чем разветвленнее боковые цепи, тем выше вязкость. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества.

Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой — **индекс вязкости (ИВ)** или вязкостно-температурная характеристика, показателем которой является **коэффициент вязкости** (отношение v_{50}/v_{100}). Чем меньше коэффициент вязкости, тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь индекс вязкости **ИВ > 90**).

Наибольший ИВ имеют парафиновые углеводороды. ИВ изопарафиновых углеводородов меньше, чем нормальных. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей. Для получения масел с хорошими вязкостно-температурными свойствами следует полностью удалять полициклические ароматические и нафтено-ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями и смолисто-асфальтеновые вещества. Однако полное удаление этих углеводородов может привести к некоторому ухудшению других свойств масел, прежде всего стойкости к окислению. Таким образом, в общем случае, хотя ИВ и является эксплуатационным показателем, но по его значению можно судить о химическом составе базового масла, о глубине его очистки и даже о способе его производства.

Температура застывания масел (подвижность при низких температурах) зависит от содержания твердых углеводов и абсолютной вязкости масел при минимальной температуре его применения. Выделяющиеся при охлаждении масел кристаллы твердых углеводов образуют пространственную структуру, что приводит к застыванию и потере маслом подвижности. Потеря подвижности (или трудность запуска двигателя при низких температурах) может быть также причиной высокой вязкости масла при этих

температурах. Поэтому для получения масел, подвижных при низких температурах, следует удалять из них прежде всего твердые углеводороды, а также полициклические с короткими боковыми цепями (с низким ИВ) и смолисто-асфальтеновые вещества.

Химическая стабильность. В процессе эксплуатации масел (особенно при высоких температурах) при взаимодействии углеводородов с кислородом воздуха образуются и накапливаются в маслах различные продукты окисления, которые, как правило, ухудшают их эксплуатационные свойства. Нафтеновые углеводороды, находящиеся в маслах в наибольших количествах, довольно легко окисляются молекулярным кислородом, их склонность к окислению возрастает с увеличением цикличности, молекулярной массы и уменьшением боковых цепей. С этой точки зрения полициклические нафтеновые углеводороды с короткими боковыми цепями в маслах нежелательны.

Полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями окисляются в наибольшей степени. Они являются нежелательными компонентами масла, поскольку при их окислении образуются смолы, асфальтены и карбены, вызывающие повышенное нагарообразование в двигателях. Однако в малых количествах они предохраняют от окисления. Нафтенно-ароматические углеводороды при окислении образуют много кислых продуктов и продуктов уплотнения. На окисляемость масел заметно влияют и сернистые соединения.

Таким образом, важно регулировать глубину очистки масел, оставляя в них небольшую часть полициклических ароматических' углеводородов, смол и сернистых соединений. При углубленной очистке эксплуатационные свойства масел улучшают, добавляя в них антиокислительные и другие присадки.

Смазочная способность. Масла должны обладать высокой смазочной способностью, уменьшать трение и предотвращать износ трущихся деталей. Смазочная способность масел, так же как и другие. Эксплуатационные характеристики, определяется их составом и некоторыми физико-химическими свойствами. Она улучшается при наличии смолисто-асфальтеновых веществ,

сернистых и кислородсодержащих соединений, которые с точки зрения других эксплуатационных показателей в маслах нежелательны. Поэтому их удаляют, а для сохранения хорошей смазочной способности вводят в масла специальные поверхностно-активные присадки.

Защитные свойства. Способность не вызывать химическую коррозию металлов зависит от состава масел и определяется значением их кислотного числа (как исходного, так и его изменением в процессе окисления масел при работе). Масла из восточных нефтей отличаются низкой кислотностью (не более 0,1 мг КОН/г).

В присутствии некоторых сернистых соединений коррозионная агрессивность масел резко повышается. Углубление селективной очистки и гидроочистки снижает содержание сернистых соединений и уменьшает коррозионную агрессивность масел. Однако при переочистке из масел полностью удаляются поверхностно-активные вещества, что уменьшает способность масел защищать металлы от воздействия внешней среды (электрохимической коррозии). Для повышения защитного действия в условиях атмосферной коррозии в масла вводят присадки — ингибиторы коррозии.

Существует три общепринятые классификации нефтяных масел.

По составу нефтяные масла подразделяются на: дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; остаточные, полученные из остатка от вакуумной перегонки мазута, т.е. из гудрона или концентрата; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла полимерных присадок.

По способу очистки выделяют следующие группы масел: кислотно-щелочной очистки; кислотно-контактной очистки; селективной очистки; гидроочистки.

По назначению нефтяные масла можно разделить на смазочные и несмазочные. Выделяют следующие группы смазочных масел: моторные, промышленные и приборные, трансмиссионные, цилиндрические и судовые,

турбинные, компрессорные. Несмазочные нефтяные масла, в свою очередь, делятся на: электроизоляционные, консервационные, гидравлические, технологические, вакуумные и белые.

Масляные фракции и остаток, полученные при вакуумной перегонке мазута, не являются товарными продуктами их надо очищать.

При **химической очистке** используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонентами. При этом образуются новые продукты, легко отделяемые от очищаемого сырья, или изменяется состав нежелательных компонентов с оставлением их в исходном продукте (например, гидрирование смолистых веществ). Наиболее старыми являются серноокислотная и щелочная очистки масел. В процессе кислотной очистки из исходного сырья в первую очередь удаляются смолистые вещества и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, в меньшей степени затрагиваются другие ароматические углеводороды. Кислые вещества в очищенном продукте, удаляют обработкой водным раствором щелочи (NaOH) или контактированием с отбеливающими землями. Для дистиллятных маловязких продуктов, не склонных к образованию стойких водных эмульсий, используется щелочная очистка (защелачивание).

При *гидрогенизационных* методах происходят изменения структуры и строения углеводородов при гидрокрекинге (гидрирование, изомеризация и др.). Гидроизомеризацией гачей и особенно очищенных парафинов удается получать базовые масла с индексом вязкости до 150. На их основе можно готовить товарные масла с минимальным содержанием присадок.

Гидрогенизационные процессы производства высокоиндексных масел различаются по уровню температур и давлений в реакторах, применяемыми катализаторами, составом и природой исходного сырья. В процессах гидроочистки депарафинированных масел осуществляется гидрогенолиз сернистых и отчасти кислородосодержащих соединений. В качестве катализаторов используют алюмокобальтмолибденовый либо алюмоникельмолибденовый катализатор. Температура в реакторе, как правило, не превышает 320°C.

При более жестком режиме (при температуре до 400°C и давлении 12—20 МПа), кроме гидрогенолиза серу-кислород-азотсодержащих соединений, осуществляется процесс гидрирования полициклической ароматики, протекает реакция изомеризации нормальных парафинов. Одновременно с этим происходят расщепление углеводородов и гидрирование образующихся олефинов. Процесс сопровождается образованием бензиновых и керосиновых фракций. Выход очищенного масла, как правило, не превышает 70%. В результате перестройки структуры углеводородов, прошедших гидрогенизацию, индекс вязкости масел повышается до 105 и более. Для получения масел с индексом вязкости до 135 используется процесс гидрокрекинга. Давление в этом процессе может достигать до 30 МПа.

