

АРХИПОВА ОКСАНА ВАСИЛЬЕВНА

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПАРАФИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕРУД-
НЫХ ИСКОПАЕМЫХ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

02.00.13. – НЕФТЕХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

УФА 2002

Работа выполнена на кафедре физической и органической химии Уфимского государственного нефтяного технического университета,
в ГУП «Институт нефтехимпереработки»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор У.Б. Имашев

Научный консультант: кандидат технических наук
С.Л. Ларионов

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Н.Х. Валитов

доктор технических наук,
профессор П.Л. Ольков

Ведущая организация: ОАО «Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод»

Защита состоится 4 июля 2002 г. в 10³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) по адресу:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ

Автореферат разослан « 29 » мая 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
профессор

А.М. Сыркин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нефтехимическая промышленность потребляет до 55 % производимых парафинов в качестве сырья для производства синтетических жирных кислот, линейных алкилбензолов, альфа-олефинов и хлорпарафинов, при этом предъявляются высокие требования к качеству исходного сырья как по содержанию примесей, так и по цвету. Для повышения качества сырья и продуктов используются сернокислотный, гидрогенизационный, адсорбционный и другие способы очистки. В отличие от энергоемкой сернокислотной и дорогостоящей гидрогенизационной очистки адсорбционная очистка позволяет получать продукты улучшенного качества с использованием синтетических или природных адсорбентов. Целесообразность использования в сорбционных процессах природных нерудных ископаемых определяется их достаточно высокими адсорбционными и ионообменными свойствами и дешевизной. Кроме того, на территории Республики Башкортостан имеются их крупные промышленные месторождения.

В связи с этим актуальным является исследование возможности использования нерудных ископаемых РБ в процессах сорбционной очистки, которое позволит решить задачу разработки и внедрения дешевых и вместе с тем эффективных технологий очистки парафинов и других продуктов с получением высококачественного нефтехимического сырья и высокоочищенных товарных продуктов.

Работа проводилась в соответствии с государственной научно-технической программой АН РБ “Нефтехимия. Химия новых веществ и материалов” на 1990-1995 гг; Федеральной целевой программой “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы”; координационным планом 2001 года РАН по адсорбции и хроматографии.

Цель работы. Целью работы является разработка научных основ и технологического оформления процесса сорбционной очистки парафинового сы-

рья для нефтехимии с использованием нерудных ископаемых Республики Башкортостан - Куганакской и Сагыл-Узякской глин.

Основные задачи исследования:

- исследование минералогического и химического состава нерудных ископаемых РБ (Куганакской и Сагыл-Узякской глин);
- исследование влияния температурного воздействия и обработки минеральными кислотами на минералогический состав, структуру и сорбционные свойства башкирских глин;
- определение сорбционных свойств исследуемых нерудных ископаемых, их сопоставительный анализ с известными промышленными сорбентами, выбор наиболее эффективного направления их промышленного использования в сорбционных технологиях;
- изучение влияния основных технологических параметров (количества адсорбента, температуры, времени, интенсивности перемешивания, объемной скорости подачи сырья) на процесс сорбционной очистки парафинового сырья (жидких и твердых парафинов);
- установление оптимальных технологических параметров сорбционной очистки жидких и твердых парафинов;
- исследование цветообразующих компонентов твердых парафинов и закономерностей их сорбции нерудными ископаемыми РБ;
- испытание и внедрение на установке контактной очистки парафинов и масел 42/2 ОАО «НУНПЗ» новых адсорбентов (башкирских глин), обеспечивающих получение твердых парафинов, предназначенных для использования в качестве сырьевых материалов нефтехимической промышленности;
- разработка способов сорбционной очистки жидких парафинов – сырья производства линейных алкилбензолов с использованием башкирских глин и синтетических адсорбентов.

Научная новизна. В результате проведенных исследований впервые установлены минералогический, химический состав Куганакской и Сагыл-Узякской глин и его влияние на их сорбционные свойства.

При анализе влияния температурных, механических и механоактивационных воздействий на процесс сорбционной очистки впервые показана дисперсная природа парафинов в условиях взаимодействия с твердыми сорбентами.

Установлена определяющая роль азотсодержащих соединений в цветообразующих компонентах твердых парафинов. Установлено отсутствие зависимости цвета твердых парафинов от содержания ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений.

Практическая ценность. Разработаны основы технологии сорбционной очистки жидких и твердых парафинов с использованием нерудных ископаемых РБ – Куганакской и Сагыл-Узякской глин. На установке контактной очистки парафинов и масел 42/2 ОАО «НУНПЗ» испытаны и внедрены новые адсорбенты - Куганакская глина и ее смесь с катализаторной пылью с установки Г-43-107, обеспечивающие получение твердых парафинов марок Т и С технического назначения, предназначенных для использования в качестве сырьевых материалов нефтехимической промышленности.

Установленные закономерности сорбционной очистки жидких парафинов использованы при разработке исходных данных для проектирования производства линейных алкилбензолов (ЛАБ) из узкой фракции высокоочищенных жидких парафинов на АО «Башнефтехим».

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на Международной конференции «50 лет УГНТУ» (Уфа, 1998); Международной конференции «Нефтепереработка и нефтехимия» (С.- Петербург, 1999); Секциях В и Д II и III Конгресса нефтегазопромышленников России (Уфа, 2000, 2001); Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001); XV International Conference on Chemical Reactors – Chemreactor 15 (Helsinki, 2001).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 печатных работы, в том числе 10 статей.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 148 страницах текста и содержит 27 таблиц, 42 рисунка. Список литературы содержит 109 наименований.

Автор выражает глубокую признательность Везирову Р.Р., Обуховой С.А., Биктимировой Т.Г., Кузьминой З.Ф., Нигматуллину Р.Г. за оказанные поддержку и содействие в работе.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований свойств адсорбентов и процессов сорбционной очистки. В результате анализа показано, что:

- природные нерудные ископаемые (глины, опоки и др.) широко распространены и используются для очистки сырья различных производств и товарных продуктов. Основой подбора и эффективного применения сорбентов является знание их минералогического и химического состава, определяющего поверхность и сорбционные свойства;

- результаты сорбционной очистки зависят от температуры, количества адсорбента, времени процесса, способа подготовки адсорбента;

- выбор технологического оформления сорбционной очистки зависит от типа используемого сорбента, очищаемого продукта и необходимой степени очистки.

Основные цели и задачи исследования вытекают из критического анализа и обобщения литературных данных.

