

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665. 662. 3. + 66. 061. 5: 669. 28

М. З. Зарифьянова, Р. Р. Валиуллина, С. Д. Вафина,
И. В. Аристов, А. В. Константинова, Х. Э. Харлампиди

ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ ИЗ ОКСИДАТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ключевые слова: дизельная фракция, сульфиды, сульфоксиды, экстрагент, ступенчато-непрерывная экстракция, метиловый эфир пропиленгликоля, промывной растворитель.

В качестве экстрагента сульфоксидов исследовались водные растворы метилового эфира пропиленгликоля с содержанием воды 40-50 % об. (42-52 % мас.). Степень извлечения сульфоксидов составила 89,2-93,17 %, содержание сульфоксидной серы в концентрате 8,1-9,0 % мас., что свидетельствует о высокой экстракционной способности метилового эфира пропиленгликоля.

Key words: diesel oil cut, sulfides, sulfoxides, extraction agent, stepped continuous extraction, propylen glycol methyl ether, washing solvent.

Aqueous solutions of propylen glycol methyl ether containing 40-50 % vol. (42-52 % wt.) of water were investigated as extraction agent of sulfoxides. Extent of extraction of sulfoxide makes 89,2-93,17 %, the content of sulfoxide sulfur in concentrate is 8,1-9,0 % wt., indicating a high extraction capacity of propylene glycol methyl ether.

В настоящее время все больше вовлекаются в переработку высокосернистые нефти с содержанием общей серы ($S_{\text{общ.}}$) от 3 до 5 % мас. Сераорганические соединения, содержащиеся в нефтях, являются нежелательными компонентами нефтепродуктов. В процессах нефтепереработки они превращаются в сероводород и углеводороды, а в большинстве случаев сжигаются как составная часть топлив и загрязняют атмосферу. Сераорганические соединения среднестиллятных фракций представлены в основном сульфидами, служащими сырьем для получения концентратов нефтяных сульфоксидов (НСО). Нефтяные сульфоксиды могут найти широкое применение во многих областях экономики: в гидрометаллургии при обогащении и экстракции многих редких и благородных металлов, для решения экологических проблем, лечения сельскохозяйственных животных, повышения урожайности сельскохозяйственных культур [1].

Технология получения НСО состоит из двух основных стадий: стадии окисления сульфидов дизельных фракций в присутствии селективного катализатора (ледяной уксусной кислоты [2, 3], пероксокомплексов молибдена [4]) и стадии экстракционного извлечения НСО избирательным растворителем. Высокой избирательностью по отношению к сульфоксидам обладают протонодонорные растворители, образующие с молекулами сульфоксидов водородные связи [5]. Подбор эффективного экстрагента сульфоксидов определяет экономическую рентабельность всего процесса.

Известен способ выделения сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций экстракцией обводненным ацетоном или метанолом с содержанием воды 20-50 % мас. при 20-70 °С, при массовом соотношении экстрагента к сырью равном 3: 1-10: 1, с числом теоретических ступеней экстракции 5-10 [6]. При восьмиступенчатой противоточной экстракции сульфоксидов водными растворами ацетона или метанола с применением промывного растворителя изооктана, получены

концентраты сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы (S_{SO}) 9,0-9,9 % мас., степень извлечения сульфоксидов ($S_{\text{изв.}}$) составила 71,0-93,5 %. Недостатками данного способа являются использование взрыво- и пожароопасного ацетона и высокотоксичного метанола. Так же известен способ выделения сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций экстракцией метиловым эфиром этиленгликоля, содержащим 5-20 % мас. воды, при массовом соотношении экстрагента и сырья (2-4,5): 1 и температуре 30-45 °С [7]. При восьмиступенчатой противоточной экстракции сульфоксидов водными растворами метилового эфира этиленгликоля с применением промывного растворителя н-гептана были получены концентраты сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы 7,9-8,2 % мас., степень извлечения сульфоксидов составила 89,0-90,0 %.

В последнее время во всем мире метиловые и этиловые эфиры этиленгликолей, применяемые в основном в лакокрасочной промышленности и в композициях моторных топлив различного назначения, заменяются нетоксичными алкиловыми эфирами пропиленгликолей, наиболее перспективным из которых является метиловый эфир пропиленгликоля (МЭПГ). Метиловый эфир пропиленгликоля получают на ОАО «Нижнекамскнефтехим» реакцией этерификации оксида пропилена метанолом с последующей ректификацией реакционной массы.

Физико-химические свойства метилового эфира пропиленгликоля представлены ниже:

- структурная формула $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_3$;
- температура кипения 122-123 °С;
- плотность $\rho_4^{20} = 0,922 \text{ г/см}^3$;
- кинематическая вязкость $\nu_{20} = 8 \text{ сСт}$;
- температура вспышки в открытом тигле 32 °С;
- температура вспышки в закрытом тигле 37 °С.

МЭПГ может быть использован в качестве эффективного экстрагента сульфоксидов из оксида-

тов дизельных фракций [8]. В качестве сырья использовался оксидат дизельной фракции 240-360 °С с содержанием 0,57 % мас. сульфоксидной серы, 1,42 % мас. общей серы, плотностью $\rho_4^{20} = 0,864 \text{ г/см}^3$. В качестве экстрагента использовались водные растворы МЭПГ с содержанием воды 40-50 % об. (42-52 % мас.).

