

УДК 665.761.6; 544.723

DOI 10.52928/2070-1616-2024-50-2-123-128

КИНЕТИКА СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ДЕПАРАФИНИЗИРОВАННОГО ГИДРОКРЕКИНГОВОГО МАСЛА АКТИВНОЙ ГЛИНОЙ МЕТОДОМ ПЕРКОЛЯЦИИ

П.Ф. ГРИШИН

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0916-7507>

(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

Изучены кинетика адсорбции депарафинизированного гидрокрекингового масла по кривым изменения отношения значения оптической плотности депарафинизированного гидрокрекингового масла ко времени t (D_t) и равновесного значения (D_e), интенсивность потери сорбционной емкости активированной соляной кислотой гранулированной монтмориллонитовой глины или степень ее срабатывания во времени окислительно-адсорбционной очистки депарафинизированного гидрокрекингового масла. Процесс окислительно-адсорбционной очистки масла проводился методом перколяции в вертикальном цилиндрическом адсорбере при объемной скорости пропускания очищаемого масла через слой глины, равной $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Глубина очистки масла определялась по изменению оптической плотности очищенного масла при постоянной длине волны 400 нм . Предпринята попытка исследования кинетики только стадии окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингового масла, используя кинетическую модель псевдопервого порядка, и оценки энергии активации данной стадии в исследуемом диапазоне температур. Установлено, что энергия активации окислительно-адсорбционной стадии очистки гидрокрекингового масла составляет $9,15 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: адсорбционная очистка масла, активная глина, изменение свойств, кинетика адсорбции, энергия активации, перколяция, депарафинизированное гидрокрекинговое масло.

Введение. Адсорбция является важным явлением, лежащим в основе ряда процессов, имеющих большое экологическое и технологическое значение. Выявление закономерностей адсорбционного равновесия и кинетики процессов адсорбционной очистки – фундаментальный шаг к проектированию и эксплуатации адсорбционного оборудования [1].

Адсорбция может быть физической или химической (хемосорбция). Физическая адсорбция является результатом слабых электростатических сил притяжения малого радиуса действия, возникающих под действием сил Ван-дер-Ваальса, а хемосорбция включает образование химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

Кинетика адсорбции дает представление о скорости реакции и механизме сорбции, включающем массоперенос, диффузию, а в случае протекания хемосорбции реакцию на поверхности адсорбента во время адсорбции. Процесс перехода адсорбатов из растворов в адсорбент состоит из нескольких фаз, таких как: внешний массоперенос через пограничный слой или диффузионную пленку между жидкой фазой и внешней поверхностью адсорбента; диффузия, происходящая в частицах адсорбента, при которой раствор адсорбата проникает в поры адсорбента; образование физических или химических связей адсорбата на активных центрах в порах адсорбента.

Кинетика адсорбции является существенным фактором, определяющим эффективность сорбции. Скорость, с которой молекулы адсорбата переносятся из раствора на поверхность адсорбента и накапливаются там, определяют кинетику адсорбции и, следовательно, эффективность процесса адсорбции.

Изучение кинетики адсорбции в чистом виде – крайне сложная задача, т.к. наблюдаемое поглощение вещества на межфазной границе протекает в два этапа: диффузия вещества к поверхности и собственно адсорбция. При использовании пористых адсорбентов кинетику процесса определяют преимущественно диффузионные явления. Кроме того, адсорбция может протекать как в статическом, так и в динамическом режимах. К настоящему времени разработано более десятка кинетических моделей адсорбции [2; 3], например, модель псевдопервого порядка Лагергрена (1898), широко используемая для описания скорости адсорбции веществ из водных растворов [4], экспоненциальная модель Еловича (1962), которая описывает случаи гетерогенной хемосорбции на твердых поверхностях [5]. К современным моделям относятся фрактальная кинетическая модель Брауэрса–Сотолонго (2018) [6] и фрактально-подобная модель кинетической адсорбции Баундати (2019) [7].

Использование кинетических моделей при описании сорбционных процессов позволяет охарактеризовать механизм сорбции вещества поверхностью адсорбента и установить лимитирующую стадию адсорбции для последующего определения рациональных условий осуществления технологического процесса.

Однако депарафинизированное гидрокрекинговое масло является достаточно сложным объектом исследования в связи с особенностями его химического состава и склонностью к окислению [8; 9].

