

В настоящее время все больше вовлекаются в переработку высокосернистые нефти с содержанием общей серы (СОБЩ.) 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 (SSO) 9,0-9,9 % мас., степень извлечения сульфоксидов (СИЗВ.) 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 «Нижекамскнефтехим» реакцией этерификации оксида пропилена метанолом с последующей ректификацией реакционной массы. Физико-химические свойства метилового эфира пропиленгликоля представлены ниже: – структурная формула $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{(OH)-CH}_3$; – температура кипения 122-123 °С; – плотность $\rho_{420} = 0,922 \text{ г/см}^3$; – 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 оксидатов 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 $\rho_{420} = 0,864 \text{ г/см}^3$. 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 экстрактном 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 экстрактного 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 – основной растворитель; P – промывной растворитель; R1, R2, R3 – рафинатный раствор; E1, E2, E3 – экстрактный 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 °C Концентрат сульфоксидов Собщ., % мас. SSO, % мас. СИЗВ., % Выход на сы-рье 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».