Во второй главе обоснован выбор объектов и методов исследования. В соответствии с задачами исследования в качестве объектов были взяты нерудные ископаемые Республики Башкортостан - Сагыл-Узякская и Куганакская глины (соответственно, Баймакский и Стерлитамакский районы РБ), известные промышленные адсорбенты: асканит (Грузия), Зикеевская опока (Брянская

обл.), tonsil (Германия), активная окись алюминия, синтетический гранулированный алюмосиликат, а также катализаторная пыль с установки Г-43-107. В качестве сырья исследовались: жидкий парафин с установки «Парекс», твердый парафин с установки обезмасливания.

Эксперименты проводились на лабораторных установках контактной очистки (температура 15 - 170 °С, время процесса 10 - 120 минут, мешалка - 200 об/мин), перколяционной очистки (объемная скорость подачи сырья 4,5 – 60 ч⁻¹) и на промышленной установке контактной очистки парафинов и масел 42/2 ОАО «НУНПЗ» (производительность 1,7-2,0 т/ч).

Минералогический состав сорбентов определялся рентгенографическим методом. Химический состав природных минеральных сорбентов был определен колориметрическим методом, рН водной вытяжки глин - потенциометрически.

Для парафинов определялись групповой химический состав, содержание различных групп углеводородов методами ИК- и УФ-спектроскопии; были сделаны стандартные анализы: температура плавления, цвет, содержание масла, содержание серы.

В ходе исследований была разработана и реализована экспресс-методика определения изменения цветовых характеристик продукта по коэффициенту пропускания. Методика (в отличие от стандартных) требует для анализа микроколичество исследуемого образца и позволяет контролировать изменение качества продукта в ходе процесса очистки.

Выбранные физико-химические методы позволили обеспечить необходимый уровень исследований, оценить эффективность процессов и качество продуктов.

В третьей главе проведено исследование минералогических, структурных, физико-химических и сорбционных свойств нерудных ископаемых – глин Республики Башкортостан, проведен их сопоставительный анализ с известными природными минеральными сорбентами.

С целью исследования структуры сорбентов и влияния на нее различных воздействий было выполнено рентгеновское исследование для образцов: исходных, обработанных кислотой, насыщенных глицерином, прокаленных в течение 2-х часов при температуре 600 °С. Кроме того, были сняты дифрактограммы для глин при температурах 150 - 850 °С с шагом 100 °С. Анализ дифрактограмм проводился в соответствии с литературными данными.

На дифрактограмме Куганакской глины (рис. 1) более отчетливо выделяются дифракционные спектры гидрослюды (4,33; 3,29; 1,53) и каолина (4,17; 2,33; 1,48); помимо линий гидрослюды и каолина, наблюдается типичный комплекс малоинтенсивных линий породообразующих минералов группы монтмориллонита (1,65).

Отсутствие после обработки минеральными кислотами заметных изменений в дифрактограмме Куганакской глины подтверждает преобладание в ее структуре гидрослюды и каолина, обладающих повышенной устойчивостью к кислотам. В результате кислотной обработки интенсивность монтмориллонитовых линий (1,65) незначительно уменьшается и более четко проявляются линии кварца.

Для Сагыл-Узякской красной глины интенсивны линии каолина (4,38; 3,29) и гидрослюды (4,87; 3,15), кроме того, имеет место дублет линий 1,496, также характеризующий наличие как каолина, так и гидрослюды (рис. 1).

Дифрактограммы исследуемых глин отличаются от дифрактограммы асканита, имеющего монтмориллонитовую структуру, характеризованную отчетливыми дифракционными спектрами, отвечающими межплоскостному расстоянию 3,03 - 3,13; 4,37 (рис. 1).

Анализ дифрактограмм исследуемых глин после пропитки образцов глицерином показал наличие в них смешаннослойных структур, характерных для каолинов. На дифрактограммах глин после прокалки до 600 °С исчезают индивидуальные рефлексы каолина в результате его разложения.

Сравнительный анализ химического состава известных природных минеральных адсорбентов, используемых в промышленности (асканит,

зикеевская опока, балашеевская опока, tonsil), и исследуемых образцов (табл. 1) показал, что последние характеризуются высоким содержанием в них диоксида кремния (50 – 66 %) и оксида алюминия (14,8 – 23,83 %). Куганакская глина характеризуется относительно высоким содержанием диоксида титана (10,0 %), красная Сагыл-Узякская глина – высоким содержанием оксида железа (III) (20,7 %), что характерно для глин, обогащенных гидрослюдай и каолином.

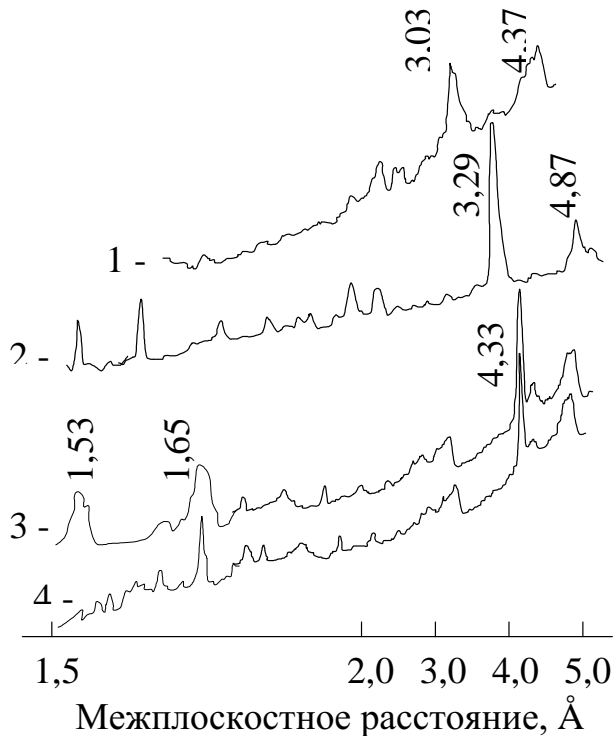


Рисунок 1 - Дифрактограммы глин:

1 – асканит, 2- красная Сагыл-Узякская глина, 3- Куганакская глина, 4 – Куганакская глина после кислотной обработки

Данные по химическому составу косвенно характеризуют, какие минералы в глинах являются преобладающими. Величина молекулярного отношения $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ в определенной степени характеризует активность глин. Высокие значения $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (8-12) характерны для опок, для каолинов значение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ колеблется в пределах 1,3 – 3,0. Значения $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ красной Сагыл-Узякской и Куганакской глин характеризуют их как каолиновые глины средней активности (табл. 1). Белая Сагыл-Узякская глина относится к монтмориллонитовым глинам средней активности.