МЭПГ регенерируется вакуумной отгонкой из-за низкой термической стабильности сульфоксидов, которые разлагаются при температуре 110 °С. Предотвратить термическое разложение сульфоксидов в технологии их получения можно за счет наличия в системе избытка воды и использования растворителя, образующего с водой азеотроп. Содержание воды в азеотропе должно быть меньше содержания ее в экстрактом растворе. МЭПГ образует гомогенный водный азеотроп с температурой кипения 97,2-98 °С, содержащий 35 % мас. воды, т.е. в процессе регенерации экстрагента образуются более концентрированные водные растворы МЭПГ по сравнению с теми растворами, которые вводятся в систему самого процесса экстрагирования.

Температура несущественно влияет на результаты процесса, однако она оказывает влияние на время расслаивания сосуществующих фаз. С повышением температуры время расслаивания снижается, и при температуре 50 °С оно составляет 5 мин, что позволяет осуществлять данный процесс в непрерывном режиме.

В термостатированных воронках при температуре 40-60 °С и массовом соотношении экстрагента и сырья (5,6-5,8) осуществлялась противоточная ступенчато-непрерывная экстракция по схеме Крейга [9], представленная на рисунке. Число ступеней экстракции шесть (четыре ступени экстракционные, две промывные). В зону вывода экстракционного раствора подавался промывной растворитель гептан, при массовом соотношении к сырью 0,35: 1,0.

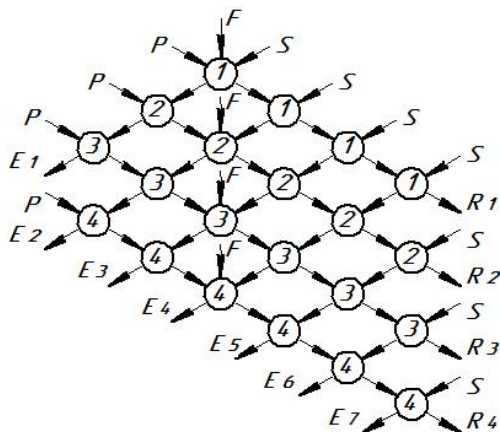


Рис. 1 – Схема шестиступенчатой противоточно-непрерывной экстракции сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций: *F* – сырье; *S* – основного растворителя; *P* – промывной растворитель; *R*₁, *R*₂, *R*₃ – рафинатный раствор; *E*₁, *E*₂, *E*₃ – экстракционный раствор

Содержание сульфоксидной серы в оксидате и концентрате сульфоксидов определялось потенциометрическим титрованием [10]. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия проведения экстракции сульфоксидов из оксидата водными растворами метилового эфира пропиленгликоля

Состав экстрагента	Массовое соотношение экстрагента и сырья	t °С	Концентрат сульфоксидов			
			S _{общ.} , % мас.	S _{SO} , % мас.	S _{изв.} , %	Выход на сырье
МЭПГ + 40 % об. воды	5,6:1	50	9,34	8,1	93,17	6,56
МЭПГ + 50 % об. воды	5,7:1	40	9,5	8,32	89,2	6,11
МЭПГ + 50 % об. воды	5,7:1	50	10,1	9,0	92,0	5,83
МЭПГ + 50 % об. воды	5,8:1	60	9,74	8,52	90,57	6,06

В результате выполненных исследований можно сделать вывод, что метиловый эфир пропиленгликоля является эффективным экстрагентом нефтяных сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций, содержание сульфоксидной серы в экстракте составляет 8,1-9,0 % мас., степень извлечения сульфоксидов равна 89,2-93,17 %. Полученный концентрат сульфоксидов по качеству соответствует всем требованиям ТУ 3840221-91 «Нефтяные сульфоксиды для гидрометаллургии».

Литература

1. И.С. Файзрахманов, А.Х. Шарипов *Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии*. Уфа, 2000. 88 с.;
2. Р.Р. Саматов. Дисс. канд. хим. наук, Ин-т нефтехимии и катализа РАН, Уфа, 2007, 137 с.;
3. М.З. Зарифьянова, С.Д. Вафина, Р.Р. Валиуллина, И.В. Аристов, А.В. Константинова, Х.Э. Харлампиди *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 9, 196-198 (2012);
4. М.З. Зарифьянова, С.Д. Вафина, В.А. Петров, Р.Р. Валиева, Х.Э. Харлампиди, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 9, 224-225 (2011);
5. В.Г. Козин, Л.Э. Комлева, И.Н. Дияров, *Нефтехимия*, **29**, 1, 19-24 (1989);
6. Авт. свид. СССР 577.783 (1991);
7. Авт. свид. СССР 1.028.021 (1995);
8. Патент РФ 2.144.916 (2000);
9. Р.Трейбал *Жидкостная экстракция*. Химия, Москва, 1966. 724 с.;
10. D.C. Wimer, *Anal. Chem.*, **30**, 12, 2060, (1958).