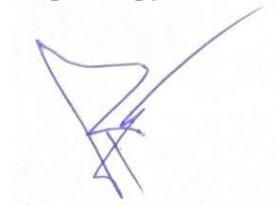


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



НИГМАТУЛЛИН ВИЛЬ РИШАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И НЕФТЯНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ОКИСЛЕНИЕМ
СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор,

чл.-корр. АН РБ

Теляшев Эльшад Гумерович

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Технология производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов	18
1.1 Сераорганические соединения нефти	18
1.2 Влияние сераорганических соединений на эксплуатационные свойства товарных масел.....	24
1.3 Методы очистки нефтяных фракций от сераорганических соединений.....	28
1.3.1 Гидродесульфуризация	28
1.3.2 Окислительная десульфуризация и очистка масел	30
Окисление нефтяных сульфидов до сульфоксидов	30
Окисление сульфидов, содержащихся в нефтяных фракциях, пероксидом водорода.....	30
Окисление нефтяных сульфидов гидроперекисями	33
Обессеривание с помощью ультразвука	36
Окисление сульфидов нефтяных фракций кислородом воздуха	36
Окисление сераорганических соединений озоном	39
Окисление сульфидов нефтяных фракций в сульфоны	39
1.3.3 Селективная очистка масляного сырья избирательными растворителями.....	43
Извлечение концентратов сульфоксидов	48
1.3.4 Очистка ионными жидкостями и комплексными соединениями ..	50
1.3.5 Биодесульфуризация.....	51
1.3.6 Сернокислотная очистка.....	51
1.3.7 Очистка щелочами	51
1.3.8 Адсорбционная очистка.....	52

1.4 Совершенствование процесса депарафинизации масел методом кристаллизации твёрдых углеводородов в растворе избирательных растворителей	52
1.5 Современные требования к базовым маслам и нефтяным пластификаторам	59
Выводы к главе 1	71
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	73
2.1 Объекты исследования и их характеристика	73
2.2 Методы исследования.....	75
2.2.1 Окисление	75
2.2.2 Исследование сераорганических соединений в масляных дистиллятах и деасфальтизатах.....	76
2.2.3 Определение сульфидной и сульфоксидной серы	77
Сульфидная сера.....	77
Сульфоксидная сера	79
2.2.4 Определение полициклических ароматических углеводородов....	80
2.2.5 Определение ингибирующего действия оксидата низкозастывающего экстракта по методу холодного стержня.....	83
2.3 Характеристика реагентов и катализаторов.....	86
2.4 Методы проведения экстракции. Очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата избирательными растворителями.....	86
2.4.1 Определение критической температуры растворения масел (КТР) в полярном растворителе.....	89
2.4.2 Определение коэффициента рефракции нефтепродукта	90
2.4.3 Определение кинематической вязкости масляного сырья.....	90
2.4.4 Определение количественного содержания воды	90
2.4.5 Определение температуры плавления нефтепродуктов.....	90
2.4.6 Определение работоспособности смазочного материала	91
2.4.7 Определение содержания общей серы	91

Глава 3. Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата.....	92
3.1 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии кислот	93
3.2 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов пероксидом водорода в присутствии соединений металлов	95
3.3 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений.....	106
3.4 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии растительных масел	109
3.5 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидами	114
3.6 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритами.....	118
Выводы к главе 3	121
Глава 4. Разработка технологии обессеривания масляных дистиллятов и деасфальтизатов.....	124
4.1 Окисление масляных дистиллятов и деасфальтизата ПАО АНК «Башнефть».....	124
4.2 Окисление масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»	125
4.3 Селективная очистка масляных дистиллятов и оксидатов ПАО АНК «Башнефть» N-метилпирролидоном	127
4.4 Термодинамическая интерпретация растворимости парафина в кетон-ароматическом растворителе	143
4.5 Селективная очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» фенолом	167