По данным рентгеноструктурного и химического анализа Куганакская и красная Сагыл-Узякская глины являются полиминеральными образованиями (их основные минералы - каолин и гидрослюда) и относятся к группе минералов с жесткой структурной решеткой, пористость которых обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют.

Сорбционная активность этих минералов несколько ниже сорбционной активности опоковидных или активированных монтмориллонитовых минералов. Катионообменная емкость гидрослюдов и каолинов также ниже, чем у монтмориллонитов.

Сорбционные свойства глин определяются не только пористостью, но и наличием обменных катионов. Водная вытяжка изученных глин имеет щелочную реакцию, в отличие от промышленных (обработанных кислотами) адсорбентов асканита и тонзила (табл. 1). Щелочная реакция водной вытяжки является характерной для ионообменных комплексов глин с преобладающим содержанием обменных катионов Ca и Mg.

Таблица 1 - Химический состав и pH водной суспензии отбеливающих глин

Глина	Содержание, %						SiO ₂ / Al ₂ O ₃	pH
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Me ₂ O* +TiO ₂		
Куганакская глина	60,5	23,83	2,87	0,87	0,91	1,02+ 10,0	2,32	8,2
Белая Сагыл- Узякская глина	66	18,0	1,7	3,9	1,4	8,1+ 0,6	3,35	9,3
Красная Сагыл- Узякская глина	50,0	14,8	20,7	3,6	2,4	7,6+ 0,9	1,40	9,2
Зикеевская опока	84,1	8,25	3,2	0,98	2,26	1,21	11,9	-
Балашеевская опока	82	9,2	3,0	0,78	1,18	3,84	8,9	-
Асканит	53,3	18,09	0,83	1,68	4,84	21,26	2,94	5,0
Тонзил	72	14,5	3,2	0,3	1,5	1,7	4,96	3,1

*Me₂O - сумма оксидов щелочных металлов.

Анализ дифрактограмм прокаленных образцов белой и красной Сагыл-Узякских глин показал, что с повышением температуры термообработки до 150 °С межплоскостное расстояние уменьшается, а интенсивность линий растет за

счет удаления адсорбированной влаги. Далее, для ряда рефлексов с повышением температуры снижается их интенсивность (или они вообще исчезают), что происходит за счет спекания глин и изменения структуры. Такие явления характерны для каолинов.

Прокаливание глин влияет и на величину рН их водной вытяжки (рис. 2). До температуры 350 °С падение щелочности глин связано с окислением органических веществ, присутствующих в них, и образованием кислых продуктов. При дальнейшем повышении температуры рост рН наблюдается за счет разложения и карбонизации высокомолекулярной органики. Резкое увеличение щелочности при повышенных температурах (550 °С и выше) происходит за счет разложения карбонатных соединений с образованием гидроксида кальция и вследствие разрушения кристаллической решетки.

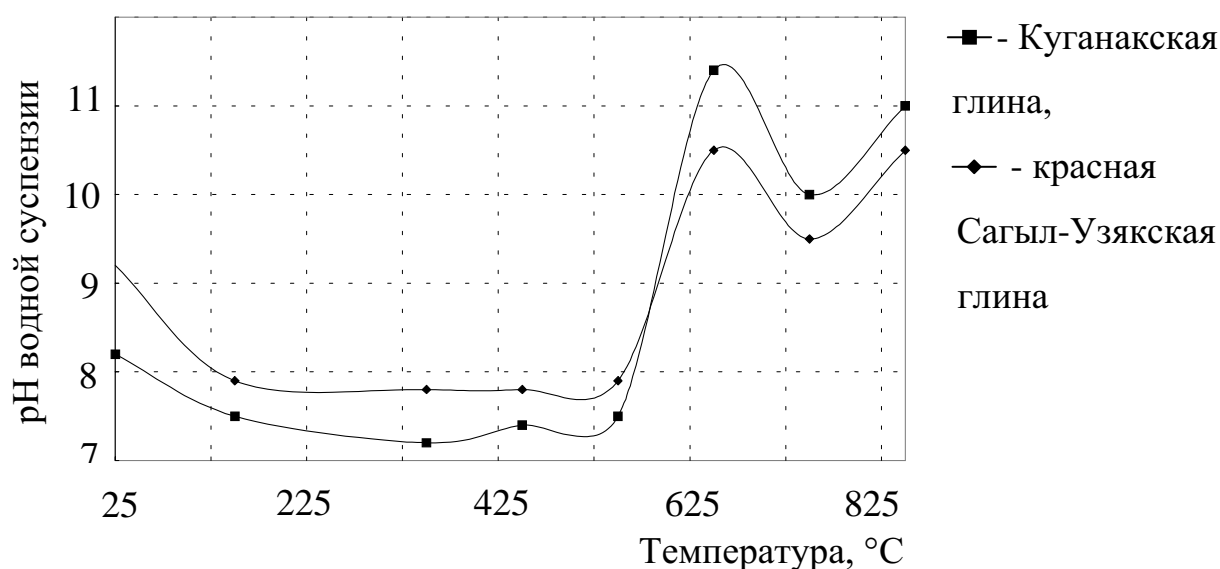


Рисунок 2 - Зависимость рН водной суспензии глин от температурной обработки

Анализ обработанных кислотой и прокаленных образцов исследуемых глин подтвердил их каолин-гидрослюдистый состав, а также показал, что кислотная обработка не меняет структуру и, соответственно, не влияет на их сорбционные свойства. Термообработка глин при температурах до 150 – 350 °С приводит к удалению адсорбированной влаги с освобождением пор и сниже-

нию щелочности глин. В дальнейшем в опытах использовались образцы глин после обработки при температурах 150 – 300 °С.

Оценка сорбционных свойств исследуемых нерудных ископаемых была проведена на примере очистки воды от красителей, диссоциирующих в ней на ионы, и от металлов. В результате установлено, что величина сорбции катионных красителей значительно превышает адсорбцию анионных, что определяется только физической сорбцией анионных красителей и дополнительным ионным обменом в случае катионных красителей.

Наличие катионообменных комплексов у Куганакской и Сагыл-Узякской глин также подтверждает сорбция ионов различных металлов (Mn, Fe, Cr, Pb, V) из модельных растворов и сточных вод.

