

ПОЛУЧАВАНЕ НА ИЗХОДНИ СУРОВИНИ ЗА ПРИСАДКИ РАЗТВОРИМИ В НЕФТА ЧРЕЗ СУЛФОРИРАНЕ НА НЕФТЕНИ ФРАКЦИИ

М. Димитрова, П. Петков, Д. Минков, Й. Ташева

OBTAINING OF INITIAL RAW MATERIALS FOR ADDITIVES SOLVED IN OIL THROUGH SULPHURIZATION OF OIL FRACTIONS

M. Dimitrova, P. Petkov, D. Minkov and Y. Tasheva

ABSTRACT

The sulphurization processes are established as the basic method for obtaining additives solved in oil in the world practice. The investigations show that part of oil sulphonates is nearly 80 % from all f different kinds of additives manufacture.

The present article considers the possibilities for obtaining initial raw materials for additives solved in oil through sulphurization of oil fractions.

Key words: *sulphonates, sulphurization, oil fractions*

ВЪВЕДЕНИЕ

В световната практика процесите на сулфориране се налагат като основен метод за получаване на присадки разтворими в нефта. Проучванията показват, че в световната практика частта на нефтените сулфонати е до 80 % от цялото производство на различни видове присадки [1, 6-9].

Установено е, че при сулфорирането на нефтени фракции, които по принцип представляват смес от въглеводороди от различни хомоложни редове, реакциите протичат основно с ареновите, с нафтено-ареновите, със сяро- и с кислород-съдържащите съединения [2]. Задълбочени изследвания в това направление са проведени от А.М. Кулиев [3], С.Э. Крейн и Ю.Н. Шехтер и други [4].

При всички проведени изследвания е установено, че най-подходяща суровина за тази цел са нефтените фракции с молекулна маса от 250 до 450. Единствено важно условие за да се получат качествени присадки разтворими в нефта на база сулфорирани нефтени фракции е от тях да са отстранени полицикличните въглеводороди с лесноокисляващи се къси странични вериги, смоли, асфалтени и евентуално и различните серни съединения, които имат малък окислителен потенциал. Най-подходящи за синтез на безпепелни присадки разтворими в нефта са получаваните при сулфорирането

моносулфоокиселини, за които по принцип източник са основно моноциклените аренови въглеводороди. Бицикличните аренови въглеводороди при сулфорирането особено с олеум образуват значителни количества полисулфоокиселини и сулфони [5].

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

В резултат на тези основни постижения, както и наши предварителни проучвания относно наличните основни суровини за получаване на качествени сулфонати, от които в последствие може да се синтезират присадки разтворими в нефта, съсредоточихме изследванията си върху продуктите, качествата на които са отразени в таблици 1, 2 и 3.

Самото сулфориране се проведе в реактор с периодично действие, снабден с пропиленна бъркалка и охлаждаща риза. Като сулфориращ агент се използва течен серен триоксид при температура минус 10 °С. Известно е, че при тази комбинация на сулфориращите агенти се избягва протичането като вторичен процес окисление на нефтените въглеводороди, избягва се също така образуването на полисулфоокиселини и сулфони, дори при използване на богати на бициклични аренови въглеводороди. Реакциите протичат в хомогенна фаза, а интензивното разбъркване на реагиращите компоненти дава възможност за ефективен топло-

обмен и прецизно подържане на зададената температура. По този начин се създава възможност да се получат високи добиви на сулфонат с необходимото качество. Количеството на серен триоксид в сулфониращия агент при отделните проби беше от 1 до 30 % спрямо суровината. Получените резултати от сулфонирането на нефтените фракции са отразени на фиг.1, 2 и 3.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Таблица 1. Материален баланс и физико-химични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция кипяща в интервала 215-360 °С

Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	5	10	15
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			
-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	68.8	78.4	87.8
-кисел гудрон	1.9	2.1	2.1
-отработен сулфориращ агент и загуби	29.3	19.5	10.1
Киселинно число, mg KOH/g			
-на киселия гудрон	31.5	111.8	134.7
-на сулфорирания продукт	12.4	15.6	17.5
Състав на сулфорирания продукт, %			
-маслоразтворими сулфоукиселини	17.5	21.2	24.5
-водомаслор-ми сулфоукиселини	47.8	33.6	24.2
-водор-ми сулфоукиселини, полисулфоукиселини, сулфони	34.7	45.2	51.3
Елементен състав, %			
-въглерод	59.4	49.6	46.6
-водород	28.7	23.9	14.2
-сяра	3.5	8.2	19.7
-кислород	8.4	18.3	19.5
Молекулна маса	928	1172	1600

Таблица 2. Материален баланс и физико-химични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция кипяща в интервала 215-360 °С

Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	20	25	30
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			
-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	89.7	88.9	88.8
-кисел гудрон	2.8	3.1	3.6
-отработен сулфориращ агент и загуби	7.5	8.0	7.6
Киселинно число, mg KOH/g			
-на киселия гудрон	180.7	205.3	238.4
-на сулфорирания продукт	22.5	31.2	44.7
Състав на сулфорирания продукт, %			
-маслоразтворими сулфоукиселини	27.6	28.8	30.6
-водомаслор-ми сулфоукиселини	19.0	14.5	10.5
-водор-ми сулфоукиселини, полисулфоукиселини, сулфони	53.4	56.7	58.9
Елементен състав, %			
-въглерод	25.9	21.8	18.4
-водород	3.5	3.1	2.9
-сяра	28.8	32.4	34.6
-кислород	41.8	42.7	44.1
Молекулна маса	1906	1985	2037

Таблица 3. Материален баланс и физикохимични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция СК-1

Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	5	10	15
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			

-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	71.5	75.4	78.7
-кисел гудрон	5.5	6.9	8.2
-отработен сулфориращ агент и загуби	23.0	17.7	13.1
Киселинно число, mg KOH/g			
-на киселия гудрон	15.6	86.3	115.4
-на сулфорирания продукт	4.8	6.5	7.8
Състав на сулфорирания продукт, %			
-маслоразтворими сулфонокиселини	12.6	19.3	21.5
-водомаслор-ми сулфонокиселини	51.6	49.3	41.5
-водор-ми сулфонокиселини, полисулфонокиселини, сулфони	35.8	31.4	37.0
Елементен състав, %			
-въглерод	50.4	38.1	31.5
-водород	25.9	20.8	10.3
-сяра	7.5	13.6	24.8
-кислород	16.2	27.5	33.4
Молекулна маса	1130	1180	2350

Таблица 4. Материален баланс и физикохимични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция СК-1

Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	20	25	30
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			
-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	79.4	76.8	75.2
-кисел гудрон	9.7	13.3	15.4
-отработен сулфориращ агент и загуби	10.9	9.9	9.4
Киселинно число, mg KOH/g			

-на киселия гудрон	156.7	198.4	215.6
-на сулфорирания продукт	8.3	10.5	12.6
Състав на сулфорирания продукт, %			
-маслоразтворими сулфонокиселини	21.2	20.1	13.4
-водомаслор-ми сулфонокиселини	35.8	28.4	21.6
-водор-ми сулфонокиселини, полисулфонокиселини, сулфони	43.0	51.5	65.0
Елементен състав, %			
-въглерод	21.4	15.4	9.0
-водород	5.1	4.8	4.7
-сяра	35.6	37.3	39.4
-кислород	37.9	42.5	46.9
Молекулна маса	2010	2070	2129

Таблица 5. Материален баланс и физикохимични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция AN-12

Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	5	10	15
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			
-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	73.1	79.6	86.7
-кисел гудрон	2.1	2.5	2.7
-отработен сулфориращ агент и загуби	24.8	17.9	10.6
Киселинно число, mg KOH/g			
-на киселия гудрон	10.3	51.4	102.6
-на сулфорирания продукт	2.8	4.2	5.1
Състав на сулфорирания продукт, %			
-маслоразтворими сулфонокиселини	25.5	30.7	45.6
-водомаслор-ми сулфонокиселини	48.5	35.6	27.4
-водор-ми	26.0	33.7	27.0

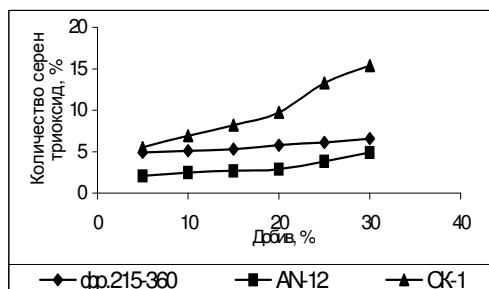
сулфокиселини, полисулфокиселини, сулфони			
Елементен състав, %			
-въглерод	50.1	41.8	36.3
-водород	25.9	22.3	12.5
-сяра	6.6	10.6	20.5
-кислород	17.4	25.3	30.7
Молекулна маса	1117	1270	1595

Таблица 6. Материален баланс и физикохимични състав и свойства на продуктите получени при сулфориране на нефтена фракция AN-12