Масла глубокой гидроочистки и гидрокрекинга лишены естественных ингибиторов окисления, и поэтому требуют вовлечения в основу масел высокоэффективных антиокислительных присадок. Причем антиокислительные присадки, вовлекаемые в масла сольвентной очистки, в этом случае недостаточно эффективны. Применительно к гидроочищенным маслам синтезируется новый вид ингибиторов окисления.

Процессы жесткой гидроочистки и гидрокрекинга за рубежом с успехом заменяют процессы очистки масляного сырья избирательными растворителями [48-51].

Физико-химические методы предусматривают разделение нефтяного сырья на две части без изменения строения углеводородов. Наибольшее распространение получило использование растворителей, обладающих избирательным действием по отношению к углеводородным компонентам сырья. Такие процессы очистки предусматривают разделение (*фракционирование*) сырья по химическому углеводородному составу. В общем случае процессы очистки состоят из двух основных стадий: *растворения* отдельных компонентов сырья в растворителе с последующим разделением двух образующихся фаз и *выделения* растворителя из каждой фазы (регенерации растворителя).

Основными процессами очистки с применением растворителей являются *экстракция и кристаллизация*. Экстракционные процессы - *деасфальтизация* и *селективная очистка* - предназначены для удаления смолы сто-асфальтеновых веществ и ароматических углеводородов. Процесс кристаллизации - *депарафинизация* нефтепродуктов - проводится с целью удаления парафиновых углеводородов, выделяющихся при низких температурах, и получения масел с низкой температурой застывания. При экстракции образуются гомогенные двухфазные системы - два жидких несмешивающихся раствора. Кристаллизационные процессы приводят к образованию гетерогенных двухфазных систем - суспензии кристаллов твердых углеводородов в растворе жидких компонентов сырья.

Кроме того, при очистке нефтепродуктов используют процессы, основанные на выделении углеводородов *адсорбцией и комплексообразованием*. Процессы адсорбции с применением твердых адсорбентов (в основном алюмосиликатов) предназначены для удаления полярных компонентов - смолистых веществ, полициклических ароматических углеводородов, сернистых и кислородсодержащих соединений. Процесс комплексообразования предназначен для удаления из легких масляных фракций нормальных парафиновых углеводородов, образующих кристаллический комплекс с карбамидом (мочевинной).

К *избирательным (селективным) растворителям* относятся органические вещества, способные в условиях очистки извлекать из нефтепродукта только определенные углеводороды, не растворяя других компонентов сырья и в минимальной степени растворяясь в них. В зависимости от состава растворители могут растворять в себе желательные углеводороды и не растворять, высаживать из раствора нежелательные (на этом принципе основаны процессы *деасфальтизации и депарафинизации*). В других случаях, наоборот, растворители хорошо растворяют нежелательные компоненты и почти не растворяют целевых продуктов (*селективная очистка*).

Выделение смолисто-асфальтовых веществ в процессе деасфальтизации гудрона осуществляется сжиженным пропаном. Смолистые асфальтены почти не растворяются пропане, и осаждаются (вследствие большой плотности) из раствора пропана. Обессмоленный продукт, содержащий основное количество пропана с растворенными в нем углеводородами сырья, называется раствором *деасфальтизата*. Он уходит сверху экстракционной колонны. Концентрат смолисто-асфальтовых веществ с небольшим содержанием пропана называется раствором асфальта (иногда раствором *битума*).

Для очистки масляного сырья используют различные растворители, их смеси полностью смешивающихся друг с другом (депарафинизация) или не склонных к этому (совмещенный процесс деасфальтизации и селективной очистки). Наибольшее промышленное применение получили процессы депарафинизации с использованием растворителей, основанный на ограниченной растворимости (при низких температурах) парафиновых углеводородов в некоторых растворителях - кетонах (ацетон, метилэтилкетон - МЭК), дихлорэтане, пропане и др. Для лучшей растворимости масляных компонентов к этим растворителям добавляют ароматические углеводороды.

При очистке селективными растворителями ароматические углеводороды и смолистые вещества выделяют из масляных фракций и деасфальтизатов при помощи полярных растворителей, в основном фенола или фурфурола. При смешении сырья и растворителя в экстракционной колонне при соответствующей температуре образуются две фазы: верхняя - рафинатный раствор, содержащий ценные компоненты сырья с небольшим количеством растворителя, нижняя - экстрактный раствор, содержащий большую часть растворителя с растворенными в нем смолистыми веществами и полициклическими ароматическими углеводородами.

Растворители для очистки должны удовлетворять следующим общим требованиям: обладать высокой избирательностью и хорошей растворяющей способностью по отношению к разделяемым компонентам; быть инертными и химически не реагировать с компонентами очищенного сырья; легко и

полностью регенерироваться, для чего должны иметь температуру кипения значительно меньшую, чем очищаемое сырье; иметь высокую химическую и термическую стабильность, не изменять своих свойств при многократной регенерации и хранении; иметь низкую теплоту испарения, чтобы не вызывать высоких энергетических затрат; в минимальной степени растворяться в воде и растворять в себе воду, не образовывать с ней азеотропных смесей; быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными; не вызывать коррозии аппаратуры; быть дешевыми и недефицитными.

Очистке можно подвергать узкие или широкие нефтяные фракции. Как правило, чем больше интервал выкипания фракции, тем труднее и четко выделить нежелательные компоненты. Помимо фракционного состава сырья важно и содержание в нем продуктов, подлежащих удалению.

В следующем разделе будут представлены информация о селективной промышленной очистке нефтяных масел и результаты очистки отработанного веретенного масла от нежелательных примесей.

3.2. Теоритические основы процесса

Адсорбция — это концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними, например из газа или раствора на поверхности твердого тела (адсорбента) или жидкости. Процесс обусловлен взаимодействием молекул концентрируемого вещества и адсорбента на границе раздела фаз. При взаимодействии фаз, обусловленном действием только межмолекулярных сил, химический состав всей гетерогенной системы не изменяется; изменяется только состав фаз при переходе веществ из одной фазы в другую. Это процесс физической адсорбции, который осуществляется под действием сил Ван-дер-Ваальса, всегда обратим и приводит к равновесному распределению веществ между фазами гетерогенной системы. Если же при взаимодействии фаз протекают химические реакции с образованием связей (ионных или ковалентных), то изменяется химический состав как системы в целом, так и отдельных фаз. В этом случае происходит химическая адсорбция, которая, как правило, является необратимым

процессом. Для наиболее интенсивной сорбции вещества и быстрого установления сорбционного равновесия необходимо иметь высокоразвитую поверхность раздела фаз, т.е. система должна быть высокодисперсной.

Если в системе сорбат – сорбент устанавливается адсорбционное равновесие. Адсорбция вещества выражается уравнением:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{P + \alpha}$$

где Γ_{∞} - предельная адсорбция; P - давление газа; и α - коэффициент пропорциональности.

Это уравнение выведено при условии постоянства температуры и является уравнением изотермы адсорбции [$\Gamma=f(P)$]. Адсорбцию можно характеризовать также изобарой $\Gamma=f_1(T)$ и изопикной $\Gamma=f_2(T)$ адсорбции. Последние два уравнения справедливы при постоянных равновесных давлении (P) или концентрации (C) адсорбируемого вещества.