В нефтехимическом производстве предъявляются высокие требования к парафиновому сырью, в частности по цвету, содержанию ароматических углеводородов и других примесей. На примере очистки парафинов и масел был проведен сравнительный анализ обесцвечивающей способности исследуемых нерудных ископаемых с Зикеевской опокой, являющейся эталоном оценки качества природных адсорбентов для очистки масел и парафинов. В результате сопоставления получено, что обесцвечивающая способность исследуемых глин составляет 70-75 % от обесцвечивающей способности Зикеевской опоки.

Полученные результаты явились предпосылкой для изучения закономерностей сорбционной очистки Куганакской и Сагыл-Узякской глинами парафинового сырья, используемого для производства синтетических жирных кислот, хлорпарафинов, линейных алкилбензолов и др.

В четвертой главе изучено влияние и установлены оптимальные технологические параметры сорбционной очистки жидких и твердых парафинов, исследованы цветообразующие компоненты твердых парафинов и закономерности их сорбции нерудными ископаемыми РБ.

Проведенные лабораторные и опытно-промышленные исследования влияния количества адсорбента на результаты контактной доочистки парафинов Куганакской и другими глинами показали, что с увеличением

количества адсорбента в интервале 3 - 10 % происходит как повышение степени очистки продукта, так и увеличение потерь очищаемого продукта. Было установлено оптимальное количество адсорбента (5 %), обеспечивающее высокую степень очистки и минимальные потери очищаемого продукта.

Влияние температуры на результаты сорбции в процессе контактной очистки различными адсорбентами было рассмотрено в области температур 15 - 175 °С для жидких парафинов и 70 - 170 °С - для твердых парафинов.

Получено, что температурная зависимость степени очистки твердых парафинов для всех рассмотренных адсорбентов (Куганакской, Сагыл-Узьякской глин, асканита, тонзила, окиси алюминия) имеет два экстремума (рис. 3).

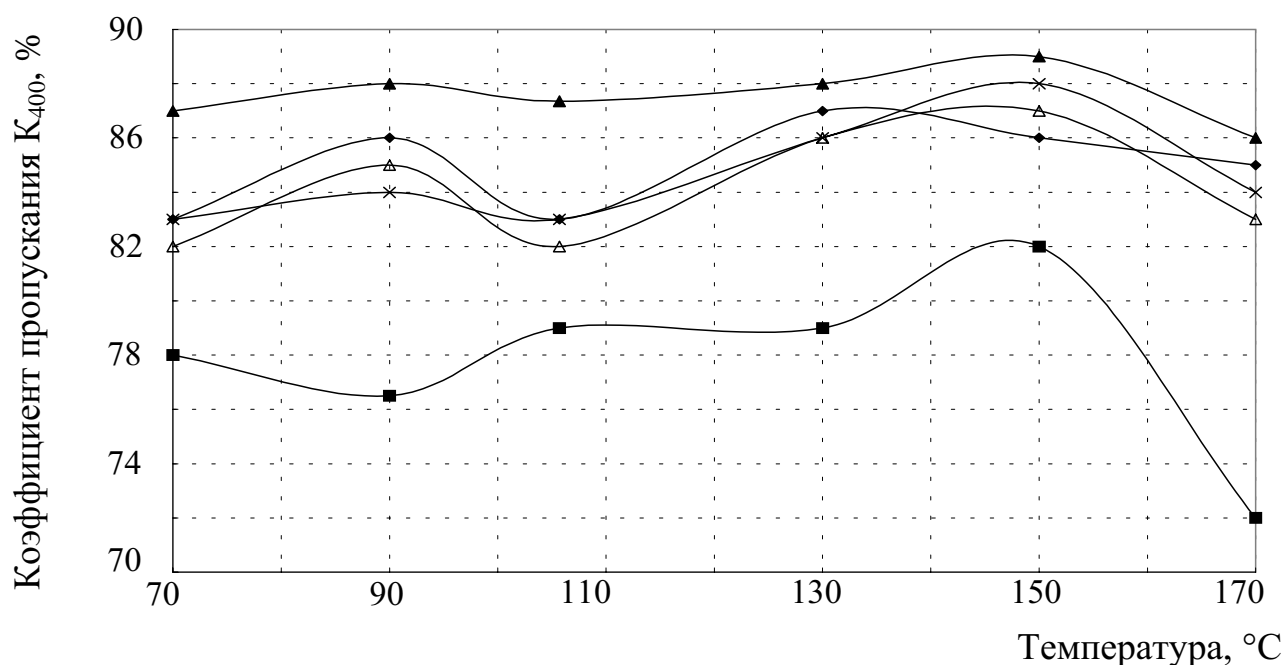


Рисунок 3 - Влияние температуры на степень очистки твердого парафина в процессе контактной очистки различными адсорбентами (продолжительность процесса 60 минут)

Адсорбенты:

- ◆— - Куганакская глина, —■— - красная Сагыл-Узьякская глина,
- ▲— - tonsil, —×— - окись алюминия, —△— - асканит

Первый (в области 90 – 110 °С) соответствует температуре оптимальной адсорбции для данного адсорбента, выше которой начинается процесс десорбции. Второй (в области 130 – 150 °С) характеризует сорбцию дополнительного

количества примесей, образующихся в результате изменения структуры твердого парафина под воздействием температуры.

Аналогичные явления наблюдаются и при работе с жидкими парафинами - первый экстремум в области 50 - 75 °С, второй - при 100 - 120 °С.

Влияние механических воздействий было рассмотрено на примере контактной очистки жидкого парафина мелкодисперсными адсорбентами, проводимой в зазоре между вращающимися соосными цилиндрами ротационного аппарата ВСН-3. С повышением интенсивности перемешивания от 200 до 600 об/мин достигаемая степень очистки парафина возрастает в 1,4 раза (рис. 4). Влияние механических воздействий на процесс очистки одинаково как для Куганакской глины, так и для других мелкодисперсных адсорбентов, что характеризует структуру очищаемых парафинов в условиях взаимодействия с твердыми адсорбентами, а не сорбционные свойства используемого адсорбента.

