

Сегодня все большую актуальность для заводов масляного профиля приобретают проблемы производства масел с низким содержанием серы, производимых ранее из специально подобранных нефтей.

Малосернистые масла по традиционной технологии возможно получить лишь из малосернистых нефтей, однако в настоящее время НПЗ ограничены в выборе сырья требуемого качества. Следовательно, они вынуждены вовлекать в переработку сернистые и высокосернистые нефти. В связи с этим на многих производствах появились трудности при получении масел с низким содержанием серы, в особенности если отсутствует процесс гидроочистки.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТЫХ МАСЕЛ

В.Р. НИГМАТУЛЛИН
Р.Р. САФАРОВА
И.Р. НИГМАТУЛЛИН

кандидат технических наук, ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»
кандидат технических наук
кандидат технических наук

г. Уфа

PRODUCING LOW SULFUR CONTENT OILS

Today, for the plants, specializing in oil production, the problems of producing low sulfur content oils, which had been previously produced from specially selected kinds of petroleum, are becoming more and more topical.

Low sulfur oils, using conventional technology, can be produced from low sulfur content petroleum only, however at the present time, the oil refineries have a limited choice of the crude of required quality. Consequently, they are forced to introduce into processing, sulfur and high sulfur petroleum. As a result of this, at many facilities there have appeared difficulties in producing oils with low sulfur content, especially, if there is no hydraulic cleaning process there.

The conventional process of selective purification, using selective solvents, allows mainly resins and thiophenes to be removed, while a significant part of sulfides remain in the refined oil (40-50% by mass) [1].

Sulfur organic compounds have a great influence on the stability, corrosiveness and anti-wear properties of the oils and have great toxicity compared to hydrocarbons [1]. Sulfides in minimum quantities (0.01-0.03% by mass) have the role of anti-oxidizers, however the simultaneous presence in oils of polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur compounds, in whose molecules the hydrocarbon radical is expressed by aromatic rings, mutually reduce their efficiency as oxidation inhibitors, which is explained by the formation of associates that do not possess the inhibiting capacity. Sulfides in large quantities are one of the reasons for deteriorating thermo-chemical stability (formation of the solid phase at higher temperature) and increased corrosive activity [2].

The resolution of the problem of producing low sulfur content oils lies in the development of accessible and inexpensive technology of removing sulfur compounds from the oil fractions of sulfur and high sulfur content petroleum.

One of the methods of isolating and removing sulfur organic compounds from oil and distillates is oxidation to be followed up by selective purification. The high potential of the method of oxidizing is predicated by the possibility of putting to practice use the forming sulfoxides and sulfones.

At the first stage, sulfides contained in oil fractions are oxidized by hydrogen peroxide (oxidizer) to sulfoxides; at the second stage – the sulfoxides formed are extracted from the oxidate using a selective solvent [3]. In order to increase the selectiveness of the process and implement the process in industry, it is necessary to carry it out in the presence of a catalyst. So far as the selective solvent is concerned,

Традиционный процесс селективной очистки избирательными растворителями позволяет в основном удалить смолы и тиофены, значительная часть сульфидов остается в рафинате (40-50 % масс.) [1].

Сераорганические соединения оказывают большое влияние на стабильность, коррозионную активность и противозносные свойства масел и имеют гораздо большую токсичность по сравнению с углеводородами [1]. Сульфиды в минимальных количествах (0,01-0,03 % масс.) 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, что 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].

Решение проблемы производства масел с низким содержанием серы заключается в разработке доступной и недорогой технологии удаления сернистых соединений из масляных фракций сернистых и высокосернистых нефтей.

Один из способов выделения и удаления сераорганических соединений из нефти и дистиллятов – окисление с последующей селективной очисткой. Перспективность метода окисления обусловлена возможностью практического применения образующихся сульфоксидов и сульфонов.

На первой стадии сульфиды, содержащиеся в масляных фракциях, окисляются пероксидом водорода (окислитель) до сульфоксидов; на второй – образующиеся сульфоксиды извлекаются из оксидата экстракцией избирательным растворителем [3]. С целью увеличения избирательности процесса и реализации в промышленности процесс необходимо вести в присутствии катализатора.