Все адсорбенты обладают пористой структурной. Однако размеры пор у адсорбентов различны: от микропор, характерных для цеолитов и некоторых активированных углей, которые соизмеримы с размером адсорбируемых молекул, до макропор (эффективный радиус 1000-2000 м⁻¹⁰), адсорбция на которых вообще очень мала. Наибольшее значение в промышленности имеют адсорбенты, относящиеся к переходнопористым, занимающим промежуточное положение (эффективный радиус 15-1000 м⁻¹⁰). К адсорбентам этого типа относятся силикагели, алюмогели, алюмосиликаты катализаторов и природные глины, применяемые, например, при очистке нефтяных масел.

В основу процесса адсорбционной очистки масляного сырья на полярных адсорбентах положена разная адсорбируемость компонентов этой сложной смеси, которая зависит от химического состава этой смеси и структуры молекул веществ, входящих в ее состав. При адсорбции на полярных адсорбентах полярные силы преобладают над дисперсионными, поэтому адсорбируемость компонентов на адсорбентах такого типа тем выше, чем больше дипольный момент их молекул. Адсорбция неполярных веществ, к

которым относятся углеводороды, определяется образованием в молекулах углеводородов индуцированного диполя. В процессе адсорбции в результате сил притяжения на поверхности адсорбента образуется слой из молекул адсорбируемого вещества. Если адсорбируемая смесь многокомпонентная, то силы притяжения молекул к поверхности адсорбента зависят от их структурных особенностей, и, следовательно, адсорбция избирательна. Силы притяжения между молекулами твердых тел и жидкостей, в частности между упомянутыми адсорбентами и компонентами масляных фракций нефти, в какой-то мере можно охарактеризовать количеством тепла, выделяющимся при их соприкосновении, большее количество тепла выделяется при адсорбции веществ, молекулы которых содержат двойные связи, а также атомы серы, кислорода и азота. Наименьшее количество тепла выделяется при адсорбции насыщенных соединений, к которым относятся углеводороды парафинового и нафтенового рядов.

Из всех компонентов, входящих в состав масляных фракции, наибольшей адсорбируемостью на силикагеле обладают смолисто асфальтеновые вещества, что объясняется их высокой полярностью, обусловленной несимметричностью строения молекул и наличием в них конденсированных ароматических колец и гетероатомов серы, кислорода и азота. Ароматические углеводороды адсорбируются на силикагеле в результате того, что под влиянием электростатического поля адсорбента в их молекулах индуцируется дипольный момент. По сравнению с углеводородами других гомологических рядов ароматические структуры обладают наибольшей молекулярной поляризуемостью. Следовательно, чем меньше экранированы ароматические кольца нафтеновыми кольцами или парафиновыми цепями, тем легче индуцируется дипольный момент в молекулах этих углеводородов а значит, эффективнее их адсорбция на полярных адсорбентах. По мере уменьшения адсорбируемости на силикагеле компоненты масляных фракции могут быть расположены в следующий убывающий ряд: смолисто-асфальтеновые

вещества>ароматические углеводороды и серосодержащие
Соединения>парафино-нафтеновые углеводороды.

Последовательно применяя ряд растворителей, с поверхности адсорбента можно десорбировать отдельные группы компонентов масляных фракций. Адсорбируемость веществ из растворов обратно пропорциональна (полярности растворителя [1]. Растворители в порядке убывания их десорбирующей способности можно расположить [2] в следующий элюотропный ряд, используемый при выборе растворителей для адсорбционной очистки нефтяных фракций и анализа нефтепродуктов:

	ϵ	$\mu \cdot 1018$,D		ϵ	$\mu \cdot 1018$,D
Метанол	31,2	1,67	Хлористый метилен	-	1,57
Этанол	25,8	1,70	Бензол	2,3	0
Пропанол	22,2	1,66	Толуол	2,3	0,4
Ацетон	21,5	2,73	Трихлорэтилен	-	0,9
Этилацетат	6,1	1,81	Четыреххлористый углерод	2,2	0
Этиловый эфир	4,4	1,14	Циклогексан	2,0	0
Хлороформ	5,2	1,15	Гексан	1,88	0

ϵ — Диэлектрическая проницаемость; μ — дипольный момент.

При разделении масляных фракций на группы компонентов в качестве растворителя применяются низкомолекулярные углеводороды метанового ряда, исходя из того, что их адсорбируемость на полярных адсорбентах в основном ниже адсорбируемоеTM компонентов этих фракций, а при адсорбционной очистке масляного сырья используются низкокипящие фракции нефти, в частности, лигроин.

Основные факторы, влияющие на эффективность процессов адсорбционной очистки

Адсорбенты используют в технологии производства масел для очистки дистиллятов вместо очистки избирательными растворителями или для доочистки с целью повышения стабильности масел, улучшения их цвета, удаления следов растворителей и т.п. Основными факторами, влияющими на адсорбционную очистку, являются природа исходного сырья, т.е. структура и концентрация адсорбируемых веществ в сырье, и его фракционный состав.

Большое значение имеют также вид растворителя, применяемого для снижения вязкости масла, природа адсорбента, его активность, температура процесса и т.п. [52].

Качество сырья

Как установлено Л.Г. Гурвичем [53] компоненты масляных фракций по адсорбируемости их природными алюмосиликатными адсорбентами располагаются в следующий ряд: смолистые вещества > кислородсодержащие соединения > азотсодержащие соединения > олефиновые углеводороды > ароматические углеводороды > нафтеновые углеводороды > парафиновые углеводороды.

Адсорбция углеводородов, а также полярных веществ алюмосиликатами повышается с увеличением их молекулярной массы, а при одной и той же молекулярной массе — с увеличением числа циклов в молекуле и степени разветвленности их боковых цепей. Смолы, растворимые в феноле, адсорбируются лучше, чем нерастворимые, так как содержат больше <гетероатомов, функциональных групп и ароматических циклов [54]. Из серосодержащих соединений алюмосиликатами хорошо адсорбируются сульфиды, несколько хуже — тиофены. Адсорбция сульфидов с повышением температуры выкипания масляной фракции ухудшается, а тиофенов, наоборот, — улучшается, что, вероятно, связано с изменением строения этих соединений по мере повышения температуры их кипения.

Полного обессеривания можно достигнуть только при очень большой кратности адсорбента и глубокой деароматизации масла. При кратности адсорбента к сырью 3 — 4 : 1 извлекается 70 — 90% серосодержащих соединений от их потенциального содержания. В процессе адсорбции более поверхностно-активные компоненты большой молекулярной массы вытесняют с поверхности адсорбента менее поверхностно-активные компоненты меньшей молекулярной массы. В присутствии асфальтенов, например, хуже протекает адсорбция смол, а при большой концентрации тех и других менее интенсивно адсорбируются ароматические углеводороды и серосодержащие соединения.

Поэтому эффективность адсорбционной очистки туймазинского деасфальтизата уменьшается с повышением его коксуемости. Для четкого отделения желательных компонентов от нежелательных адсорбционной очистке необходимо подвергать масла узкого фракционного состава. При его расширении адсорбируются. Одновременно высокомолекулярные нафтопарафиновые и низкомолекулярные ароматические углеводороды, так как влияние молекулярной массы первых сказывается на адсорбции сильнее, чем влияние поверхностной активности вторых.