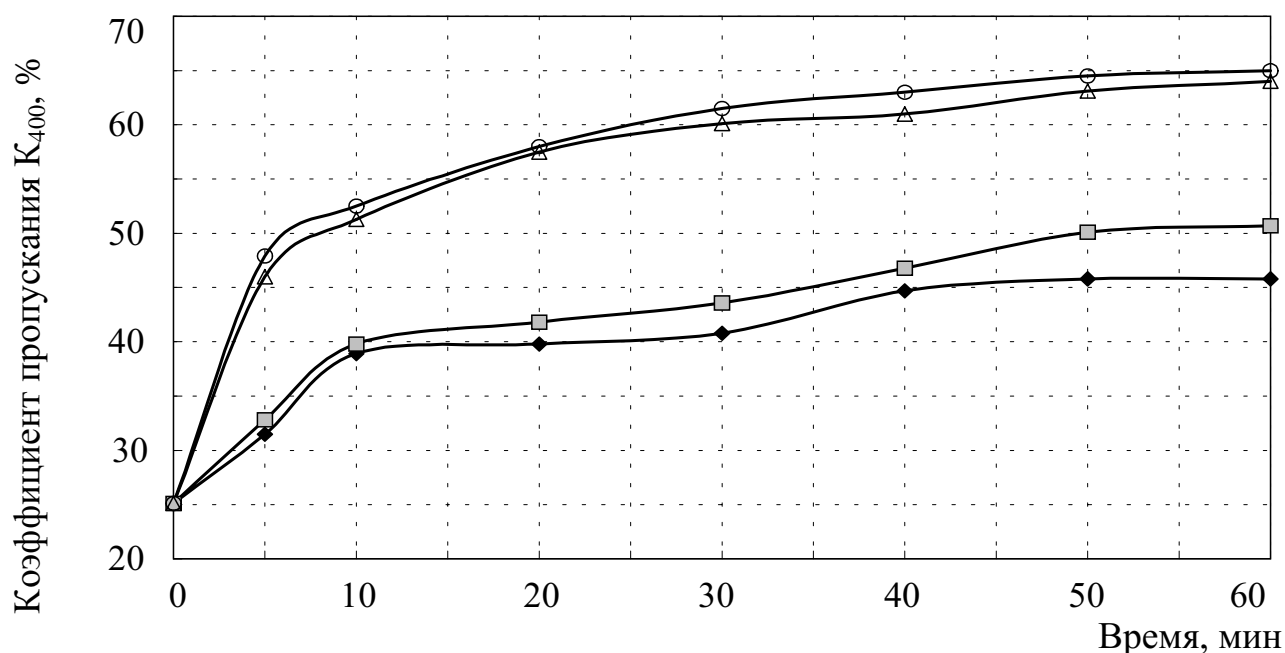


Рисунок 4 - Влияние интенсивности механического воздействия и времени сорбции на степень очистки жидкого парафина Куганакской глиной (температура 25 °С)

Интенсивность механической обработки, об./мин.:

—◆— - 200, —■— - 300, —△— - 400, —○— - 600

Влияние механических воздействий отмечено и в процессе перколяционной очистки: с повышением объемной скорости подачи сырья с 4,5 до 60 ч⁻¹ снижается суммарный объем продукта одинаковой чистоты, но снижение это не монотонное, как в случае сорбции из молекулярных растворов. В области объемных скоростей 21 - 37,5 ч⁻¹ наблюдается отклонение, характеризующее дисперсную структуру парафинов.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия очистки твердых парафинов Куганакской и Сагыл-Узякской глинами: количество адсорбента - 5 %, время установления адсорбционного равновесия - 30-50 минут, температура 90 °С для Куганакской глины и 105 °С - для Сагыл-Узякской; на степень очистки парафинов оказывает влияние интенсивность прилагаемых механических воздействий.

Для изучения закономерностей сорбционной очистки твердых парафинов башкирскими глинами были также проведены исследования, направленные на выявление природы окраски этих продуктов.

Сопоставление результатов анализа группового химического состава (ГХС), содержания серы и других соединений стандартными и спектральными методами (табл. 2) образцов товарных (1) и очищенных (2) твердых парафинов показало, что при очистке глиной с улучшением цвета парафина происходит снижение содержания масла, ароматических, кислородсодержащих соединений и серы.

Окисление очищенного глиной парафина кислородом при 155 °С в течение 5 часов (табл. 2, парафин 3) приводит к увеличению содержания кислородсодержащих и ароматических соединений, но не ухудшает цвет. Это говорит об окислительной стабильности цвета очищенного парафина и отсутствии его зависимости от количества образующихся кислородсодержащих соединений. Потемнение парафина в процессе хранения, скорее всего, обусловлено не процессами окисления, а процессами конденсации непредельных соединений.

Также отмечено, что, несмотря на наибольшую адсорбируемость на алюмосиликатах смол, улучшение показателя цвета в процессе очистки не имеет

однозначной взаимосвязи с их содержанием (табл. 2).

Таблица 2 - Характеристики исходных (1), очищенных (2) и окисленных (3) твердых парафинов

Показатели	Парафины		
	1	2	3
Цвет, условные марки по КНС	>13	11	11
Содержание серы, ppm	230	95	95
Содержание, %:			
масла	2,24	1,72	-
ароматических углеводородов (по методу УФ)	0,86	0,52	1,95
кислородсодержащих соединений (по методу ИК)	0,76	0,15	3,09
ароматических углеводородов (по методу ГХС)	4,6	0,9	3,7
суммарных смол (по методу ГХС)	7,8	9,3	11,6

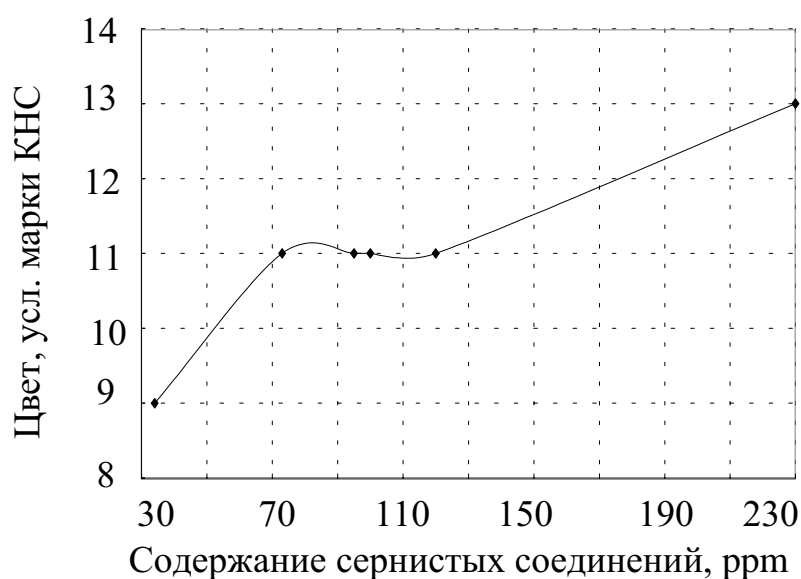


Рисунок 5 – Влияние содержания серы на цвет твердых парафинов

Анализ химического состава образцов твердых парафинов показал зависимость их цвета лишь от содержания сернистых соединений (рис. 5).