4.6 Исследование КТР оксидата средневязкого масляного дистиллята в феноле, фурфуроле, ацетоне и N-метилпирролидоне, с целью повышения эффективности очистки.....	179
4.7 Очистка масел фенолом с комплексообразующей добавкой.....	191
4.8 Принципиальная схема установки селективной очистки оксидата полярным растворителем	195
4.9 Селективная очистка масляного сырья ацетоном	199
4.10 Исследование сернисто-ароматического экстракта	209
Глава 5. Разработка новых технологий получения смазок, нефтяных пластификаторов и сернисто-ароматических экстрактов.....	220
5.1 Технология рациональной переработки вязкого масляного дистиллята с получением масел с низким содержанием серы, экологически чистых нефтяных пластификаторов и сернисто-ароматических экстрактов.....	220
5.2 Технология получения смазки для холодной обработки металлов	229
5.3 Гидравлическое масло с улучшенными низкотемпературными свойствами на основе базового масла из оксидата маловязкого масляного дистиллята.....	232
5.4 Композиция смазки для редукторов.....	236
5.5 Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением.....	242
5.6 Предложения по организации производства базовых масел с низким содержанием серы на нефтеперерабатывающих заводах	246
5.7 Технико-экономическая оценка эффективности производства базового остаточного масла с использованием селективного окисления пероксидом водорода сераорганических соединений, содержащихся в деасфальтизате	249
Основные результаты и выводы	270
Список использованных источников	272
Приложения	311

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Практически во всех нефтях присутствуют сераорганические соединения, их концентрация составляет от сотых долей до 14 % [37, 169]. В общем балансе добываемых в России нефтей доля сернистых и высокосернистых составляет две трети [269].

Ужесточение требований к содержанию серы и ароматических углеводородов в нефтепродуктах способствует разработке новых технологий очистки углеводородного сырья от азотистых и сераорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Так, в маслах II-III групп по классификации американского института нефти (API) содержание серы ограничено 0,03 % масс.

Наряду с маслами всё более жесткие экологические требования по содержанию ПАУ предъявляются к технологическим маслам (нефтяные пластификаторы, масла-мягчители, нефтяные ароматические масла) для каучука и резин, которые в соответствии с Директивой 76/769/ЕЕС, при содержании в них более 2,9 % масс. ПАУ не могут предлагаться на рынке и использоваться в шинной промышленности.

Проблема рациональной переработки нефти и оптимизации качества нефтепродуктов складывается из решения трёх задач:

- получение топлив, базовых масел, нефтяных пластификаторов и других нефтепродуктов оптимального химического состава с минимальным содержанием сераорганических соединений и ПАУ;
- выделение и квалифицированное использование гетероатомных компонентов нефти;
- использование присадок разного функционального действия для улучшения эксплуатационных свойств топлив, масел и нефтяных пластификаторов.

С целью соответствия современным требованиям российские НПЗ внедряют в схему производства затратные, как правило, зарубежные процессы гидродесульфуризации, которые разрушают сераорганические соединения масляного сырья с образованием сероводорода из которого на технологических установках производят серу, что увеличивает негативное влияние на экологию.

Увеличение переработки высокосернистых нефтей привело к перепроизводству серы в мире, которой накопилось более 21 млн. тонн [58]. При гидродесульфуризации не все сераорганические соединения, кроме меркаптанов, тиоэфиров и дисульфидов удаляются эффективно, так ароматические, циклические соединения серы и конденсированные полициклические соединения серы устойчивы к разрушению. Поэтому сегодня становится очевидным, что гидропроцессы на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в их самом современном исполнении имеют недостатки. В США при введении жесткого регламента по содержанию серы в нефтепродуктах капитальный ремонт систем сероочистки в среднем увеличился в 2 раза.

За рубежом компанией Lyondell Chemical Company разработан процесс окислительной десульфуризации дизельного топлива с применением в качестве окислителя гидроперекиси третбутила и в качестве катализатора смеси молибдена с ванадием. Ей также принадлежит разработка процесса окислительной десульфуризации светлых дистиллятов нефти. Процесс основан на изменении полярности соединений серы, которые в дальнейшем удаляются при помощи адсорбции, либо экстракции. Разработки в данном направлении также ведутся и в других странах, включая Японию и Россию [30].

В свою очередь, разрушаемые сераорганические соединения являются ценным и востребованным сырьём для получения поверхностно-активных веществ, многофункциональных присадок к смазочным материалам, ингибиторов парафиновых отложений и т. д.

