

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.53:66.094.52

М. З. Зарифьянова, С. Д. Вафина, С. Н. Тунцева,
Р. Р. Валиуллина

ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ ИЗ ОКСИДАТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

Ключевые слова: сульфиды, сульфоксиды, окисление, экстракция, экстрагент, азеотроп, изопропиловый спирт.

Исследован процесс снижения содержания серы в прямогонной дизельной фракции 225-350 °С высокосернистой нефти окислением сульфидов и экстракцией сульфоксидов водными растворами изопропилового спирта.

Key words: sulfides, sulfoxides, oxidation, extraction, extraction agent, azeotropic solution, isopropyl alcohol.

The process of reducing the sulfur content on straight-run diesel fraction 225-350 °C of sour crude oil with oxidation of sulphides and extraction of sulfoxides by aqueous solutions of isopropyl alcohol is studied.

Альтернативным способом снижения содержания серы в дизельных фракциях высокосернистых нефтей является окисление сульфидов дизельных фракций и выделение из оксидата нефтяных сульфоксидов избирательным растворителем. Нефтяные сульфоксиды могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности.

Окисление сульфидов дизельных фракций осуществляется пероксидом водорода в присутствии селективного катализатора, например, ледяной уксусной кислоты или пероксокомплексов молибдена [1-3]. При экстракционном извлечении сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций необходимо подобрать эффективный экстрагент, узел экстракции определяет экономическую эффективность всего процесса получения нефтяных сульфоксидов.

Авторами [4] предложен способ выделения сульфоксидов из смеси с углеводородами путем экстракции с использованием в качестве экстрагента обводненного ацетона или метанола с содержанием воды 20-50 % мас., или безводного моноэтаноламина при 20-70 °С, при массовом соотношении экстрагента к сырью равном 3: 1-10: 1, число теоретических ступеней экстракции 5-10. При восьмиступенчатой противоточной экстракции сульфоксидов из смеси с углеводородами водными растворами экстрагентов с применением промывного растворителя изооктана, получены концентраты сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы 9,0-9,9 % мас., степень извлечения сульфоксидов составила 71,0-93,5 %. Использование восьми ступеней экстракции, невысокий выход целевого продукта, а также использование высокотоксичного метанола являются недостатками данного способа.

В качестве экстрагента сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций изучен метилцеллозоль, содержащий 5-20 % мас. воды, при массовом соотношении экстрагента и сырья (2-4,5): 1 и температуре 30-45 °С [5]. При восьмиступенчатой противоточной экстракции сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций водными растворами метилцеллозоля с применением промывного растворителя н-гептана,

получены концентраты сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы 7,9-8,2 % мас., степень извлечения сульфоксидов составила 89,0-90,9 %. Однако из-за термической нестабильности нефтяных сульфоксидов требуется вакуумная отгонка данного экстрагента.

Высокую эффективность при выделении сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций показали алкиловые эфиры пропиленгликоля с содержанием воды 40-60 % об. [6]. Выделение проводили при массовом соотношении экстрагента и сырья, равном (5,5-6): 1, и температуре 40-60 °С. Степень извлечения сульфоксидов при шестиступенчатой противоточной экстракции с использованием промывного растворителя н-гептана составила 89,2-93,17 %, содержание сульфоксидной серы 7,02-9,0 % мас. Регенерация экстрагента требует применения вакуумной отгонки, что усложняет и удорожает процесс выделения сульфоксидов.

Наибольшей избирательностью при экстракционном извлечении сульфоксидов из оксидатов среднестиллятных фракций нефтей обладают протонодонорные растворители, однако предпочтение следует отдать низшим алифатическим спиртам C₁-C₃ [7]. Из-за высокой токсичности метилового спирта наиболее технологичным экстрагентом сульфоксидов являются н-пропиловый и изопропиловый спирты (ИПС). Доказано, что водные растворы ИПС с содержанием 30-50 % об. воды обладают устойчивой во времени надмолекулярной структурой, размеры которой зависят от содержания воды в растворе [8]. Молекулы сульфоксидов располагаются в имеющихся полостях надмолекулярной структуры ИПС, чем выше содержание воды в ИПС, тем меньше размеры полостей, тем меньше молекулярная масса выделенных сульфоксидов.

Нефтяные сульфоксиды являются термически нестабильными соединениями и разлагаются при температуре 110 °С. Предотвратить термическое разложение сульфоксидов можно за счет наличия в системе избытка воды и использования растворителя, образующего с водой азеотроп. Содержание воды в азеотропе должно быть меньше ее содержания в экстрактом растворе.

Температура кипения н-пропилового спирта (97,2°С) выше температуры кипения ИПС (82,4°С),

водный азеотроп н-пропилового спирта содержит 28,3 % мас. воды с температурой кипения 87,7°C, тогда как водный азеотроп ИПС, содержит 12,3 % мас. воды с температурой кипения 80,2°C, что немаловажно при регенерации экстрагентов и подтверждает целесообразность использования ИПС. При атмосферной отгонке ИПС из экстракционного раствора кубовый продукт представляет собой эмульсию сульфоксидов в воде, которая разделяется отстаиванием на сульфоксиды и воду. Температура в кубе отгонной колонны близка к температуре кипения воды, использование принципа «водяного термостата» позволит предотвратить термическое разложение сульфоксидов [9]. При использовании ИПС предъявляются высокие требования к системе регенерации и получения чистого экстрагента, соответствующего его исходному составу.