Для ряда образцов твердых парафинов, отобранных по времени в процессе контактной очистки глинами, дополнительно были сняты

ИК-спектры, анализ которых показал, что с ростом степени очистки продукта наблюдается в 1,5 – 1,6 раза снижение содержания ароматических, кислородсодержащих, непредельных соединений.

Анализ зависимости показателя цвета парафина и относительного содержания в нем загрязнений от времени процесса контактной очистки твердого парафина при температуре 90 °С показал, что в начальный момент времени при

резком увеличении цвета парафина практически не удаляются ароматические соединения (рис. 6). Это подтверждает отсутствие зависимости цвета твердых парафинов от содержания ароматических углеводородов.

В тоже время на ИК-спектрах отмечено высокое, относительно других идентифицированных групп углеводородов, содержание в твердом парафине азотсодержащих соединений (амидо- и аминогрупп). Способность этих хромофорных групп к интенсивному окрашиванию позволяет заключить, что именно

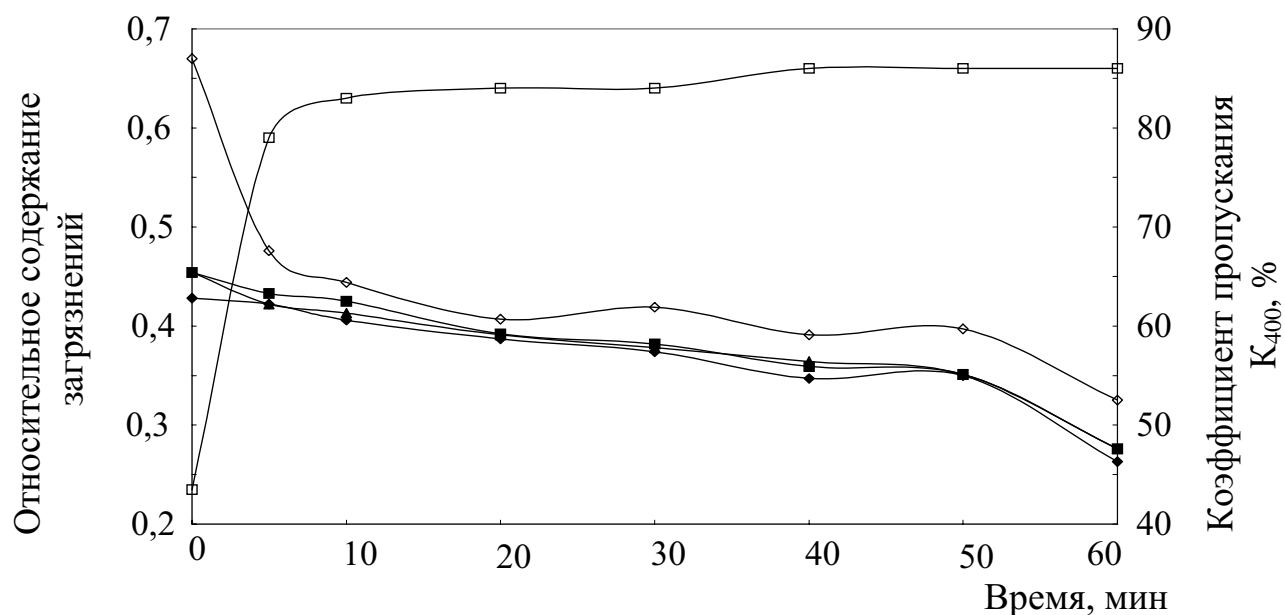


Рисунок 6 - Зависимость показателя цвета и относительного содержания загрязнений от продолжительности процесса контактной очистки твердого парафина (температура процесса 90 °С)

—◆— - ароматические, —■— - кислородсодержащие, —▲— - непредельные,
—◇— - азотсодержащие (амидо-, аминогруппы),
—□— - коэффициент пропускания

азотсодержащие соединения, наряду с серосодержащими соединениями, являются основными цветообразующими компонентами твердых парафинов. Использование башкирских глин позволяет эффективно (в 1,7 - 2,1 раза) снижать содержание азотсодержащих соединений.

В пятой главе приведены результаты работ по практическому применению вариантов использования в сорбционных технологиях нерудных ископаемых РБ и их внедрению в промышленное производство.

Анализ состояния производства твердых парафинов на ОАО «НУНПЗ» показал, что твердые парафины, получаемые на установке обезмасливания 40/2, не отвечают требованиям ГОСТ на очищенные парафины технического назначения, предназначенные для использования в качестве сырьевых материалов нефтехимической и других отраслей промышленности (марки Т и С), по цвету (табл. 3).

На установке контактной очистки парафинов и масел 42/2 ОАО «НУНПЗ» были испытаны и внедрены новые адсорбенты – Куганакская глина и ее смесь с катализаторной пылью, обеспечивающие в настоящее время получение твердых парафинов марок Т и С, используемых в качестве сырья для производства синтетических жирных кислот и хлорпарафинов.

Опыт промышленной эксплуатации подтвердил закономерности сорбционной очистки, установленные в лабораторных исследованиях. Для ведения процесса при температурах близких к оптимальным реактор-смеситель установки контактной очистки был дооборудован системой обогрева. Разработаны рекомендации по дальнейшему повышению эффективности работы установки контактной очистки 42/2 путем повышения интенсивности работы перемешивающего устройства с целью обеспечения в реакторе-смесителе условий идеального смешения.

Для снижения гидравлического сопротивления, возникающего при прохождении очищаемой смеси через дисковые фильтры, была разработана, апробирована и внедрена технология, включающая добавление к Куганакской глине катализаторной пыли, имеющей более жесткую структуру и обладающей сорбционными свойствами, с установки Г-43-107. Реализация последней технологии позволила, не ухудшая качества получаемого парафина (табл. 3),

обеспечить увеличение продолжительности работы дисковых фильтров (до забивки).