Проблемы экологии и существующее положение с производством масел и нефтяных пластификаторов требуют разработки новых технологий обессеривания

нефтепродуктов с селективным извлечением сераорганических соединений и удалением ПАУ, легко интегрируемых в действующие процессы НПЗ [190, 210].

Большой вклад в изучение проблемы переработки нефти, производства масел и нефтяных пластификаторов внесли отечественные ученые Менделеев Д.И., Зелинский Н.Д., Гуревич Л.Г., Черножуков Н.И., Сюняев З.И., Гимаев Р.Н., Теляшев Г.Г., Шарипов А.Х., Ляпина Н.К. и другие, а также многие зарубежные ученые. В их работах отражены результаты, позволяющие решать задачи того времени. Диссертационная работа направлена на продолжение работ по разработке технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов окислением сераорганических соединений масляных фракций, что и обуславливает актуальность данной работы.

Степень разработанности темы

Научные основы технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов заложены в работах Д.И. Менделеева, В.В. Марковникова, Н.П. Петрова, Н.И. Черножукова, А.Н. Переверзева, К.К. Папок, Л.П. Казакова, З.И. Сюняева, А.З. Биккулова, П.Л. Олькова и ряда других исследователей. Долгие годы классическая схема получения минеральных масел на нефтеперерабатывающих заводах не менялась и включала в себя процессы: получение масляных дистиллятов; деасфальтизацию гудрона; селективную очистку масляных дистиллятов и деасфальтизата; депарафинизацию рафинатов; контактную очистку депарафинированных масел глиной; компаундирование базовых масел с присадками.

Технологии окислительного обессеривания углеводородного сырья изучены в работах А.Х. Шарипова, Н.К. Ляпиной, Х.Э. Харлампида, А.В. Анисимова.

С увеличением мощности двигателей внутреннего сгорания, компрессоров и др. маслonaполненного оборудования и ужесточением экологических требований по охране окружающей среды требуются дальнейшие исследования и совершенствование технологий получения смазочных материалов и нефтяных пластификаторов.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п. 1. «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования».

п. 5. «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

п. 8. «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения».

п. 11. «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Цель работы: разработка новых технологий получения минеральных масел с низким содержанием серы, экологически чистых нефтяных пластификаторов и современных смазочных материалов с использованием селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов в масляном производстве НПЗ.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

– анализ существующих методов очистки масляных дистиллятов, экстрактов, деасфальтизатов от сераорганических соединений и ПАУ;

– исследование влияния окислителей, катализаторов, в широком диапазоне концентраций, температур на степень окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизатов, очистку их адсорбентом и селективными растворителями;

- исследование в качестве окислителей сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритов натрия и кальция;
- поиск и разработка новых эффективных катализаторов селективного окисления сераорганических соединений масляного сырья;
- исследование влияния селективного окисления сераорганических соединений на критическую температуру растворения (КТР) масляных дистиллятов и деасфальтизаторов в полярных растворителях;
- изучение научных закономерностей и механизма превращения сераорганических соединений в масляных дистиллятах и деасфальтизаторах при окислении в присутствии катализаторов;
- разработка технологии получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта селективным окислением сераорганических соединений депарафинированного с использованием соккинг-секции средневязкого масляного дистиллята и очисткой N-метилпирролидоном;
- разработка промышленных технологий получения базовых масел, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов.

Научная новизна работы:

1. Разработано перспективное научное направление в производстве минеральных масел заключающееся в селективном окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизаторов в сульфоксиды и их экстракции полярным растворителем. Экспериментально установлено, что сульфоксиды, повышая парциальную селективность молекул растворителя к полярным компонентам сырья, за счет химического взаимодействия и ван-дер-ваальсовых сил, переходят с основной частью полярных компонентов сырья в экстрактную фазу.

2. Разработан эффективный катализатор окисления – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, содержащий во внутренней сфере сульфоксиды в виде лигандов, обеспечивающих передачу кислорода от окислителя атому серы посредством донорно-акцепторных связей. Впервые установлено, что фракционный состав оксидатов, из которых выделены сульфоксиды, не снижает

эффективность бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена. Относительно пероксокомплекса молибдена, используемого при окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода, бис-сульфоксидный пероксокомплекс позволяет в 3 раза уменьшить расход катализатора, в 3-5 раз сократить продолжительность окисления, увеличить глубину превращения сульфидов до сульфоксидов на 5-8 % масс.

