СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 577783 A1

(51)5 C 07 C 315/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ ПРИ ГКНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 2067778/04
(22) 16.10.74
(46) 23.08.91. Бюл. № 31
(72) М.Ф.Бондаренко, А.А.Павлова, М.А.Паис, В.М.Колычев, Ю.Е.Никитин, А.Х.Шарипов и Н.К.Ляпина
(53) 665.547.935(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР № 206379, кл. В 65 В 25/00, 1967.

2. Авторское свидетельство СССР № 235021, кл. С 07 С 147/00, 1966.

2

(54)(57) 1. СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФОКСИДОВ И СУЛЬФОНОВ ИЗ СМЕСИ С УГЛЕВОДОРОДАМИ путем экстракции, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве экстрагента используют обводненный ацетон или метанол с содержанием воды 20-50 мас.% или моноэтаноламин, или фенол, или фурфурол при 20-70°С.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что экстрагент используют при массовом соотношении с сырьем, равном 3:1-10:1.

Изобретение относится к способам выделения нефтяных сульфоксидов и сульфонов, которые могут найти применение в качестве флотореагентов.

Известно получение сульфоксидов окислением сульфидов перекисью водорода в присутствии эмульгатора и серной кислоты с последующими разделением слоев обработкой серной кислотой и выделением целевого продукта из сернокислого слоя его подщелачиванием или разбавлением водой. По этому способу серная кислота, используемая в качестве растворителя, не регенерируется и образует неутилизируемые стоки. Кроме того, она сильно агрессивна и обладает раздражающим действием.

Известно получение сульфонов окислением сернистых соединений, содержащихся в каталитических газойлях, перекисью водорода в среде уксусной кислоты с последующим выделением целевых продуктов экстракцией уксусной кислотой и парафинистым растворителем. В этом способе применяют уксусную кислоту в смеси с водой. От растворов, полученных при экстракции, растворители отделяют отгонкой.

Однако сильная агрессивность уксусной кислоты требует применения специальных мер для защиты от коррозии, кроме того, в процессе наблюдается смолообразование вследствие взаимодействия кислоты с некоторыми компонентами дизельного топлива. Смолообразование приводит к загрязнению аппаратуры и ухудшает качество продукта. Уксусная кислота оказывает сильное раздражающее действие на кожу и на органы дыхания, что ухудшает условия труда.

Целью изобретения является упрощение технологии выделения окисленных

(19) SU (11) 577783 A1

сернистых соединений из нефтяных фракций, улучшение условий труда.

В предлагаемом способе выделения сульфоксидов и сульфонов из смеси с углеводородами используют в качестве экстрагента обводненный ацетон или метанол с содержанием воды 20-50 мас.% или моноэтаноламин, или фенол, или фурфурол при 20-70°С.

Предпочтительно применять экстрагент при весовом соотношении с сырьем, равном 3:1-10:1.

При исследовании избирательности различных соединений было обнаружено, что ацетон, метанол, моноэтаноламин и некоторые другие обладают достаточно высокой избирательностью при выделении сульфонов и сульфоксидов из смеси их с углеводородами. В таблице приведены значения избирательности бинарной смеси β-метилнафталин/диметилсульфоксид.

| Растворитель | Содержание воды в растворителе, мас.% от количества смеси | lgβ |
|---|---|---|
| Моноэтаноламин | 0 | 3,28 |
| Ацетон | 30 | 3,04 |
| Метанол | 15 | 3,04 |
| Фенол | 10 | 2,07 |
| Фурфурол | 3 | 2,23 |

Примечание. β-коэффициент избирательности.

Предлагаемые органические растворители имеют значительное преимущество перед уксусной и серной кислотами.

Они не обладают коррозийной агрессивностью, что удешевляет процесс, так как отпадает необходимость в применении легированных сталей и других мер защиты от коррозии. Токсичность этих растворителей мала и они не обладают раздражающим действием, что значительно облегчает условия труда. Низкие температуры кипения ацетона и метанола обеспечивают простоту регенерации, так как они отгоняются без воды. Воду после отгонки ацетона или метанола следует отделять от продуктов экстракции отстаиванием. Такой метод регенерации требует меньших энергозатрат. Смешение ацетона и метанола с водой необходимо для регулирования их растворяющей способности и плотности. Моноэтаноламин имеет высокую температуру кипения (171°С), но его регенерацию можно осуществлять эффективно реэкстракцией парафиновым растворителем с последующей отгонкой парафинового растворителя. Для уксусной кислоты такой метод регенерации непригоден из-за большой взаиморастворимости уксусной кислоты и парафинового растворителя.