Вид растворителя

При очистке адсорбентами обычно применяют растворитель для понижения вязкости среды и создания благоприятного гидравлического режима движущихся потоков адсорбента и обрабатываемого продукта, а также для улучшения диффузии адсорбируемых веществ в поры адсорбента. Кроме того, согласно закономерностям, присущим адсорбции из раствора, с понижением концентрации растворенного вещества избирательность адсорбции повышается. Чрезмерно разбавлять сырье не рекомендуется, так как это повышает энергозатраты на регенерацию растворителя. Наиболее благоприятные условия очистки масел из сернистых нефтей создаются при разбавлении масла растворителем до вязкости 2 — 2,5 мм²/с при 50°С. Растворитель также в большей или меньшей степени адсорбируется на поверхности адсорбента, уменьшая тем самым степень извлечения растворенного вещества. Поэтому при адсорбционной очистке полярным адсорбентом в качестве растворителя следует применять неполярные вещества, например деароматизированные бензины. Содержание ароматических углеводородов в них не должно превышать 3 — 6%. Из товарных продуктов обычно рекомендуются бензин «Галоша», алкилат и изооктан. Для облегчения эксплуатации установки применяют один и тот же растворитель при адсорбции и десорбции. Десорбцию проводят при более высокой температуре (70 — 100°С). Чтобы обеспечить регенерацию (растворителя и предотвратить его испарение при адсорбции, он должен иметь узкий фракционный состав и

температура начала его кипения должна быть на 10 — 15°C выше температуры десорбции.

Температура процесса

Иногда [55] при адсорбционной очистке маловязких масел рекомендуется вообще отказаться от растворителя. Отсутствие растворителя компенсируется повышением температуры адсорбции. Оптимальные условия очистки в стационарном слое адсорбента следующие: температура очистки от 60 — 70°C для дистиллятов с $v_{50} = 4 — 5$ мм²/с до 90 — 100°C для дистиллятов с $v_{50} = 9,4$ мм²/с; скорость потока сырья 1 м³/(м²·ч); отбор масла 1 — 4,5 г/г адсорбента для дистиллятов высокосмолистой анастасьевской нефти и 10 — 27 г/г для дистиллятов малосмолистой арчединской нефти. Однако полученные результаты не показали каких-либо преимуществ этого способа очистки. Избирательность адсорбента при адсорбции без растворителя даже несколько снижается по сравнению с адсорбцией в растворе и, таким образом, уменьшается выход масла на очищенное сырье. В связи с тем, что адсорбция — экзотермический процесс, повышать температуру адсорбционной очистки без особой необходимости нецелесообразно.

Наиболее эффективна адсорбционная очистка, проводимая при низкой температуре. Но так как во фракциях восточных нефтей содержатся твердые парафины, выпадающие из раствора при низкой температуре, то адсорбционную очистку, предшествующую депарафинизации, рекомендуют [13, 15, 16] проводить при 30 — 45°C, что вполне обеспечивает растворимость твердых парафинов в обрабатываемом адсорбентами растворе масла. Такой температурный режим не требует применения искусственного охлаждения.

Качество адсорбента

Чрезвычайно большое влияние на результаты адсорбционной очистки оказывают природа адсорбента, степень его измельчения и кратность по отношению к сырью. Компоненты масла, удаляемые при адсорбционной очистке, в основном относятся к полярным соединениям и поэтому хорошо извлекаются полярными адсорбентами (природными и синтетическими

алюмосиликатами). Адсорбция проходит наиболее эффективно, когда поры адсорбента соответствуют размерам молекул адсорбируемого вещества [17].

При увеличении диаметра пор достижение адсорбционного равновесия между раствором и адсорбентом ускоряется. Размер пор адсорбента регулируют, изменяя режим технологического процесса его производства. Активность адсорбента во многом зависит также от его химического состава. В присутствии 2 — 5% окиси алюминия этот показатель для силикатного адсорбента значительно повышается. Для получения наилучших результатов применяют адсорбент с насыпной плотностью около 0,6 г/см³.

Для увеличения поверхности контакта адсорбент измельчают до получения зерен диаметром 0,25 — 0,5 мм. При диаметре более 1 мм и увеличении содержания таких зерен результаты адсорбции ухудшаются.

Адсорбент должен обладать механической прочностью и стабильностью свойств, чтобы его можно было многократно регенерировать. Лучшим в этом отношении является алюмосиликатный адсорбент, широко применяемый в процессах очистки и доочистки масел в движущемся слое адсорбента в виде как микросферических гранул, так и крошки (отхода производства катализаторов для каталитического крекинга). Природные адсорбенты менее прочны и стабильны, чем синтетические. Вследствие того, что с повышением температуры кипения масляных фракций в них увеличивается содержание смол, серосодержащих соединений и полициклических ароматических углеводородов, извлекаемых при адсорбции, для очистки более высококипящих фракции масляных дистиллятов необходимо увеличивать кратность адсорбента.

3.3. Адсорбционная очистка веретенного масла от нежелательных компонентов силикагелем КСК

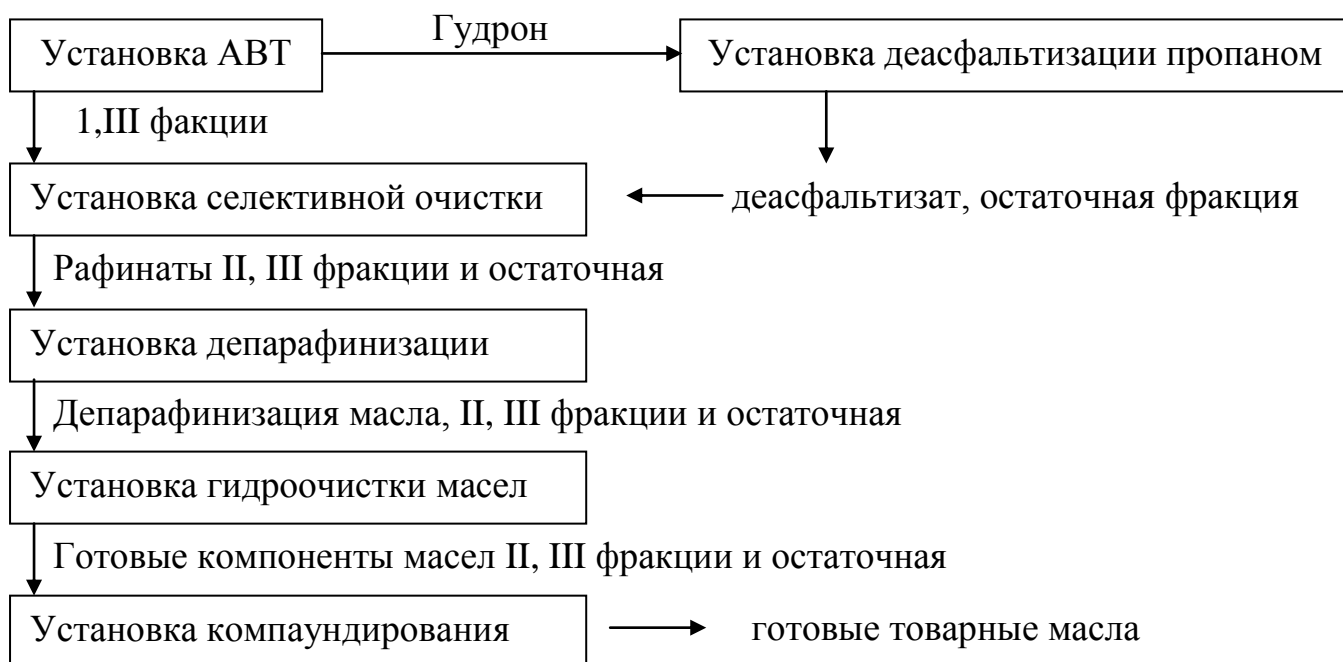
Производство масел включает следующие операции: А) Получение нескольких дистиллятных масляных фракций: 300-400°С, 400-550°С, 450-500°С, гудрона фракции выше 500°С; В) Очистку фракции от нежелательных ком-

понентов и депарафинизацию, деасфальтизацию гудрона с применением избирательных растворителей. В) Гидроочистку компонентов; Г) Смешение доочищенных компонентов в различных соотношениях друг с другом и присадками.