3. Выявлено уменьшение КТР оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизата в феноле, ацетоне на 3-5 °С и увеличение в фурфуроле и N-метилпирролидоне на 4-7 °С, уменьшение времени раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 %, повышение температурного градиента экстракции на 5 °С и увеличение выхода рафината на 6 % масс. по сравнению с рафинатом из неокисленного неочищенного депарафинированного масла.

4. Впервые окислены пероксидом водорода серасодержащие соединения масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии рапсового и касторового растительных масел, получено базовое масло с низким содержанием серы и высокими эксплуатационными свойствами. Установлено, что рапсовое масло, содержащее в своём составе преимущественно триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты, эффективнее касторового масла, состоящего в основном из триглицеридов насыщенной рицинолевой жирной кислоты, при этом около 20 % масс. растительного масла остается в рафинате, улучшая его смазывающие свойства.

5. Впервые сераорганические соединения масляных дистиллятов окислены гипохлоритами натрия, кальция и гипохлоритными сточными водами с использованием в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей брома и хлора, предложено решение рационального использования гипохлоритных сточных вод.

6. Впервые проведена очистка оксидатов мало- и средневязкого масляных дистиллятов ацетоном с комплексообразующей добавкой триэтилборатом, содержание серы в рафинате снизилось с 0,54 до 0,43 % масс.

7. Впервые обобщены основные закономерности процессов: селективного

окисления пероксидом водорода, с использованием катализаторов, сераорганических соединений масляных дистиллятов, экстрактов, деасфальтизаторов; депарафинизации рафинатов; селективной очистки; получены, экологически чистые нефтяные пластификаторы и современные смазочные материалы, включая базовые масла с низким содержанием серы.

Теоретическая и практическая значимость работы

На основании комплекса исследовательских работ, выполненных в 2000-2023 гг., решена важная народно-хозяйственная задача рациональной переработки масляных дистиллятов и деасфальтизаторов селективным окислением сераорганических соединений с выделением их в виде сернисто-ароматических экстрактов и получением базовых масел с низким содержанием серы, современных смазочных материалов и экологически чистых нефтяных пластификаторов.

Впервые в результате проведённых исследований взаимодействия полярных растворителей с окисленными сераорганическими соединениями масляных дистиллятов, выявлено влияние сульфоксидов на интенсивность межмолекулярного взаимодействия, через критическую температуру растворения (КТР) полярных растворителей в процессах экстракции масляных дистиллятов. Увеличение полярности окисленных фракций повышает степень экстракции основной части полярных компонентов сырья в экстрактную фазу.

Предложена термодинамическая интерпретация растворимости парафиновых углеводородов в кетон-ароматических растворителях через тангенс угла наклона кривых растворимости с применением которой можно подобрать оптимальные условия кристаллизации парафиновых углеводородов и с помощью селективной очистки предварительно депарафинированного средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции уменьшить балансовое количество окисляемого масляного сырья, увеличить отбор с одновременным повышением качества продукта.

Выявлена возможность использования жирных кислот, содержащихся в растительных маслах для окисления сераорганических соединений и предложен

механизм окисления сульфидов масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии растительного масла. Окисление сераорганических соединений масляного дистиллята пероксидом водорода сопряжено с окислением легко окисляемого растительного масла, используемого в качестве промотора. Получаемые при этом перекиси участвуют в реакциях окисления, альдегиды (кетоны), эфиры, жирные кислоты вступают в реакцию с пероксидом водорода с получением пероксосоединений, способствуя более быстрому преобразованию сульфидов в сульфоксиды. Проведенные эксперименты с использованием при окислении касторового и рапсового масел, подтвердили, что они увеличивают селективность окисления сераорганических соединений и при этом, до 20 % растительных масел остаются в рафинате, улучшая его смазывающие свойства и липкость.

Полученные результаты исследований расширили область прикладных знаний, позволяющих совершенствовать процессы масляного производства, часть из которых внедрена на предприятиях.