Для осуществления предлагаемого способа нефтяную фракцию, содержащую сульфоксиды и сульфоны, подвергают многоступенчатой экстракции органическим растворителем. Экстракцию проводят без возбуждения рисайкла или с возбуждением рисайкла одним из известных способов, например подачей промывного растворителя, в качестве которого может быть использован легкий парафиновый растворитель.

Применяют соотношение растворитель: :сырье=3:1-10:1. Содержание воды в ацетоне и метаноле 20-40 мас.%. Моноэтаноламин применяют безводный. Температура экстракции 20-70°С. Число теоретических ступеней экстракции 5-10.

В результате экстракции образуются две жидкие фазы: экстрактная, состоящая из растворителя с растворенными в нем окисленными сернистыми соединениями, и рафинатная, представляющая собой обессеренное дизельное топливо с небольшим количеством растворенного в нем растворителя.

Регенерацию ацетона и метанола из экстрактной фазы осуществляют отгонкой, воду от экстракта после отгонки ацетона и метанола отделяют отстаиванием. Из рафинатной фазы ацетон и метанол регенерируют одним из известных способов, например отгонкой с водяным паром.

Моноэтаноламин из экстрактной фазы регенерируют реэкстракцией легким парафиновым растворителем с последующей отгонкой его от экстракта.

Пример 1. Берут 100 г сырья - окисленного дизельного топлива (фракция 260-350°С арланской нефти), содержащего 0,7 мас.% сульфоксидной серы. Сырье направляют на восьмиступенчатую противоточную экстракцию для извлечения концентрата сульфоксидов. В качестве растворителя берут обводненный ацетон (47,5 г аце-

тона и 12 5 г воды), Рисайкл возбуждают подачей промывного растворителя, в качестве которого применяют изооктан в количестве 65 г. Экстракцию проводят при 40°С. После отгонки ацетона, отстоя воды и отгонки изооктана получают 6,6 г экстракта и 93,4 г рафината. Экстракт представляет собой концентрат сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы 9,9 мас.%, рафинат - обессеренное дизельное топливо с содержанием сульфоксидной серы 0,05 мас.%. Отбор сульфоксидов от потенциального содержания их в сырье составляет 93,5 мас.%.

Пример 2. 100 г того же сырья, что в примере 1, направляют на восьмиступенчатую противоточную экстракцию. В качестве растворителя берут 500 г моноэтаноламина, в качестве промывного растворителя 20 г н-октана. Экстракцию проводят при 70°С.

В результате экстракции получают 5,5 г экстракта - концентрата сульфоксидов с содержанием сульфоксидной серы 9 мас.% и 94,5 г рафината с содержанием сульфоксидной серы 0,05 мас.%. Отбор сульфоксидов от потенциального содержания их в сырье составляет 71 мас.%.

Пример 3. Берут 100 г сырья - окисленного дизельного топлива, содержащего 15 мас.% сульфонов. Сырье подвергают восьмиступенчатой противоточной экстракции для извлечения концентрата сульфонов. В качестве растворителя используют обводненный ацетон (420 г ацетона, 180 г воды). Рисайкл возбуждают подачей н-октана в количестве 50 г. Экстракцию проводят при 40°С. В результате экстракции получают 12 г экстракта, представляющего собой концентрат сульфонов, и 88,0 г рафината - обессеренного дизельного топлива.

Содержание сульфонов в экстракте 95 мас.%, в рафинате 4,1 мас.%. Отбор сульфонов от потенциального содержания их в сырье 76%.

Пример 4. Берут 100 г сырья - окисленного дизельного топлива, содержащего 10 мас.% сульфонов. Сырье подвергают противоточной восьмиступенчатой экстракции. В качестве растворителя применяют обводненный метанол (500 г метанола, 500 г воды). Рисайкл возбуждают подачей изооктана в количестве 70 г. Экстракцию проводят при 20°С.

В результате экстракции получают 10 г экстракта, содержащего 90 мас.% сульфонов, и 90 г рафината с содержанием сульфонов 1,1 мас.%. Отбор сульфонов от потенциального содержания их в сырье составляет 90 мас.%.

Свойства образца, полученного экстракцией ацетоном:

| | |
|---|---|
| Содержание сульфоксидной серы, мас.% | 9,9 |
| Растворимость в воде, г/л | 6,0 |
| Время расслаивания фаз с рабочим раствором неодима, мин | 1,0 |
| Кислотность в пересчете на серную кислоту, г/л | 1,2 |
| Температура вспышки в закрытом тигле, °С | 152 |

Редактор Л.Письман Техред А.Кравчук Корректор С.Шекмар

Заказ 3440 Тираж 245 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина,101