Дистиллятные фракции подвергаются очистке селективными растворителями (фенолом) депарафинизации (раствором метилэтилкетона, бензола-толуола), гидроочистке на катализаторах. Остаточные базовые компоненты получают двумя способами: деасфальтизацией гудрона пропаном с последующей селективной очисткой фенолом (вариант 1) или очисткой гудрона парными растворителями (вариант 2). Остаточный рафинат затем подвергается депарафинизации и доочистке.

В схемах производства масляных дистиллятов, как правило, включают одну вакуумную колонну. В них происходит разделение па масляные фракции. Число тарелок в вакуумной колонне ограничено, так как с их увеличением повышается давление в зоне испарения, при равном вакууме наверху колонны. В результате снижается при равной температуре нагрева мазута доля отгона дистиллятов в печи уменьшается количество тепла, вносимого в колонну.

На рис.6. приведена схема переработки углеводородного сырья (схема производства товарных масел).



Объектом исследования служило отработанное веретенное масло АУ TSh 39.3 – 178:1999

Для его очистки от нежелательных компонентов выбрали силикагель КСК. Т.к. промышленный силикагель (табл.4) имеет более низкую емкость, то его активировали по специальной методике.

Определяли селективность и динамическую емкость активированного силикагеля по следующей методике [56]. 2%-ный эталонный раствор органического вещества в циклогексане пропускали в стеклянной колонке через 10 г - адсорбента (фр. 0,25-0,5 мм предварительно дегидратированного) до его полного насыщения, т.е. когда температура концентрации фильтрата (t_3) станет равной температуре кристаллизации исходного эталонного раствора (t_2). Так как температура кристаллизации исходного циклогексана (t_1) и эталонного раствора (t_2) определяется заранее, то весь анализ сводится к определению температуры кристаллизации фильтрата (t_3). Фильтрат отбирается по объему порциями 12,85 мл (что соответствует 10 г). В каждой порции определяют температуру кристаллизации (t_3), а затем вычисляют количество адсорбированного вещества (мол. %) по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} \cdot 100$$

Мольные проценты адсорбированного вещества можно пересчитать в массовых процентах по формуле:

$$P = \frac{M / 100 \cdot M}{(1 - A / 100) \cdot 84,16 + A / 100 \cdot M} \cdot 100$$

где,

M – молекулярная масса вещества;

84,16 - молекулярная масса циклогексана.

Количество адсорбированного вещества в весовых процентах для каждой порции фильтрата пересчитывали на граммы, суммировали и относили к 100 г адсорбента (точность метода $\pm 1\%$).

Таблица 4

Техническая характеристика силикагелей, применяемых при хроматографии

№	Марка силикагелей	Насыпной вес с утряской в г/см ³	Структура						Влагоемкость в вес % при относительной влажности воздуха				Примечание
			поверхность м ² /г	истинный уд.вес, г/см ³	кажущийся уд.вес, г/см ³	объем см ³ /г	Средний радиус	Пористость, %	20	40	60	100	
1	КСК № 2	0,39	338	2,240	0,611	1,19	70	72,7	2,5	4,6	7,8	119	Прокаленная
2	КСК № 2,5	0,46	376	2,244	0,706	0,971	51,6	67,4	2,2	4,6	8,7	97,9	-
3	КСС № 3	0,50	522	2,236	0,729	0,925	35,4	67,4	2,9	5,7	13,5	87,1	-
4	КСС № 4	0,58	650	2,235	0,831	0,760	23,4	62,8	2,4	7,4	20,1	70,4	-
5	КСМ № 5	0,66	715	2,250	0,980	0,575	16,1	56,4	4,4	15,5	34,9	56,8	Прокаленная
6	КСМ № 6п	0,87	527	2,255	1,353	0,296	11,2	40	5,7	15,2	24,7	26,9	-
7	КСМ – 1 6с	0,87	624	2,179	1,218	0,362	11,6	44,1	11,3	20,5	33,1	34,8	сухие фр. 2,5-0,5 Зак. 1290

Аппаратура криоскопического определения динамической емкости приведена на рис.7.

