

**ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ
НА КАЧЕСТВО РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОМ**

Мухаметова Р.Р., Нигматуллин В.Р.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Промышленное производство базовых масел осуществляется переработкой масляных дистиллятов и деасфальтизатов с применением процессов селективной очистки и депарафинизации.

При очистке избирательными растворителями улучшаются многие эксплуатационные свойства товарных масел и в первую очередь вязкостно-температурная характеристика, стабильность против окисления, склонность к лако- и нагарообразованию.

Традиционный процесс селективной очистки избирательными растворителями позволяет очистить масляные фракции от нежелательных ароматических, смолистых и сернистых соединений и получить рафинат с желаемым качеством [1]. Однако данный способ эффективен при очистке масляных фракций, полученных из малосернистых нефтей.

Если исследовать групповой состав сернистых соединений, присутствующих в дистиллятах (деасфальтизате) и рафинатах, можно установить, что при селективной очистке масляных фракций избирательными растворителями в основном удаляются смолы и тиофены. В рафинате в основном остаются сульфиды и тиофены. По литературным данным, влияние сульфидов и тиофенов на эксплуатационные свойства топлив и масел сильно различаются. Сульфиды в минимальных количествах (0,01-0,03%) играют роль антиокислителей, однако одновременное присутствие в маслах полициклических ароматических углеводородов и сернистых соединений, в молекулах которых углеводородный радикал выражен ароматическими кольцами, взаимно снижает их эффективность как ингибиторов окисления, это объясняется образованием ассоциатов, не обладающих ингибирующей способностью. В больших количествах сульфиды являются одной из причин ухудшения термохимической стабильности

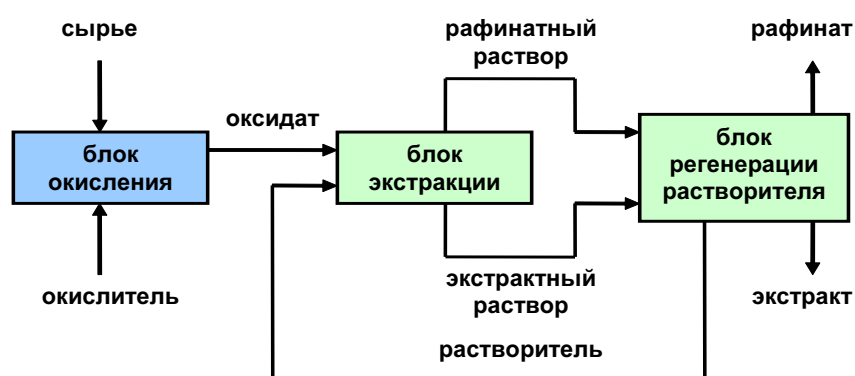
(образования твердой фазы при повышенной температуре) и усиления коррозионной активности [2].

Малая эффективность процесса селективной очистки обусловлена близкой полярностью сернистых соединений и углеводородов в смеси, с которыми они находятся [3].

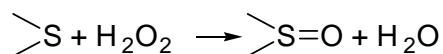
Поскольку доля сернистых нефтей в переработке растет, возникают трудности в получении масел с низким содержанием серы, в особенности, если отсутствует процесс гидроочистки.

Предлагается способ по очистке масляных дистиллятов, полученных из сернистых и высокосернистых нефтей. Сущность метода заключается в окислении сераорганических соединений в сульфоксиды, которые затем отделяются от углеводородов избирательным растворителем вместе с нежелательными компонентами.

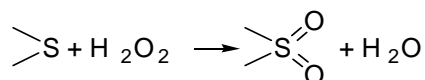
Внедрение процесса в промышленности сводится в дополнении установки селективной очистки блоком окисления.



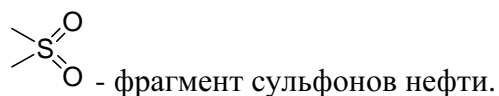
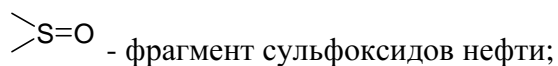
На первой стадии сульфиды, содержащиеся в масляных фракциях, окисляются пероксидом водорода до сульфоксидов:



В продукте окисления содержится небольшое количество сульфонов – продуктов дальнейшего окисления сульфоксидов (0,1-0,3% масс.)



где >S – фрагмент сульфидов нефти;



на второй – образующиеся сульфоксиды извлекаются из оксидата экстракцией избирательным растворителем [4].

Окисление сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье, в их оксиды (сульфоксиды, сульфоны и т.д.) резко меняет полярность этих соединений. Это обстоятельство позволяет отделить сульфиды в виде сульфоксидов и сульфонов совместно с другими нежелательными компонентами от углеводородной части сырья. Полученный оксидат содержит более полярные сераорганические соединения, преимущественно переходящие в экстрактивную фазу при селективной очистке избирательным растворителем. При этом содержание общей серы в рафинате существенно снижается.

Повышение глубины превращения сульфидов в сульфоксиды и увеличение скорости процесса окисления масляного сырья пероксидом водорода происходит в присутствии катализатора. В качестве катализаторов предлагается использовать органические кислоты. Кислоты способствуют поляризации о-о связи пероксида водорода и ускоряют протекание реакции как по гетеро-, так и по гомолитическому направлению вследствие понижения энергии активации переходного состояния. Конверсия сульфидов в сульфоксиды в присутствии уксусной кислоты составляет 74%.