На основе материалов диссертационной работы разработан базовый проект технологии промышленной установки селективной очистки с блоком предварительного окисления сырья установки А37/5-1. Разработанный базовый проект готов к использованию проектными организациями и потенциальными заказчиками в качестве исходных данных при реализации проектов строительства новых или реконструкции существующих установок масляных производств.

На нефтеперерабатывающем заводе «Башнефть-Новыйл» разработана и внедрена технология получения трансформаторного масла Т-1500У.

На предприятии ООО «Уфанефтебитум» внедрена технология получения редуторной смазки для тяжело нагруженных узлов трения, обладающей высокими противозадирными и высокотемпературными свойствами.

На предприятии ЗАО «Опытный завод смазок и оборудования» ХТЦ УАИ внедрена технология получения смазки для холодной обработки металлов давлением, обладающей низким осадкообразованием во время хранения.

Разработана технология получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта при помощи депарафинизации масляных дистиллятов с использованием совмещенной схемы, включающей три ступени фильтрации, где фильтрат третьей ступени выводится отдельным потоком, фильтрат второй ступени возвращается в сырье, а депарафинированное масло впоследствии очищается N-метилпирролидоном.

Установлены параметры режимов адсорбционной очистки оксидата рафината депарафинированного средневязкого масляного дистиллята от сульфонов и получено базовое масло с содержанием серы не более 0,03 % масс.

Установлено улучшение трибологических и антикоррозионных свойств оксидатов и осернённого масляного сырья, заключающееся в селективном окислении сульфидов масляного сырья в сульфоксиды и сульфоны, разработаны смазочные материалы с широкими технологическими возможностями применения при тяжело нагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, в тяжело нагруженных узлах трения.

Методология и методы исследований

Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизаторов и экстракта 30 %-ным осуществлялось с использованием в качестве окислителя пероксида водорода с применением катализаторов. Для окисления использовалась лабораторная установка. Очистка сырья осуществлялась по многоступенчатой противоточной методике (схема Нэша и Хантера). Для очистки сырья также использовалась лабораторная установка. Анализ сырья и реагентов осуществляли по методикам ГОСТ. Определение содержания общей серы проводилось на рентгено-флуоресцентном анализаторе Lab-x 3500 по ASTM 4292-02, в очищенном продукте на спектрометре МГА фирмы «Asomainstruments» (США), сераорганические соединения определялись на хромато-масс-спектрометре типа 4021 фирмы «Finnigan» (США), содержание сульфидной серы – потенциметрической йодатометрией, содержание сульфоксидной серы – титрованием анализируемого продукта в неводном растворе хлорной кислоты в диоксане. Содержание сульфонов определяли на ИК-

спектрометре PerkinElmer. Для оценки канцерогенности нефтяных пластификаторов использовали метод IP 346 (диметилсульфоксидный экстракт). Ингибирующее действие оксидата низкозастывающего экстракта определяли по методу холодного стержня (РД 39-3-1275-8). Трибологические характеристики смазывающих материалов исследовали на четырёх шариковой машине трения по ГОСТ9490-75. Для экспресс-анализа сырья, реагентов и полученных нефтепродуктов использовались: Анализатор нефтепродуктов А-100; Вискозиметр В-200А; универсальный индикатор; Датчик СКИА, разработанные с участием автора диссертации [163, 201, 205].

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование технологии селективного окисления пероксидом водорода, с использованием катализаторов, сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизаторов для получения базовых масел с низким содержанием серы, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов;

– установленные технологические параметры, научные закономерности окисления сераорганических соединений и обессеривания масляных дистиллятов и деасфальтизаторов их депарафинизации и адсорбционной очистки;

– механизм окисления пероксидом водорода сераорганических соединений масел в сульфоксиды и сульфоны, с использованием в качестве эффективного катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, разработанного и полученного из концентрата сульфоксидов;

– разработанные промышленные технологии получения современных базовых масел, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность работы подтверждается применением аттестованных и признанных методов исследования, повторяемостью результатов экспериментов, сходимостью расчетов и экспериментальных данных, согласованностью практических результатов с теоретическими выводами.