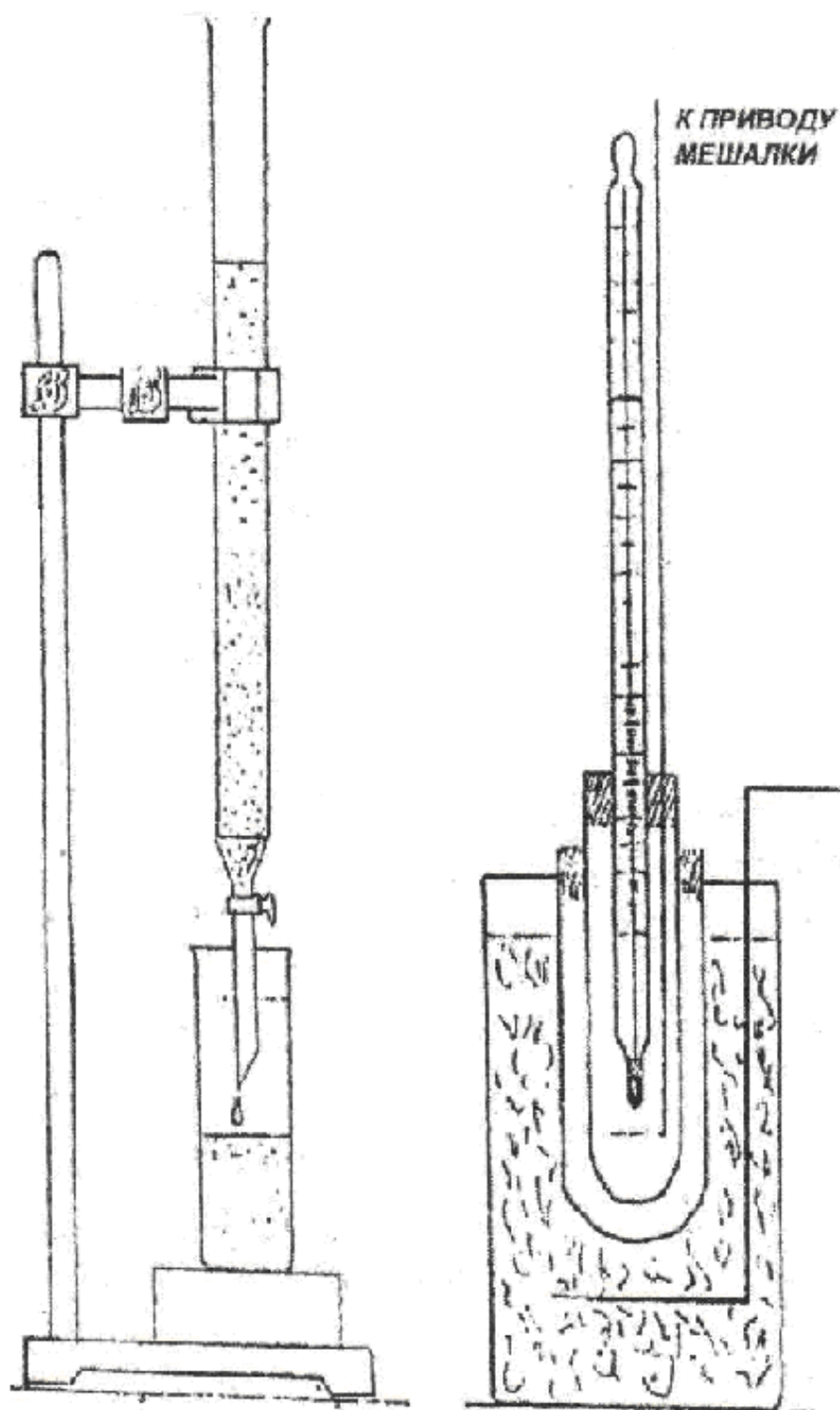


Рис.7. Аппаратура для криоскопических анализов

Для определения емкости сорбента необходимо приготовить модельные растворы сорбатов на циклогексане высокой степени чистоты.

Очистка циклогексана

Циклогексан, полученный любым из существующих методов требует тщательной очистки от сопутствующих примесей. Разделить смесь циклогексана от примесей обычной перегонкой затруднительно, о чистоте циклогексана судить по коэффициенту преломления также трудно: различное сочетание циклогексана, бензола, метилциклогексана, а также наличие влаги может дать значение показателя преломления, близкое к значениям показателя преломления для чистого циклогексана, в то время как в нем может быть значительное количество этих примесей. Наиболее правильным критерием чистоты продукта является температура его кристаллизации, которая для циклогексана (100%-ной степени чистоты) равна + 6,55°C. 1 мольный процент примесей к циклогексану снижает температуру кристаллизации на 2,43°.

При проведении исследований по очистке циклогексана, показано, что в области высокой концентрации циклогексана (более 97 мол %), коэффициент преломления не является достоверным критерием чистоты циклогексана и необходимо определить температуру кристаллизации. Вопросы адсорбционной очистки циклогексана от сопутствующих примесей приведены в работе [41] а также в монографии [56] где рассмотрен адсорбционный способ очистки циклогексана до температуры кристаллизации 6,50°C с использованием силикагелей, активированных углей и цеолитов: наиболее оптимальным адсорбентом является активированный уголь.

Для очистки циклогексана до требуемых норм технический циклогексан с температурой кристаллизации 5,6°C был очищен углем БАУ в стеклянной колонке хроматографированием до 6,3°C. Все модельные (эталонные) растворы готовились на таком циклогексане.

В таблице 5 приведены результаты очистки технического циклогексана с $t_{кр.}$ -5,6 до 6,3 $^{\circ}$ C:

Таблица 5

Фильтр.	$t_{кр.}^{\circ}$ C
1-13	6,30
14-17	6,16
18-25	6,10
26-28	6,10
29-35	5,8
36	5,6

На очищенном циклогексане приготовлены 2% модельный раствор нефтяного масла и определяли динамическую емкость активированного силикагеля КСК.

Расчеты определения емкости (масс %)

$$P=A2*0,002/10=0,078 \text{ масс. \%}$$

$$P=A3*0,002/10=0,072 \text{ масс. \%}$$

$$P=A4*0,002/10=0,062 \text{ масс. \%}$$

$$P=A5*0,002/10=0,041 \text{ масс. \%}$$

$$P=A6*0,002/10=0,022 \text{ масс. \%}$$

$$P=A7*0,002/10=0,002 \text{ масс. \%}$$

$$P=A8*0,002/10=0 \text{ масс. \%}$$

$P = 0,267$ г нефтяного масла на 10 г сорбента. На 100 г сорбента 2,67% масс.

Силикагеле КСК активирован по методике, сущность которой заключается в следующем: измельченный силикагель необходимой фракции (в нашем случае фр. 0,25-0,5 мм), заливается концентрированной соляной кислотой и слегка нагревается при постоянном перемешивании.

После охлаждения силикагель промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион $-Cl$; К промытому силикагелю приливается перекись водорода и оставляется на 4 часа. Обработанный силикагель

высушивается до воздушно - сухого состояния, а затем прокаливается при 110°C, затем 170-180 °С в течении 6 часов в сушильном шкафу. Приготовленный таким способом силикагель КСК по нефтяному маслу.