В нашей работе задача по снижению затрат на регенерацию растворителя решается использованием в качестве экстрагента сульфоксидов водных растворов ИПС с содержанием воды от 30 до 50 % об. (36,55-59,77 % мас.) и углеводов от 0,05 до 0,1 % мас. при массовом соотношении сырья: экстрагент от 1:1 до 1:7, и температуре от 30 до 70 °C [10]. Предварительное насыщение экстрагента углеводородами позволяет повысить содержание сульфоксидной серы в концентрате при одноступенчатой экстракции до 9,55 % мас., степень извлечения сульфоксидов до 87,20 %, при многоступенчатой экстракции содержание сульфоксидной серы до 10,17 % мас., степень извлечения до 98,16 %.

Углеводороды, входящие в состав экстрагента, представляют собой смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов дизельных фракций, имеющих температуру кипения не выше 350 °C. Повышение содержания углеводородов выше указанных величин приводит к снижению содержания сульфоксидной серы. Количественный состав водных растворов ИПС и его азеотропов анализировался методом газожидкостной хроматографии.

Для определения оптимальных условий экстракционного извлечения нефтяных сульфоксидов водными растворами ИПС из сульфоксидных оксидатов использовались модельные растворы, полученные растворением ИПС в воде, и рецикловый азеотроп ИПС (с добавлением воды до 40 % об. воды).

В качестве сырья для получения сульфоксидного оксидата использовалась прямогонная дизельная фракция 225-350 °C Зюжеевского нефтебитумного завода с содержанием общей серы 2,75 % мас., сульфидной серы 1,14 % мас., окисленная пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты [1]. Содержание сульфоксидной серы в оксидате составило 0,9 % мас., степень окисления сульфидов равна 78,95 %. Показатели экстракционного извлечения нефтяных сульфоксидов из оксидата растворами ИПС представлены в табл. 1.

По результатам выполненных исследований установлено, что по экстракционной способности азеотроп ИПС не уступает модельному свежеприготовленному раствору ИПС, после 25 циклов «экстракция-отгонка экстрагента» экстракционная способность азеотропа ИПС не изменялась.

При температуре 50 °C осуществили шестиступенчатую непрерывно-противоточную экстракцию сульфоксидов из оксидата рецикловым раствором ИПС, содержащего 40 % об. воды и 0,07 % мас. углеводов, при массовом соотношении экстрагента к оксидату 5,15, с использованием промывного растворителя н-гептана при массовом соотношении к оксидату 0,3. Содержание сульфоксидной серы в концентрате сульфоксидов составило 9,96 % мас., что соответствует по качеству требованиям ТУ 3840221-91 «Нефтяные сульфоксиды для гидрометаллургии», степень извлечения сульфоксидов – 97,73 %.

Таблица 1 – Одноступенчатое экстракционное извлечение нефтяных сульфоксидов растворами изопропилового спирта и его азеотропов при t = 50 °C

Показатель	Экстрагент (40 % об. воды)	Объемное соотношение оксидат : экстрагент				
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
Содержание сульфоксидной серы, % мас.	ИПС	9,50	8,59	7,87	7,02	6,32
	ИПС азеотроп	9,55	8,63	7,97	7,38	6,44
Степень извлечения сульфоксидов, %	ИПС	40,53	59,40	75,21	80,80	85,00
	ИПС азеотроп	40,67	63,70	76,70	83,40	87,20
Выход концентрата сульфоксидов, %	ИПС	4,37	8,10	9,93	11,61	12,70
	ИПС азеотроп	4,33	7,73	9,75	11,53	12,65

Полученные результаты выполненных исследований положены в основу разработки промышленной технологии получения нефтяных сульфоксидов. Данная технология применима для предварительного обессеривания дизельных фракций высокосернистых нефтей до стадии их окончательной гидроочистки.

Литература

1. 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);
2. 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);
3. Р.Р. Саматов. Дисс. канд. хим. наук, Ин-т нефтехимии и катализа РАН, Уфа, 2007, 137 с.;
4. Авт. свид. СССР 577.783 (1991);
5. Авт. свид. СССР 1.028.021 (1995);
6. Пат. РФ 2.144.916 (2000);
7. В.Г. Козин, Л.Э. Комлева, И.Н. Дияров *Нефтехимия*, **29**, 1, 19-24 (1989);
8. В.Г. Козин, Р.Г. Салахутдинов, М.З. Зарифьянова, М.Ш. Ягфаров *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, **33**, 2, 38-40 (1990);
9. М.З. Зарифьянова. Автореф. дисс. канд. тех. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 1994. 16 с.
10. Пат. РФ 2.446.203 (2012).