Результаты предлагаемого способа можно продемонстрировать на примере получения трансформаторного масла Т-1500У (таблица 1) и турбинного масла ТП-22Б (таблица 2).

Масло Т-1500У вырабатывают из сернистых парафинистых нефтей с использованием процессов селективной очистки и гидрирования, поскольку одной селективной очисткой невозможно добиться требуемой глубины очистки по содержанию серы. Наиболее важное свойство трансформаторных масел – стабильность против окисления.

Окисление проводят по следующей методике: 100 г маловязкого масляного дистиллята, содержащего 1,38% (масс.) общей серы, загружают. Затем добавляют

при перемешивании по каплям 3 г 30%-ного водного раствора пероксида водорода и 2 г ледяной уксусной кислоты (катализатор). После введения всего количества окислителя и катализатора при перемешивании выдерживают реакционную массу при 100 °С в течение 50 минут. По завершении реакции содержимое колбы охлаждают до температуры 60 °С, отстаивают в течении 40 минут и отделяют органический слой от водного в делительной воронке. Содержание сульфоксидной серы в оксидате 0,22% (масс.), сульфонов 12% (масс.) [4].

Экстракцию проводят по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера в трех экстракторах с температурой для сырья без предокисления 52 °С, 57 °С, 62 °С и для сырья с предокислением 54 °С, 59 °С, 64 °С, растворителем служит N-метилпирролидон [4]. Трехступенчатая противоточная схема Нэша и Хантера моделирует работу промышленной экстракционной колонны очистки масел избирательным растворителем, т.е. осуществляют многократный контакт между экстрактной и рафинатной фазами [5].

Таблица 1

Показатели	Сырье – дистилят	без окисления	с предокислением		
		1	1	2	3
Кратность сырья к растворителю	-	1:4	1:4	1:3	1:2
Выход рафината, % масс.	-	36,78	31,5	34,52	39,02
Показатель преломления при 50 °С	1,4841	1,4495	1,4480	1,4500	1,4545
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	6,85	6,11	6,01	6,37	6,10
Содержание общей серы, % масс.	1,38	0,40	0,12	0,124	0,23

Содержание общей серы по ТУ 38.401-58-107-97 для масла трансформаторного Т-1500У не должно превышать 0,3%. Рафинат, очищенный традиционным методом (без предокисления, разбавление 1:4), не отвечает требованию стандарта по содержанию общей серы (0,4%). Для достижения уровня серы, удовлетворяющего требованиям ТУ, необходимо увеличивать кратность разбавления.

При очистке окисленного масляного дистилята, во всех вариантах наблюдается значительное снижение серы. По третьему варианту удалось

увеличить выход рафината на 2 %, снизить содержание общей серы до 0,23 % (масс.) и сократить кратность разбавления в 2 раза. Показатели качества практически не меняются. Рафинат соответствует всем требованиям ТУ 38.401-58-107-97.

Турбинное масло вырабатывают с применением селективной очистки.

Окисление проводили аналогично окислению маловязкого дистиллята.

Содержание общей серы по ТУ 38.401-58-48-92 для масла турбинного ТП-22Б не должно превышать 0,4%. Экстракцию провели по трехступенчатой схеме Нэша в экстракторе с температурой для сырья без предокисления 57 °С, 62 °С, 67 °С и для сырья с предокислением 59 °С, 64 °С, 69°С.

Таблица 2

Показатели качества	Сырье – дистиллят	Без окисления	С предокислением	
			1:4	1:3
Кратность сырья к растворителю	-	1:4	1:4	1:3
Выход рафината, % масс.	-	38,42	33,29	40,21
Показатель преломления при 50 °С	1,5003	1,4649	1,4610	1,4656
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	30,5	18,84	17,60	18,92
Содержание общей серы, % масс.	1,82	0,55	0,18	0,34

Рафинат, полученный без предварительного окисления сырья традиционным методом, не отвечает требованию стандарта по содержанию общей серы (0,55%). При очистке предварительно окисленного сырья содержание серы в рафинате снижается в 3 раза, сульфиды отсутствуют, показатели качества дистиллята меняются незначительно. Рафинат, полученный по предлагаемому методу, отвечает всем требованиям масла ТП-22Б ТУ 38.401-58-48-92.

Применение окислительного обессеривания, за счет значительного повышения избирательности процесса, позволяет сохранить отборы на уровне переработки малосернистых фракций, получить масла требуемого качества.

Предлагаемый процесс характеризуется высокой эффективностью и низкими эксплуатационными затратами. Капитальные вложения на внедрение блока окисления несоизмеримо малы по сравнению с вложениями на строительство установки гидроочистки.

Литература

1. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978, часть 3, 424 с.
2. Чертков Я.Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. – М.: Химия, 1964. – 177 с.
3. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. – ХТТМ, 2006, №1, с.38-40.
4. Патент № 2243986 РФ Способ очистки масляных фракций // Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р. Оpubл. 10.01.2005, Бюл. №7.
5. Гольдберг Д.О. Контроль производства масел и парафинов. – М.: Химия, 1964, 246 с.