Одним из способов улучшения цвета депарафинизированного селективными растворителями гидрокрекингового масла и повышения его устойчивости к ультрафиолетовому излучению является адсорбционная очистка методом перколяции с использованием глины¹.

Недостаток данного способа очистки гидрокрекингового масла – относительно низкая степень повышения устойчивости продукта к окислению. Это связано с наличием в составе очищаемого масла компонентов с низкой поляризуемостью, т.е. слабо или вообще не взаимодействующих с активными центрами адсорбента, но обладающих высокой склонностью к окислению. При контакте с кислородом воздуха эти компоненты окисляются, что приводит к ухудшению цвета масла, увеличению его кислотного числа и образованию осадка.

В связи с этим был предложен и запатентован способ очистки гидрокрекингового масла, включающий в себя две стадии. На первой стадии проводится окислительно-адсорбционная очистка масла с применением активной глины, насыщенной кислородом путем продувки воздухом. На второй – продукт, полученный после первой стадии очистки, доочищают активной глиной, продутой инертным газом – азотом. В результате предлагаемой двухстадийной очистки гидрокрекингового масла удастся получить бесцветное базовое масло, отвечающее требованиям, предъявляемым к базовым маслам III группы по классификации Американского института нефти (API), с высокой устойчивостью к окислению – в 4,5 раза меньшей склонностью к образованию осадка в условиях ГОСТ 981-75², и низким кислотным числом (менее 0,1 мг КОН/г).

В ходе стадии окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингового масла на поверхности отработанной активной монтмориллонитовой глины наблюдается образование адсорбата угольно-черного цвета (рисунок 1, б), представляющего собой продукт окислительной конденсации наиболее неустойчивых к окислению компонентов масла, в частности, нафтено-ароматических соединений, полинафтеннов и их алкилпроизводных [9].

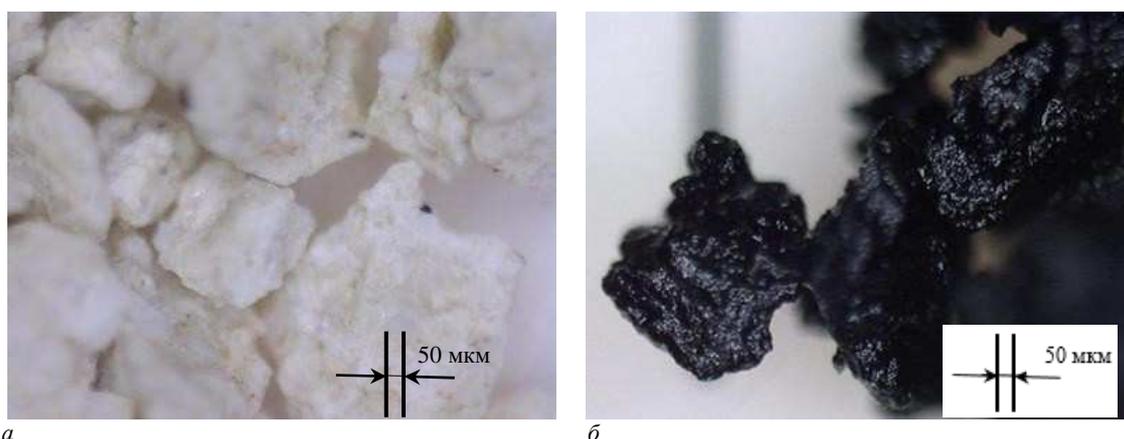


Рисунок 1. – Исходная активная глина (а) и отработанная глина после стадии окислительно-адсорбционной очистки (б)

В результате глина достаточно быстро теряет осветляющую способность по отношению к очищаемому маслу и требуется ее регенерация. При этом полностью регенерировать сольвентным способом отработанную глину даже с использованием бинарных растворителей невозможно. Эффективным является только окислительная регенерация отработанной глины путем выжигания адсорбата. В связи с этим стадию окислительно-адсорбционной очистки можно рассматривать одновременно как химический, так и адсорбционный процесс очистки гидрокрекингового базового масла. Следовательно, к основным факторам, влияющим на эффективность стадии окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингового масла, можно отнести температуру и энергию активации процесса.