Сорбционная доочистка в режиме смешения направлена на удаление небольших количеств нежелательных веществ, не выделенных ранее или образовавшихся в основных технологических процессах получения продуктов.

Таблица 3 - Сравнительные характеристики твердых нефтяных парафинов

Твердые парафины	Показатели				
	Внешний вид	Температура плавления, °С	Цвет, усл. марки, не более	Массовая доля, %, не более	
				масла	серы
Товарные парафины по ГОСТ 23683-89					
Марка Т	Кристаллическая масса белого цвета, допускаются оттенки серого или желтого	52,0-58,0	11-12	1,80-3,00	Не норм.
Марка С		45,0-52,0	12	2,20	0,05
Марка В (высокоочищенный)	Кристаллическая масса белого цвета	52-56	3	0,45	Не норм.
Парафины, полученные в промышленных условиях на ОАО «НУНПЗ» на установке обезмасливания 40/2					
Без использования процесса очистки	Кристаллическая масса желтого цвета	56	Более 13-16	2,04-2,24	0,023-0,040
После контактной очистки Куганакской глиной (или смесью Куганакской глины и катализаторной пыли)	Кристаллическая масса белого цвета или с оттенком желтого	56	12	2,24	0,011
Парафины, полученные в лабораторных условиях по разработанным технологиям					
После контактной очистки в оптимальном режиме	Кристаллическая масса белого цвета	55-56	6-9	1,56-1,82	0,005-0,01
Двухступенчатая очистка		55	3	0,40	0,002

В случае твердых парафинов при этом в основном улучшается показатель цвета и повышается устойчивость парафина к окислению при хранении.

С целью обеспечения получения твердых парафинов, удовлетворяющих требованиям ГОСТ на высокоочищенные парафины марки В (табл. 3), используемых для различных целей, была разработана двухступенчатая технология сорбционной очистки твердых парафинов с использованием башкирских глин и синтетических сорбентов.

Двухступенчатая технология сорбционной очистки реализуется на установке, состоящей из блоков контактной и перколяционной очистки с последовательным соединением реактора-смесителя контактной очистки мелкодисперсным адсорбентом, горизонтальных дисковых фильтров с фильтрующим слоем мелкодисперсного адсорбента, рамочных фильтров и вертикальных перколяторов с фильтрующим слоем из синтетического гранулированного адсорбента (рис. 7).

Основная часть загрязнений (механические примеси, вода, цветообразующие компоненты) удаляется на первой стадии при контактной очистке с помощью мелкодисперсных адсорбентов. На второй стадии при фильтровании через гранулированные адсорбенты проводится доочистка продуктов до требуемых норм (табл. 3), с максимальным удалением загрязнений. Предлагаемая адсорбционная технология является более экономичной по сравнению с процессами получения высокоочищенных парафинов с использованием сернокислотной очистки или гидроочистки.

Разработан вариант двухступенчатой адсорбционной очистки жидких парафинов с установки “Парекс”, который, кроме значительного улучшения цвета (от +4 пунктов по ASTM SAYBOLT до +30 пунктов по ASTM SAYBOLT), обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в 6-12 раз. Полученные, при этом очищенные парафины отвечают требованиям на сырье для производства линейных алкилбензолов.

Преимуществом использования для сорбционной доочистки различных нефтепродуктов башкирских глин также является безотходность предлагаемых

технологий. Исследованиями, проведенными совместно с БашНИИстрой, показано, что образцы керамзита, полученные с введением отработанной глины, содержащей до 5 % нефтепродукта, по прочности сопоставимы с образцами, в которые в качестве вспучивающего агента добавлено до 7 % нефтешламов. Результаты исследований позволяют рекомендовать утилизировать отработанные глины путем вовлечения их в керамзитное производство.

Схема двухступенчатой установки адсорбционной очистки

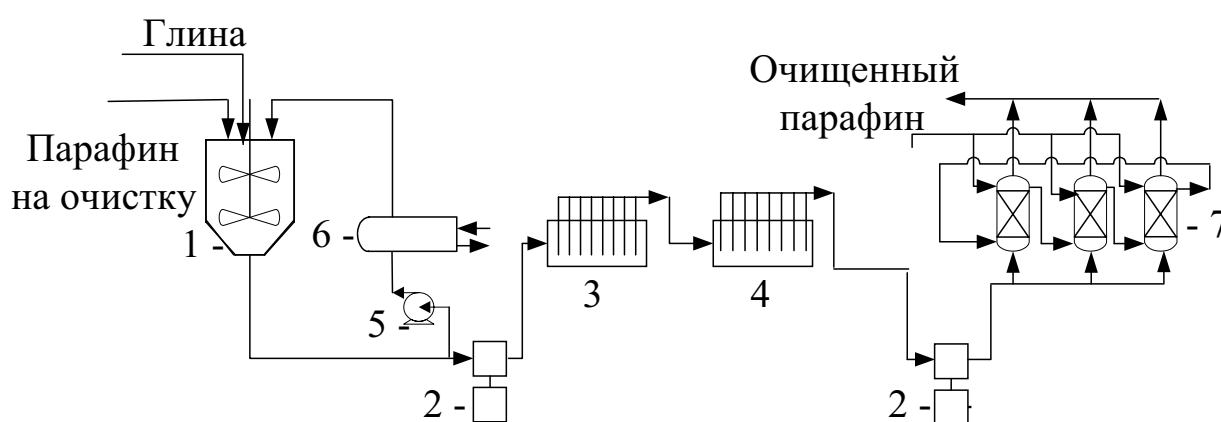


Рисунок 7

1- реактор-смеситель, 2- паровые насосы, 3- дисковые фильтры, 4- рамочные фильтры, 5- диспергатор, 6 – паровой нагреватель, 7 – реактора-перколяторы с гранулированным адсорбентом

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что исследуемые Куганакская и Сагыл-Узякская глины являются полиминеральными образованиями с основными минералами каолином и гидрослюдой и относятся к группе минералов с жесткой структурной решеткой.

2. Установлено, что исследуемые глины при очистке парафинового сырья (жидких и твердых парафинов) проявляют обесцвечивающую способность сравнимую с эффективными промышленными адсорбентами.

3. Установлено, что процесс сорбционной очистки жидких и твердых парафинов под воздействием температурных и механических воздействий отличается от сорбции из молекулярных растворов, что характеризует дисперсную природу парафинов в условиях их взаимодействия с твердыми сорбентами.