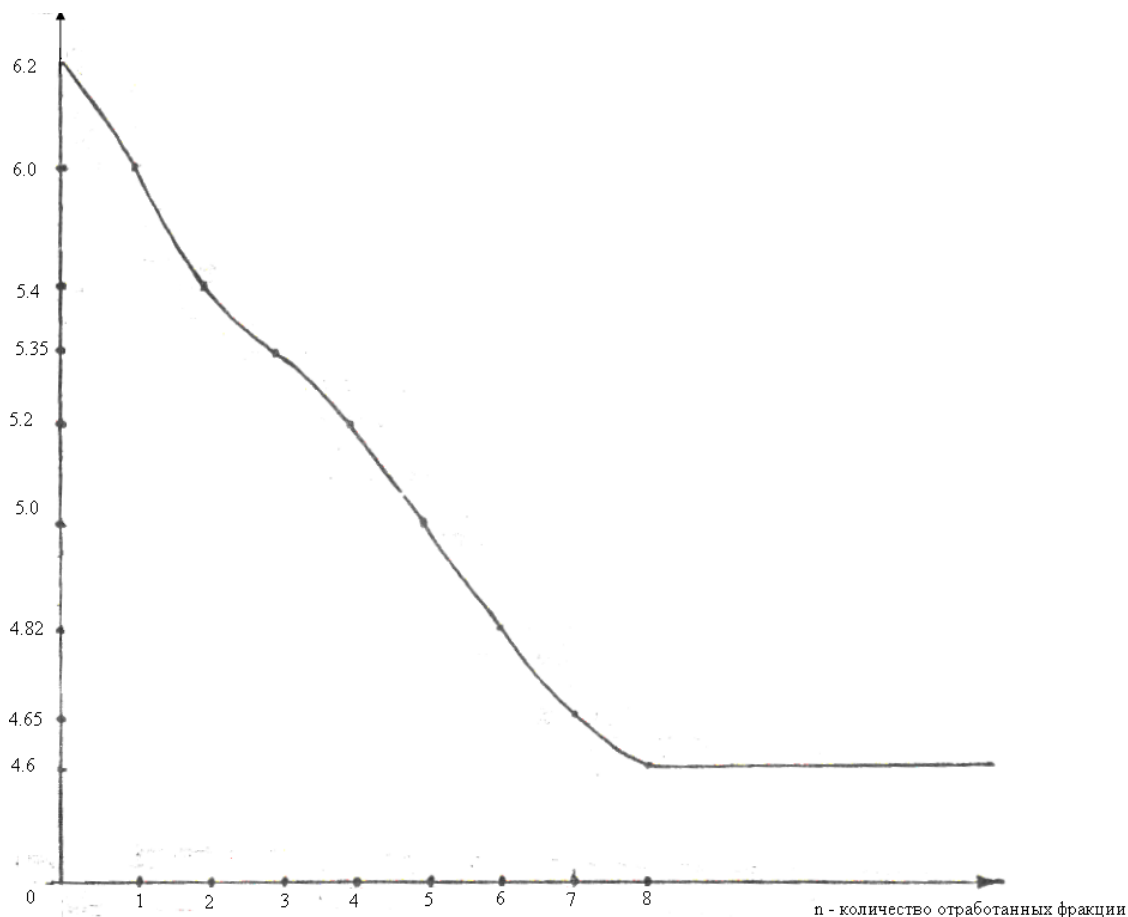


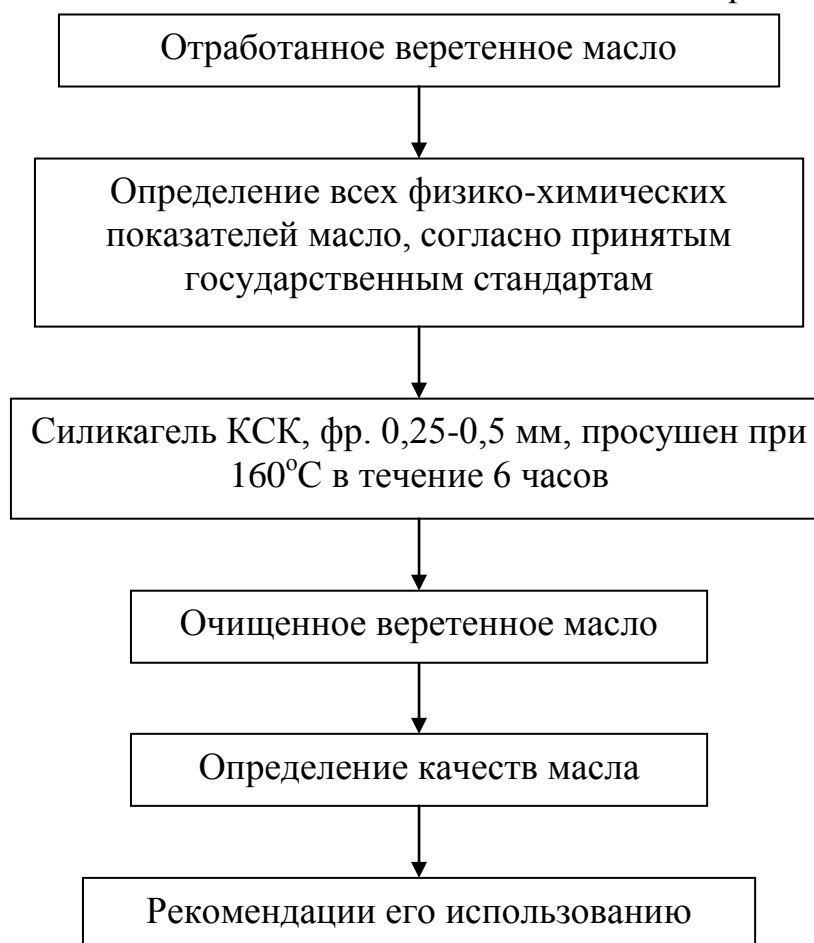
Рис.8. Выходная кривая силикагеля КСК по нефтяному маслу.

Очистку отработанного веретенного масла проводили в стеклянной хроматографической колонке высотой 1 м, диаметром 1,5 см. загрузили в колонку 100 г высушенного при 170-180°C силикагеля КСК фр. (0,25 – 0,5 мм), залили масло (100 мл) и после полного насыщения сорбента, открыли кран и собрали вытекшее самотеком масло (контроль по показателю преломления) до чистого веретенного масла. Его оказалось 12,5 мл оставшееся масло по качествам соответствовало отработанному маслу. Результаты очистки приведены в таблице 6.

**Физико – химическая характеристика исходного и отработанного
веретенного масла**

№	Показатели	Веретенное масла	
		Исходное	Отработанное
1	Цвет	Желтый	Светло-коричневый
2	Прозрачность при 0°С	Прозрачное	Мутное
3	Содержание влаги, % масс.	Отс.	10,0
4	Механические примеси, % масс.	0,005	0,1
5	Плотность при 20°С, см ³ /г	0,8658	0,9253
6	Индекс вязкости	90	70
7	Коррозия на медных пластинках	Выдерживает	Не выдерживает
8	Температура вспышки в закрытом тигле	19,2	19,5
9	Кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,4
10	Вязкость при 50°С, сСт	23,30	30,30
11	Показатель преломления (n ²⁰ _D)	1,4820	1,4850

Принципиальная технологическая схема очистки веретенного масла



ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нефтяные масла является основным видом смазочных материалов, предназначенных для снижения трения и износа трущихся поверхностей, предотвращения их задира. Они давно и широко используются в различных областях техники и от их правильного применения масел во многом зависят надежность и долговечность работы машин, механизмов и разно образного оборудования.

Рост быстроходности машин, повышение рабочих температур, контактных нагрузок и продолжительности эксплуатации оборудования существенно изменили роль и повысили требования к смазочным материалам.

Возрастающее значение нефтяных масел для надежной эксплуатации техники вызвало необходимость более глубокого изучения их природы и свойств, выявление оптимальных условий их производства и применения, а также восстановления их ресурсов путем возвращения отработанных нефтяных масел в производство с целью их повторного использования.

Основное назначение процесса селективной очистки нефтяного сырья – удаление нежелательных компонентов, таких как смолистые вещества, полициклические ароматические углеводороды с целью улучшения физико–химических характеристик нефтяных масел.

В результате селективной очистки наряду с абсолютным уменьшением вязкости улучшаются вязкостно – температурные свойства масел, повышается их индекс вязкости, улучшается цвет, снижается плотность и показатель преломления. На сегодняшний день остро встает вопрос об утилизации и использовании отработанных смазочных масел. Проблема утилизации отработанных смазочных материалов во всем мире является одной из первостепенных государственных задач так в экологическом (защита окружающей среды), так и в экономическом плане вовлечение в производство дополнительных источников энергии.

Как показано в данной работе, наилучшим селективным абсорбентом для масляных дистиллятов является фенол, а для целей очистки отработанных нефтяных масел является адсорбционный, как наиболее простой, удобный и доступный метод.

Для очистки отработанного веретенного масла был выбран крупнопористый кусковой силикагель – КСК с радиусом пор 70 \AA (7 нм).

Силикагель является одним из наиболее широко применяемых в промышленности адсорбентов. Он обладает хорошо развитой пористостью. По внешнему виду – это прозрачные или матовые, бесцветные или светло – коричневые твердые зерна. Выпускается силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков не правильной формы.

Силикагели получают на основе двуокиси кремния, и по своей химической природе является гидротированным аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$). При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется.

Силикагель – одним из самых первых минеральных синтетических сорбентов, нашедших широкое применение в лабораторной и промышленной практике.