Исследовательская часть. В качестве объектов исследования использованы:

- активированная соляной кислотой гранулированная монтмориллонитовая глина, прокаленная в муфельной печи при температуре (550 ± 10) °С в течение 2 ч. Гранулометрический состав глины (в % масс.): размер частиц менее 0,25 мм – 1,86; от 0,25 до 0,5 мм – 35,81; от 0,5 до 1,0 мм – 27,18; от 1,0 до 1,25 мм – 35,15;
- гидрокрекинговое депарафинизированное масло, полученное из остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей по технологии «Юнигрекинг», со следующими свойствами: индекс вязкости – 121 п.; кинематическая вязкость при 100 °С – 4,922 мм²/с; плотность при 20 °С – 840,0 кг/м³; температура застыва-

¹ Pat. US 3684684. United States of America. Production of oils stable to ultra-violet light. – 15.08.1972.

² ГОСТ 981-75 Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления (с Изменениями № 1, 2, 3, 4). – URL: https://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=97236

ния – минус 16 °С; кислотное число – 0,89 мг КОН/г; цвет по шкале ASTM D 1500 – 1,5. Групповой состав: содержание парафино-нафтеновых углеводородов – 98,04% масс.; ароматических углеводородов – 1,05% масс.; смол – 0,91% масс.

Процесс окислительно-адсорбционной очистки масла проводился методом перколяции в вертикальном цилиндрическом адсорбере при объемной скорости пропускания очищаемого масла через слой глины, равной 0,5 ч⁻¹. Высота слоя глины 20 см. Испытания проводились при температурах (45±0,1) °С, (65±0,1) °С и (85±0,1) °С. Нижний предел температуры связан с вязкостью очищаемого масла, верхний – с рекомендуемой температурой проведения процесса перколяционной очистки масла не выше 160 F (71,1 °С)³ и 100 °С [10].

Перед подачей масла при проведении первой стадии окислительно-адсорбционной очистки слой адсорбента продувался сухим воздухом в течение 10 мин. Перед проведением обычной перколяционной очистки и второй стадии окислительно-адсорбционной очистки адсорбент продувался азотом.

Затем через слой адсорбента пропускали масло и определяли глубину его очистки по изменению оптической плотности очищенного масла при постоянной длине волны 400 нм. При этом кинетика адсорбции оценивалась по кривым изменения отношения значения оптической плотности ко времени $t(D_e)$ масла и равновесного значения (D_e). Данное отношение также характеризует интенсивность потери сорбционной емкости глины или степень ее срабатывания во времени⁴.

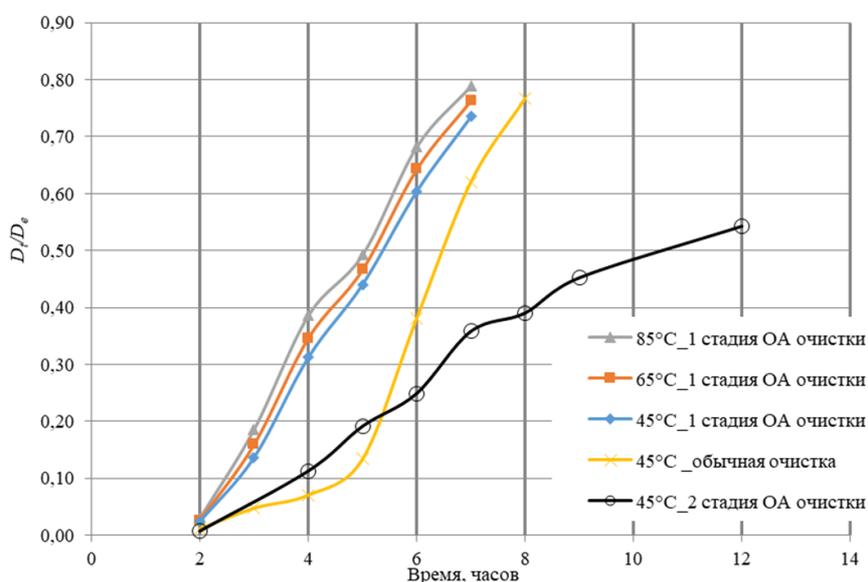


Рисунок 2. – Интенсивность потери сорбционных свойств глины в процессе обычной перколяционной очистки и на стадиях окислительно-адсорбционной (ОА) очистки гидрокрекингового масла

Из рисунка 2 видно, что при проведении обычной очистки масла первые 4 ч наблюдается эффективная очистка масла от компонентов, увеличивающих его оптическую плотность и ухудшающих цвет. Однако затем сорбционные свойства глины резко снижаются, ее осветляющая способность падает. При этом, хотя кислотное число масла снижается до 0,38 мг КОН/г и цвет масла по шкале ASTM D 1500 улучшается с 1,5 до 0,5 п., массовая доля осадка при окислении увеличивается на 0,007% масс.