Что касается избирательного растворителя, то наибольшее распространение получили фенол, N – метилпирролидон, фурфурол. Основное количество установок селективной очистки в России проектировалось на работу с фенолом. В настоящее время наблюдается тенденция по переводу установок с фенола и фурфурола на N-метилпирролидон. Цена на N-МП в России соответствует мировой цене на этот растворитель по причине монопольного производства одним из отечественных производителей.

Качество, выход, себестоимость масел закладываются в процессе селективной очистки. Основными факторами, влияющими на технико-экономические показатели процесса, являются качество сырья и природа растворителя. Одним из вариантов снижения себестоимости получаемой продукции является применение наиболее доступных растворителей.

В качестве избирательного растворителя предлагается ацетон. При подобранных температурах экстракции ацетон растворяет арены, смолистые и сернистые соединения. В интервале температур 20-40°C арены растворяются полностью. По сравнению с N-метилпирролидоном ацетон более доступный и дешевый. По своим токсикологическим свойствам ацетон относится к 4 классу малоопасных веществ.

Однако при очистке масляных фракций из сернистой западносибирской нефти (содержание общей серы 1,86%) ацетоном большая часть сернистых соединений остается в рафинате (см. таблицу 1).

С целью снижения содержания серы в рафинате сырье подвергается окислению 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии катализатора. Эффективными катализаторами являются кислоты: серная, уксусная, муравьиная, – однако их широкое использование затруднено из-за коррозии оборудования. В данном случае в качестве катализатора окисления предлагается использовать ацетон. Ускорение окисления объясняется промежуточным образованием пероксидных соединений, которые по окислительной способности превосходят пероксид водорода. При этом оксидат имеет меньшую кислотность по ►

phenol, N-methylpyrrolidone, furfural have become most common. Most of the selective purification units in Russia were designed to work on phenol. At the present time, there is a tendency for these units to switch over from phenol and furfural to N-methylpyrrolidone. The price for N-methylpyrrolidone in Russia corresponds to the world price for this solvent, due to the monopoly held by one of the local Russian producers.

The quality, yield, production cost of oils are taken into consideration when designing the selective purification process. The key factors which influence the technical and economic performance of the process are the quality of the crude and the nature of the solvent. One of the ways of reducing the production cost of the products is the use of the most accessible or affordable solvents.

Acetone is proposed as a selective solvent. At properly selected temperatures of extraction, acetone dissolves arenes, resinous and sulfur compounds. In the temperature range between 20 and 40°C, arenes are dissolved completely. Compared with N-methylpyrrolidone, acetone is more accessible and inexpensive. In terms of its toxicological properties, acetone belongs to the 4-th class of low hazard materials.

However, when oil fractions are purified from sulfur containing West Siberian oil (total sulfur content is 1.86%), using acetone, the majority of sulfur compounds remain in refined oil (see Table 1).

For the purpose of reducing the sulfur content in the refined oil, the crude is subjected to oxidation using 30% solution of hydrogen peroxide in the presence of catalyst. The following acids are effective catalysts: sulfuric acid, acetic acid, formic acid, however their wide use is impeded by equipment corrosion. In this particular case, acetone is proposed to be used as oxidation catalyst. Accelerated oxidation is accounted for by intermediate formation of peroxide compounds, whose oxidizing capacity exceeds that of hydrogen peroxide. At the same time, oxidate has lower acidity, compared to oxidation in the presence of acids, and the degree of sulfides, changing into sulfoxides, amounts to 78% [4].

The conditions for carrying out the process and the results are given in Table 1.

The yield of the refined oil, when purifying the oxidized crude, is twice as much as when purifying unoxidized oil distillate. Sulfur content is reduced 3 times. In the meantime, the dissolution ratio in both cases is the same. Increase in dissolution ratio, when purifying the oxidized distillate, results in producing refined oil of deeper purification but with lower yield.