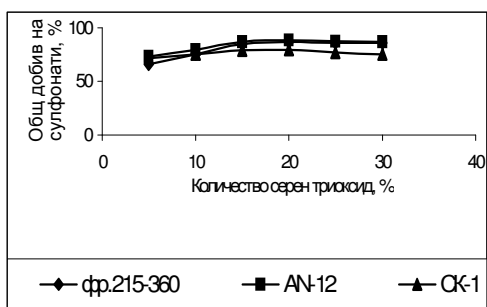
Показатели	Количество на SO ₃ в сулфориращия агент, %		
	20	25	30
Материален баланс, %			
Вложени продукти:			
-фракция	50	50	50
-сулфориращ агент	50	50	50
Получени продукти:			
-общо количество сулфориран продукт	88.3	87.2	86.8
-кисел гудрон	2.9	3.8	4.9
-отработен сулфориращ агент и загуби	8.8	9.0	8.3
Киселинно число, mg KOH/g			
-на киселия гудрон	131.5	156.5	182.6
-на сулфориран продукт	5.6	6.1	6.5
Състав на сулфориран продукт, %			
-маслоразтворими сулфокиселини	55.1	52.6	51.4
-водомаслор-ми сулфокиселини	20.2	16.3	12.4
-водор-ми сулфокиселини, полисулфокиселини, сулфони	24.1	31.1	36.2
Елементен състав, %			
-въглерод	31.6	18.9	14.5
-водород	4.2	4.6	4.7
-сяра	32.1	36.1	37.3
-кислород	32.1	40.4	43.5
Молекулна маса	1904	2033	2070

Както се вижда при сулфориране на нефтени фракции с избраната сулфорираща смес не се получават значителни количества кисел гудрон. След отделянето на гудрона в останалото сулфорирано масло се съдържа значително количество свободна сярна киселина (до 3,5 %), а така също и полисулфокиселини и окислени въглеводороди (до 14 %). Индустриалното масло AN-12, което се получава от рафинирани нефтени фракции, отделя при сулфорирането значително по-малко гудрон, в сулфорираното масло се съдържа по-малко сярна киселина и в него се съдържат значителни количества от маслоразтворимите моносулфонати. В този тип масло нараства и количеството на общите сулфонати.

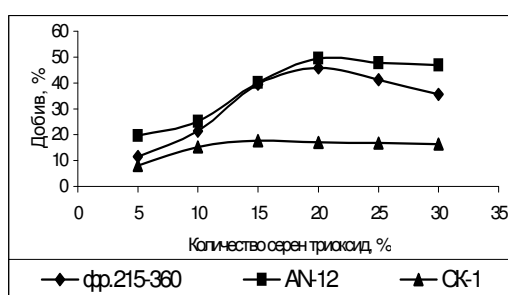
Наличието на по-големи количества от леки и средни аренови въглеводороди в нефтената фракция кипяща в интервала 215-360 °С дава възможност значително да се задълбочи процеса на сулфориране и да се получи по-малко кисел гудрон. При това значително нараства количеството на получените моносулфокиселини и общото количество на сулфорираните продукти. Това явно проличава от данните отразени на фиг.1,2 и 3. Вижда се, че максималното количество на серен триоксид в сулфориращата смес, при която се получава оптимален добив на кисел гудрон и най-висок общ добив на сулфонати и на маслоразтворими моносулфонати е от 20-25 %. При по-високи концентрации рязко нараства количеството на кисел гудрон, в резултат на което се намалява добива на целевия продукт.



Фиг.1. Зависимост на добива на кисел гудрон от количеството на серен триоксид в сулфориращата смес



Фиг.2. Зависимост на общия добив на сулфонати от количеството на серен триоксид в сулфориращата смес



Фиг.3. Добив на маслоразтворими моносулфонати в зависимост от количеството серен триоксид в сулфориращата смес

ИЗВОДИ

На сулфориране са подложени нефтена фракция 215-360 °С и маслени фракции СК-1 и AN-12.

Получените продукти ще бъдат използвани за получаването на безпелни присадки разтворими в нефта в следващите синтети.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albright R., F. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1 (1998) 950.
2. Werner I., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 1 (1999) 185.
3. Кулиев А.М., *Азерб. Хим. Журнал*, **4**, 2 (1996) 17.
4. Шехтер Ю.Н., С. Э. Крейн, *Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья*, Москва (1971) 488.
5. Patent USA № 8 234270 (2000).
6. Petkov P., D. Jordanov and T. Palichev, *Compt. rend. Del'Academie Bulg. Des Sciences*, **54**, 7 (2001).
7. Palichev T. and D. Jordanov, *Compt. rend. Del'Academie Bulg. Des Sciences*, **54**, 7 (2001).
8. Petkov P., D. Jordanov and T. Palichev, *J. of Environ. Protection and Ecology*, **2**, 2 (2001) 267.
9. Й. Ташева, П. Петков, Д. Йорданов. Оценка на ефективността на селективни разтворители, използвани в процеса на екстракция на среднодестилатни фракции. *Годишник на У-т "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас*, т. XXXIII, кн. 1 (2004).

Представена за печат на 15. 09. 2006 г.