При проведении первой стадии окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингового масла сорбционные свойства глины снижаются практически линейно. При повышении температуры интенсивность снижения осветляющей способности снижается. Это говорит о протекании реакций окисления наименее устойчивых компонентов масла кислородом воздуха и сорбции их на глине. В результате цвет масла по шкале ASTM D 1500 улучшается с 1,5 до 0,5 п., при этом увеличивается кислотное число масла до 1,55 мг КОН/г.

С целью улучшения цвета и снижения кислотного числа масла, полученного после первой стадии окислительно-адсорбционной очистки, проводится вторая стадия доочистки глиной, продутой азотом. При этом очищаемое масло становится бесцветным, кислотное число снижается до 0,1 мг КОН/г, а массовая доля осадка при окислении снижается по сравнению с маслом, очищенным по обычной технологии, в 7,5 раз и составляет 0,002% масс.

³ Pat. US 3684684. United States of America. Production of oils stable to ultra-violet light. – 15.08.1972.

⁴ Сахибов Н.Б. Физико-химические основы регенерации отработанных промышленных масел природными сорбентами: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Душанбе, 2012. – 111 л.

Таким образом, процесс окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингвого масла можно рассматривать как физико-химический процесс, сопровождающийся протеканием реакций окисления наименее химически стабильных компонентов очищаемого масла, адсорбции и, вероятно, хемосорбции продуктов окисления и смол, содержащихся в масле на поверхности глины. Существующие теории кинетики адсорбции не позволяют описать данный процесс. Не дает полного представления о характере адсорбции и энергия активации, хотя в большинстве случаев процесс хемосорбции активирован, т.е. имеет место преодоление некоторого энергетического барьера, а физическая адсорбция протекает практически без активации [11].

В связи с вышесказанным в настоящей работе предпринята попытка исследовать кинетику только стадии окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингвого масла, используя кинетическую модель псевдопервого порядка, и оценить энергию активации данной стадии в исследуемом диапазоне температур.

Предложенное Лагерреном уравнение может быть представлено в виде

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t), \tag{1}$$

где k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, мин⁻¹;

t – время, мин;

Q_e, Q_t – равновесная сорбционная емкость и сорбционная емкость ко времени t .

При интегрировании с граничными условиями от $t = 0$ до $t = t$ и $Q_t = 0$ до $Q_t = Q_e$

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}. \tag{2}$$

Используя вместо равновесной сорбционной емкости оптическую плотность исходного неочищенного масла $Q_e = D_0$, т.е. когда глина полностью теряет сорбционные свойства, а вместо сорбционной емкости Q_t оптическую плотность масла ко времени t , т.е. $Q_t = D_t$, получим уравнение

$$\log(D_0 - D_t) = \log(D_0) - \frac{k_1 t}{2.303}. \tag{3}$$

Зависимость константы скорости k_1 от температуры в координатах $\ln k_1 = f(1/T)$, где T – температура, К, имеет выраженный линейный характер (рисунок 3).