4. Установлены оптимальные условия очистки парафинового сырья Куганакской и Сагыл-Узякской глинами: количество адсорбента – 5 %; время установления адсорбционного равновесия 30-50 минут; температура 90 °С – для Куганакской глины и 105 °С – для Сагыл-Узякской глины.

5. Установлено, что ароматические и кислородсодержащие соединения не оказывают влияния на цвет твердых парафинов, определяющую роль в показателе цвета твердых парафинов играют азотсодержащие соединения (амидо- и аминогруппы).

6. На установке контактной очистки парафинов и масел 42/2 ОАО «НУНПЗ» испытаны и внедрены новые адсорбенты - Куганакская глина и ее смесь с катализаторной пылью с установки Г-43-107, обеспечивающие получение твердых парафинов технического назначения (марки Т и С), предназначенных для использования в качестве сырьевых материалов нефтехимической промышленности.

7. Разработан способ сорбционной очистки жидких парафинов нерудными ископаемыми РБ и синтетическими адсорбентами с получением сырья для производства линейных алкилбензолов.

8. Предложен способ утилизации отработанных глинистых сорбентов в производстве керамзита.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Ковтуненко С.В., Горбань О.В. (Архипова О.В.), Биктимирова Т.Г., Теляшев Э.Г., Ланин И.П. Исследования минерального сырья Республики Башкортостан в процессах сорбционной очистки//В сборнике трудов АО «НУНПЗ». – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1996. – Выпуск 2. – С. 101-107.

2. Теляшев И.Р., Горбань О.В. (Архипова О.В.) Очистка твердых парафинов природными минеральными сорбентами//Тезисы докладов 48 науч-

но-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Секция технологическая. – Уфа, 1997. - С. 111.

3. Везирова Н.Р., Горбань О.В. (Архипова О.В.) Адсорбционная очистка окисленных твердых парафинов//Там же. - С. 112.

4. Горбань О.В. (Архипова О.В.), Ларионов С.Л. Сорбционная очистка жидких парафинов//Там же. - С. 118.

5. Ларионов С.Л., Горбань О.В. (Архипова О.В.), Везилов Р.Р., Теляшев Э.Г., Калимуллин М.М. Адсорбционная очистка жидких парафинов от ароматических углеводородов// Нефтепереработка и нефтехимия. - 1997. - № 8. - С.40 - 41, 48.

6. Ларионов С.Л., Горбань О.В. (Архипова О.В.), Везилов Р.Р., Ковтуненко С.В., Теляшев Э.Г., Белова Т.В., Нигматуллин Р.Г. Повышение качества твердых парафинов с использованием природных минеральных сорбентов//Там же. - С. 56-59.

7. Везилов Р.Р., Горбань О.В.(Архипова О.В.), Ларионов С.Л., Биктимирова Т.Г., Кузьмина З.Ф., Теляшев И.Р. Исследование химического состава твердых парафинов//Там же. - С. 49-52.

8. Обухова С.А., Ларионов С.Л., Горбань О.В. (Архипова О.В.) Пути утилизации отработанных глинистых минералов процессов сорбционной очистки нефтеперерабатывающих предприятий.// Материалы научно-практической конференции «Проблемы защиты окружающей среды на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии». - Уфа. - 1997. - С. 171 - 174.

9. Везилов Р.Р., Ларионов С.Л., Горбань О.В. (Архипова О.В.) и др. Использование катализаторной пыли в качестве адсорбента для очистки нефтепродуктов//Нефтепереработка и нефтехимия. - 1998. - № 4. - С. 45-46.

10. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Везилов Р.Р. Процесс контактной очистки для получения высококачественных товарных нефтепродуктов//Нефтепереработка и нефтехимия. - 1998. - № 9. - С.78-81.

11. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Ковтуненко С.В. Адсорбционные технологии очистки парафинов и масел//Тезисы докладов научно-практической конференции «Проблемы научно-технического обеспечения нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса».- Уфа, 1999. - С.28-29.

12. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Теляшев И.Р. Роль сорбционных технологий в получении экологически чистых нефтехимических продуктов// Тезисы докладов международной конференции «Нефтепереработка и нефтехимия». – С.-Петербург, 1999. - С.29.

13. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Обухова С.А. Исследование закономерностей сорбционной очистки жидких парафинов//Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - № 1. - С.28-30.

14. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Нигматуллин Р.Г. Опыт промышленной реализации процесса контактной очистки твердых парафинов нерудными ископаемыми и отходами промышленных предприятий// Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа. – 2000. – С. 131-132.

15. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Обухова С.А. Влияние механоактивационной обработки на степень очистки жидких парафинов//Там же. С. 133-134.

16. Ларионов С.Л., Архипова О.В., Обухова С.А. Влияние механического воздействия на свойства нефтяных дисперсных систем//Материалы Второго Международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». – Уфа, 2000 - Т.2. - С. 47-50.

17. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Обухова С.А., Теляшев Э.Г. Пути оптимизации сорбционной очистки парафинов// Башкирский химический журнал – 2000.- Т. 7. - № 5. - С.57 – 59.

18. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Обухова С.А., Кузьмина З.Ф. Исследование закономерностей сорбции цветообразующих компонентов природными минеральными сорбентами//Сб. науч. трудов ИП НХП АН РБ-БашНИИНП. Вып. XXXIII – Уфа - 2001. - С.114-116.

19. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Обухова С.А. Исследование цветообразующих компонентов парафинов// Тезисы докладов Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Москва, 2001. – С. 125.

20. Ларионов С.Л., Архипова О.В. Влияние температуры на сорбционную очистку парафинов// Там же. - С. 131.

21. Архипова О.В., Ларионов С.Л., Нигматуллин И.Р. Комбинированная технология очистки парафинов// Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа. – 2001. – С. 168-171.

22. Larionov S.L., Arkhipova O.V., Nigmatullin V.R. Combination of mixing and displacement reactors in sorption treatment technologies// Abstracts of XV International Conference on Chemical Reactors – Chemreactor 15.- Helsinki. – 2001. – P. 296-297.

23. Архипова О.В., Обухова С.А., Ковтуненко С.В., Биктимирова Т.Г., Имашев У.Б. Исследование минералогического, химического состава и сорбционных свойств Куганакской и Сагыл-Узякской глин месторождений РБ// Башкирский химический журнал. - 2001 – Т. 8. - № 4. – С.36 - 38.

Соискатель

О.В. Архипова