В данной работе силикагель для повышения адсорбционной емкости активизирован соляной кислотой. Разработана методика его активирования и определения его сорбционной емкости.

Приводится методика разработанного процесса очистки веретенного масла от вредных примесей, полная физико – химическая характеристика согласно принятым общегосударственным стандартам исходного и очищенного нефтяного масла.

Предлагается принципиальная технологическая схема очистки и улучшения качеств веретенного масла.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа отечественной и зарубежной литературы сделан информационно-патентный поиск по теме работы.

2. Подобраны соответствующие методики исследования качеств нефтяных масел. Наряду с использованием известных классических и современных методов анализа в работе применены новые методы исследования, разработанные в ИОНХ АН РУз, такие как криоскопический метод определения динамической емкости и селективности сорбента.

3. В качестве объекта исследования служило отработанное веретенное масло марки АУ для которого согласно ГОСТам определены все физико – химические параметры.

4. Выбран оптимальный сорбент для очистки отработанного веретенного масла АУ – силикагель КСК, который для увеличения сорбционной емкости обработан по специальной методике (активирован соляной кислотой). Его динамическая емкость по нефтяному маслу составила 2,67% масс.

5. Охарактеризованы основные факторы процесса адсорбционной очистки нефтяных масел: качество сырья, температура процесса, качество адсорбента и др.

6. На укрупненной лабораторной установке определены оптимальные условия очистки отработанного веретенного масла и проведена его очистка. Получено 12,5% очищенного масла. Сделан сопоставительный анализ очищенного веретенного масла с исходным маслом.

7. Предлагается принципиальная технологическая схема очистки и улучшения качеств веретенного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти, Новосибирск, Наука, 1995, 192с.
2. Уильям Л. Лефер. Переработка нефти. М. ЗАО Олимп – Бизнес, м., 2003, 224 с.
3. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане, Ташкент, 2004, 112 с.
4. Ахметов С.М. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. УФА, 1997г.
5. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке, М., Химия, 1991, 352 с.
6. Гусинская С.Л. Нефти Южного Узбекистана. Ташкент, ФАН, 1963, 262 с.
7. Нестеров И.Д. Разработка технологии фракционирования мазута для получения вакуумных дистиллятов глубокого отбора. Автор канд. техн. наук, Уфа, 1990, 24 с.
8. Reay D.W/ Vacuum distillation of heavy residues meeting changing refinery requirements. T. Chem. E. Jubilee Symposium, 1992. P. 51 – 60 .
9. Нефти восточных регионов СССР. Под . Редакц. Павловой С.Т.И. Дриацкой В.И.М., Изд – во Гостотехиздат, 1986, 602 с.
10. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л., Химия, 1969, 282 с.
11. Химия нефти. Л., Химия, 1990, 240 с.
12. Сафиева Р.З. Физико – химия нефти. Переработка нефти. М., Химия, 1998, 428 с.
13. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. М., Химия, 199, 432 с.
14. Смазочные материалы. М. Машиностроение Варшава, ВКЛ., 1990, 412 с.

15. Смазочные материалы и технические жидкости. М., Изд – во Центр техинформ, 1999, 600 с.
16. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Новые методы исследования нефтей и нефтепродуктов. Узб. хим. ж., 1991, №2, с. 102-105.
17. Нарметова Г.Р. Исследование состава газоконденсатов, нефтей и продуктов нефтепереработки различными физико-химическими методами. Тез. докл. Межд. конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане», Ташкент, 1996, с. 110-114.
18. Надиров Н.К.Н. Нефть: вчера, сегодня, завтра. Алма-Ата, наука , 1975, 268 с.
19. Каплан З.С. Радзевенчук И.Ф. Вязкостные присадки и загущенные масла. Л.Химия, 1992, 136 с.
20. Белосельский С.В.Технология топлива и энергетических масел., М.,МЭИ, 2003, 340 с.
21. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М. Полимерные присадки и масла, Баку, 2000, 174 с.
22. Сайдахмедов Ш.М. Информационные сообщение. Проспекты на масла серии ИГМ – 49 , гидравлическое, ТУ 38, 101413 – 97, Ташкент 2004 г.
23. Сайдахмедов Ш.М. Проспект на масле серии ЧГП – 38, гидравлическое 38.101413 – 97 , Ташкент , 2004 .
24. Сайдахмедов Ш.М. Проспект на масло моторное << Фенол SAE – 10 AP – CB >> OSDST 952:2000, Ташкент, 2004.
25. Сайдахмедов Ш.М. Проспект на масло туренное ТП 30 ГОСТ 9972 – 74, Ташкент , 2004.
26. Сайдахмедов Ш.М. Проспект на масло трансформаторное, Ташкент, 2004.
27. Физико – химические свойства минеральных сорбентов, (сборник) Ташкент, ФАН, 98 с.

28. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976, 512с.
29. Арипов Э.А, Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент, ФАН, 1983, 164 с.
30. Арипов Э.А. Смолина Л.Б. Физико – химические свойства дисперсий сероземных почв Узбекистана и их регулирование. Ташкент, ФАН, 1980, 224
31. Муминов С.З. Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент, Фан, 1987, 144
32. Арипов Э.А. Активные центр природных минеральных дисперсий. ФАН, 1993, 200 с.
33. Поконова М.В. Химия нефти. Ленинград. Высшая школа, 1984, 464 с.
34. Дмитриев П.П. Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, Фан, 1975, 85 с.
35. Абсорбционные свойства неподарых природных и синтетических сорбентов, Ташкент, ФАН, 1969, 192 с.
36. Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов, Ташкент, ФАН, 1975, 141 с.
41. Адылова Т.Т. Адсорбционно – криоскопический метод определения группового состава нефтепродуктов. Автореф. кандд. дисс. хим. наук. Ташкент, 1964, 24 с.
42. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. Ташкент, ФАН, 2004 г. 112 с.
43. Нефти восточных регионов. Справочник, М., Химия, 1965, 640 с.
44. Надиров Н.К. Нефть вчера, сегодня, завтра. М., Наука, 1970, 240 с.
45. Краткий справочник нефтепереработчика (Рудин М.Г. и др.) Химия, М., 1980, 320 с.
46. VII НЕФТЕНОЙ КОНГРЕСС. м., Химия, 1970, 328 с.
47. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов А.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., Химия, 1971, 350 с.

48. Шрагин С.Р. Очистка масел фенолом М, Гостоптехиздат. 1969, 84 с.
49. Англ. патент 1218920 (1971).
50. Пат. США 3663430 (1972).
51. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосипов Б.В. Химия минеральных масел. М., Гостоптехиздат. 1959, 415 с.
52. Казакоьва Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М., Химия, 1978, 320 с.
53. Гурвич Л.Г., Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработки нефти. М.Л., Гостоптехиздат, 1953, 320 с.
54. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соекдинения нефти. Гостоптехиздат, 1959, 450 с.
55. Фукс Ф.Н. Очистка нефтепродуктов. М., 1974, 190 с.
56. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Тошкент, Фан, 1975. 144 с.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМУ ДИССЕРТАЦИИ.

Шукуруллаев Б.А. д.т.н., проф. Хамидов Б.Н. «Разработка технологии адсорбционной очистки нефтяных масел» // сбор.труд, науч-тех конф. Тош КТИ «Умидли кимёгарлар» (Тошкент 2010 г. 6-9 апреля).