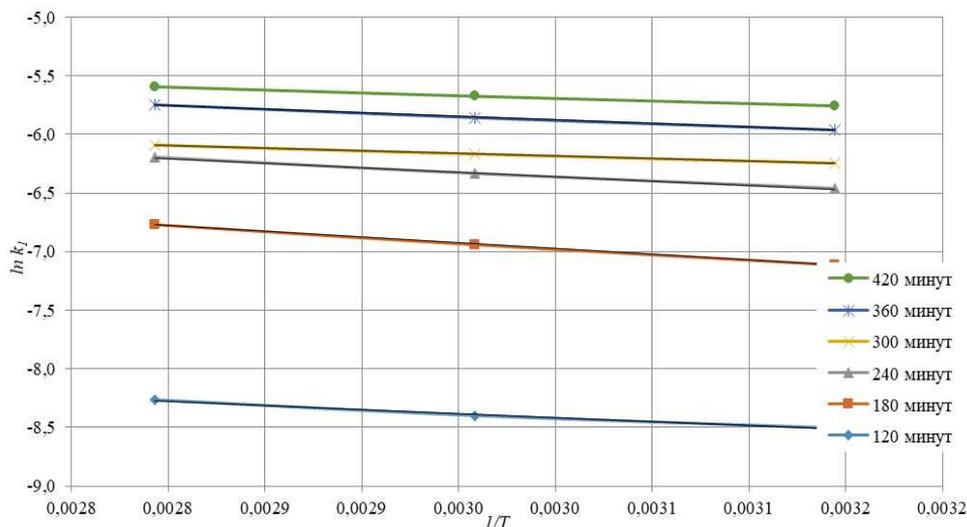


Рисунок 3. – График зависимости $\ln k_1 = f(1/T)$

Следовательно, применимо уравнение Аррениуса и может быть определена энергия активации окислительно-адсорбционной стадии очистки масла по уравнению [12]

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left(\frac{k_{1(T_1)}}{k_{1(T_2)}} \right), \tag{4}$$

где E_a – энергия активации, кДж/моль;
 R – газовая постоянная, кДж/(моль·К);
 T_1, T_2 – температура двух экспериментов, К;
 $k_{1(T_1)}, k_{1(T_2)}$ – константы скорости реакций, определенные по уравнению (3) при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Энергия активации окислительно-адсорбционной стадии очистки гидрокрекингового масла составляет 9,15 кДж/моль. Согласно [13] энергия активации химической адсорбции составляет от 40 до 400 кДж/моль. Значит, в ходе исследуемой стадии преобладает физическая адсорбция смол и продуктов окисления компонентов масла.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате окислительно-адсорбционной очистки гидрокрекингового масла происходит физико-химический процесс, сопровождающийся протеканием реакций окисления наименее химически стабильных компонентов очищаемого масла, адсорбции и, вероятно, хемосорбции продуктов окисления и смол, содержащихся в масле на поверхности глины. Существующие теории кинетики адсорбции не позволяют описать данный процесс. Не дает полного представления о характере адсорбции и энергия активации, хотя в большинстве случаев процесс хемосорбции активирован, т.е. имеет место преодоление некоторого энергетического барьера, а физическая адсорбция протекает практически без активации. Энергия активации окислительно-адсорбционной стадии очистки 9,15 кДж/моль, следовательно, в ходе исследуемой стадии преобладает физическая адсорбция смол и продуктов окисления компонентов масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Azizian S., Eris S. Adsorption isotherms and kinetics // *Interface Science and Technology. Adsorption: Fundamental Processes and Applications* / Mehrorang Ghaedi (Ed.). – UK, 2021. – Vol. 33, Ch. 6. – P. 445–509. DOI: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4
2. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review / M. Monday, Y. Azeh, John T. Mathew et al. // *Caliphate Journal of Science & Technology (CaJoST)*. – 2022. – № 1. – P. 20–26. DOI: <https://dx.doi.org/>
3. Tawfik A. Saleh. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification // *Interface Science and Technology. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*. UK, 2022. – Vol. 34, Ch. 3. – P. 65–97. DOI: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8
4. Ho Y.-S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // *Scientometrics*. – 2004. – № 1(59). – P. 171–177. DOI: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf
5. Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamide/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2014. – № 6(20). – P. 4233–4241. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.026
6. Brouers F., Al-Musawi T.J. Brouers-Sotolongo fractal kinetics versus fractional derivative kinetics: A new strategy to analyze the pollutants sorption kinetics in porous materials // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – Vol. 350. – P. 162–168. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.015
7. Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell / Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 276. – P. 15–26. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.121
8. Свойства и перспективные направления переработки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» / А.А. Ермак, С.В. Покровская, И.В. Бурая и др. // *Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки*. – 2015. – № 11. – С. 115–120.
9. Гришин П.Ф., Ермак А.А. Окислительная стабильность гидрокрекинговых базовых масел и способы ее повышения // *Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки*. – 2021. – № 3. – С. 80–85.
10. Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г. Технология переработки нефти. В 4 ч. – М.: Химия, 2014. – Ч. 3. Производство нефтяных смазочных материалов. – 328 с.
11. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
12. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

