

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 метилцеллозольв, 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 метилцеллозольва 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 экстрактном 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°С, тогда как водный азеотроп ИПС, содержит 12,3 % мас. воды с температурой кипения 80,2°С, что немаловажно при регенерации экстрагентов и подтверждает целесообразность использования ИПС. При атмосферной отгонке ИПС из экстрактного раствора кубовый продукт представляет собой эмульсию сульфоксидов в воде, которая разделяется отстаем на сульфоксиды и воду. Температура в кубе отгонной колонны близка 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 сырье: экстрагент от 1: 1 до 1: 7, и температуре от 30 до 70 °С [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 °С. Повышение содержания углеводородов выше указанных величин приводит к снижению содержания сульфоксидной серы. Количественный состав водных растворов ИПС и его азеотропов анализировался методом газо-жидкостной

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 °С Зюзеевского 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 °С осуществили шестиступенчатую непрерывно-противоточную экстракцию сульфоксидов из оксидата рецикловым раствором ИПС, содержащего 40 % об. воды и 0,07 % мас. углеводородов, 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 °С

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.