Thus, when purifying the oxidized crude, the quality and yield of the refined oil increases. Consequently, preliminary oxidation makes it possible to use, in the process of selective purification, a more accessible selective solvent, i.e. acetone. When using acetone both as a catalyst and as a selective solvent, the process of producing low sulfur content oils is generally simplified. Since the principal aim is to explore the possibility of replacing N-methylpyrrolidone with acetone, Table 2 sets out the comparative results of extracting the 3-rd oil fraction distillate, using these solvents.

The results obtained indicate that the use of acetone as a solvent permits refined oils of the required quality to be produced.

An important indicator of the possibility to use acetone is its interaction with water. Acetone does not form azeotropic mixture with water which facilitates the operation of the unit that regenerates solvent from the refined oil and extraction solutions, since the necessity for a water circuit is obviated. The boiling temperature of acetone is much lower than that of the solvents used which results in lowering energy costs for regeneration. The use of acetone as a selective solvent does not require that additional equipment should be included into the schematics.

Показатели	Дистиллят		
	окисленный		неокисленный
Условия			
Температура экстракции, °C	38	38	38
Кратность сырья к растворителю	1:3	1:4	1:3
Содержание воды в ацетоне, % масс.	1	1	2
Результаты			
Выход рафината, %	44,0	34,3	22,0
Показатель преломления рафината nD50	1,4797	1,4725	1,4755
Содержание серы, % масс.	0,46	0,42	1,55

Табл. 1 Результаты очистки дистиллята III масляной фракции ацетоном

Показатели	N-метилпирролидон		Ацетон	
	Дистиллят		Дистиллят	
	неокисленный	окисленный	неокисленный	окисленный
Кратность сырья к растворителю	1:4	1:3	1:3	1:3
Выход рафината, % масс.	38,4	40,2	22,0	44,0
Показатель преломления рафината при 50°C	1,4649	1,4656	1,4755	1,4797
Содержание общей серы в рафинате, % масс.	0,55	0,34	1,55	0,46

Табл. 2 Сравнительные результаты экстракций N-метилпирролидоном и ацетоном

сравнению с окислением в присутствии кислот, степень превращения сульфидов в сульфоксиды составляет 78% [4].

Условия проведения процесса и результаты приведены в таблице 1.

Выход рафината при очистке окисленного сырья в два раза выше, чем при очистке неокисленного масляного дистиллята. Содержание серы снижается в 3 раза. При этом кратность разбавления в обоих случаях одинакова. Увеличение кратности разбавления при очистке окисленного дистиллята приводит к получению рафината более глубокой очистки, но с более низким выходом.

Таким образом при очистке окисленного сырья повышается качество и выход рафината. Следовательно, предварительное окисление дает возможность применять в процессе селективной очистки более доступный избирательный растворитель – ацетон.

При использовании ацетона одновременно как катализатора и как избирательного растворителя в целом упрощается процесс получения малосернистых масел.

Поскольку основной целью является исследование возможности замены растворителя N-метилпирролидон на ацетон, в таблице 2 приведены сравнительные результаты по экстракции дистиллята III масляной фракции этими растворителями.

Полученные результаты показывают, что применение ацетона в качестве

растворителя позволяет получать рафинаты требуемого качества.

Важным показателем возможности применения ацетона является его взаимодействие с водой. Ацетон не образует азеотропной смеси с водой, что облегчает работу узла регенерации растворителя из рафинатного и экстрактного растворов, поскольку отпадает необходимость в водном контуре. Температура кипения ацетона значительно ниже по сравнению с применяемыми растворителями, что приведет к снижению энергозатрат при регенерации. Применение ацетона в качестве избирательного растворителя не потребует включения в схему установки дополнительного оборудования. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Патент № 2243986 РФ Способ очистки масляных фракций // В.Р. Нигматуллин, В.А. Шарипов, И.Р. Нигматуллин. Опубл. 10.01.2005, Бюл. №7.
4. Шарипов А.Х., Бондаренко М.Ф., Масгутов Р.М., Кольчев В.М., Паис М.А., Сулейманова З.А. Промышленная схема получения концентрата сульфоксидов из нефтяного сырья (ацетоновый вариант). Нефтепереработка и нефтехимия, 1992, №9, с.38.