REFERENCES

1. Azizian, S. & Eris, S. (2021). Ch. 6. Adsorption isotherms and kinetics. In M. Ghaedi (Ed.). *Interface Science and Technology. Adsorption: Fundamental Processes and Applications*, (33), 445–509. DOI: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4
2. Musah, M., Azeh, Y., Mathew, John T., Umar, Musa T., Abdulhamid, Z. & Muhammad, Aishetu I. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science & Technology (CaJoST)*, (1), 20–26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3
3. Tawfik, A. Saleh. (2022). Ch. 3. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. In *Interface Science and Technology. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*, (34). 65–97. DOI: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8

4. Ho, Y.-S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 1(59), 171–177. DOI: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf
5. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on poly-amidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(20), 4233–4241. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.026
6. Brouers, F. & Al-Musawi-Tariq J. (2018). Brouers-Sotolongo fractal kinetics versus fractional derivative kinetics: A new strategy to analyze the pollutants sorption kinetics in porous materials. *Journal of Hazardous Materials*, (350), 162–168. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.015
7. Boundati, Y. El, Ziat, K., Naji, A. & Saidi, M. (2019). Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell. *Journal of Molecular Liquids*, (276), P. 15–26. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.121
8. Ermak, A.A., Pokrovskaya, S.V., Buraya, I.V., Syubareva, E.V. & Zavadskii, A.V. (2015). Svoistva i perspektivnye napravleniya pererabotki ostatochnogo produkta protsessa «Unicracking» [The Properties and Promising Areas of Processing Residual Product of the Process “Unicracking”]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied Science]*, (11), 115–120. (In Russ., abstr. in Engl.)
9. Grishin, P.F. & Ermak, A.A. (2021). Okislitel'naya stabil'nost' gidrokrekingovykh bazovykh masel i sposoby ee povysheniya [Oxidative Stability of Hydrocracking Base Oils and Ways to Improve it]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied Science]*, (3), 80–85. (In Russ., abstr. in Engl.)
10. Kapustin, V.M., Tonkonogov, B.P. & Fuks, I.G. (2014). Ch. 3. Pro-izvodstvo neftyanykh smazochnykh materialov. In *Tekhnologiya pererabotki nefii*. V 4 ch. Moscow: Khimiya. (In Russ.)
11. Ioffe, I.I. & Pis'men, L.M. (1972). *Inzhenernaya khimiya geterogennogo kataliza*. Leningrad: Khimiya. (In Russ.)
12. Khmel'nitskii, R.A. (1988). *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya*. Moscow: Vysshaya Shkola. (In Russ.)
13. Frolov, Yu.G. (1988). *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)

Поступила 01.07.2024

KINETICS OF THE STAGE OF OXIDATION-ADSORPTION PURIFICATION OF DEWAXED HYDROCRACKING OIL WITH ACTIVE CLAY BY PERCOLATION

P. HRYSHYN

(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

The kinetics of adsorption of dewaxed hydrocreating oil was studied using curves of change in the ratio of the optical density of dewaxed hydrocreating oil to the time t (Dt) and the equilibrium value (De), the intensity of loss of sorption capacity of granular montmorillonite clay activated by hydrochloric acid or the degree of its activation during oxidative adsorption purification of dewaxed hydrocreating oil. The process of oxidative-adsorption oil purification was carried out by percolation in a vertical cylindrical adsorber at a volumetric flow rate of the purified oil through a clay layer equal to 0.5 h⁻¹. The depth of oil purification was determined by a change in the optical density of the purified oil at a constant wavelength of 400 nm. An attempt has been made to study the kinetics of only the stage of oxidation-adsorption purification of hydrocracking oil using a kinetic model of the pseudo-first order and to estimate the activation energy of this stage in the studied temperature range. It was found that the activation energy of the oxidation-adsorption stage of hydrocracking oil purification is 9.15 kJ/mol.

Keywords: adsorption purification of oil, active clay, change of properties, kinetics of adsorption, activation energy, percolation, dewaxed hydrocracking oil.