Основные результаты работы доложены: на II-м Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа,

УГНТУ, 2000); III-ем Конгрессе нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы» (Уфа, 2001); Межотраслевой конференции «Производство и рынок смазочных масел» (Кстово, 2002); Научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия-2003» (Уфа, 2003); VII-ой Международной научно-технической конференции «Интенсификация нефтехимических процессов» (Нижнекамск, 2005); II-ой Российской научно-технической конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005); Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка-2008» (Уфа, 2008); XI-ой Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2008); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2009» (Уфа, 2009); Научно-технической конференции, посвященной 120-летию выдающегося триболога М.М. Хрущева «Трибология машиностроения» (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010» (Уфа, 2010); Первом Международном форуме «Большая химия» (Уфа, 2011); Международной научно-практической конференции «Проблемы и тенденции развития инновационной экономики» (Уфа 2013); Круглом столе «Нефтепереработка и нефтехимия в России и СНГ» (Канны, 2013); Саммите руководителей нефтегазовой отрасли России и стран СНГ (Дубай, 2014); Международной научно-практической конференции "Булатовские чтения" (Краснодар, 2017); III-ей Всероссийской научно-практической конференции "Отраслевые особенности развития экономики регионов" (Крым, 2017); Первых международных Косыгинских чтениях «Современные задачи инженерных наук» (Москва, 2017); Международная научно-практическая конференция «Современная наука: теоретический и практический взгляд». Под общей редакцией А.И. Вострецова (Нур-Султан, Казахстан, 2020). XX Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (Самара 2023).

Публикации. По материалам исследований опубликовано 84 работы, в том числе 4 монографии, 3 учебных пособия, 18 статей в рецензируемых изданиях,

включенных в перечень ВАК РФ (15 - категории К1 и К2) и 15 индексируемых в базе данных RSCI. Научно-технические разработки защищены 34 патентами РФ.

Структура и объем работы: работа включает в себя введение, литературный обзор, пять глав, общие выводы, список использованных источников из 311 наименований, 16 приложений, содержит 310 страниц машинописного текста, 42 рисунка, 116 таблиц.

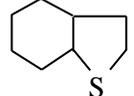
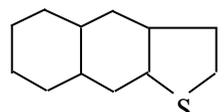
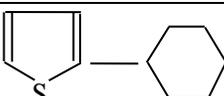
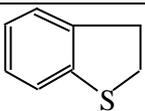
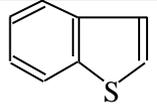
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НЕФТЯНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

1.1 Сераорганические соединения нефти

Из работ [40, 53] следует, что сераорганические соединения средних фракций арланской нефти представлены в основном сульфидами. В работах [40, 53, 122] приведён структурно-групповой состав концентратов сераорганических соединений, основная масса (85-90 %) которых представлена тиамонцикланами, тиополицикланами и замещенными тиофенами (Таблица 1.1).

В работе [170] представлены сераорганические соединения хаудагской и кызыл-тумшукской нефтей (фракции 190-350 °С), основная часть которых представлена тиацикланами, которые содержат до трех конденсированных колец, одновременно содержание моноциклических тиацикланов превышает 50 % масс. С повышением температуры кипения фракции содержание тетрациклических тиацикланов растет. В работах [33, 235] приведён структурно-групповой анализ состава сераорганических соединений фракции 200-400 °С южно-узбекской нефти и исследовано строение молекул насыщенных сульфидов. Тиамон- и тиацикланы включают в себя длинную цепь и от одного до трех коротких заместителей, представленных в большей степени сульфидами и алкилзамещенными тиацикланами. Тианданами, бензотиофенами и нафтенобензотиофенами представлены ароматические сераорганические соединения.

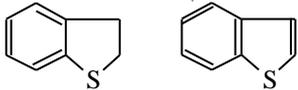
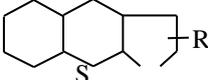
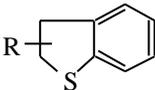
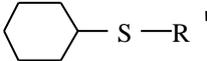
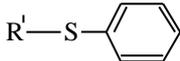
Таблица 1.1 – Концентраты сераорганических соединений из арланской нефти (фракция 190-360 °С)

Формула	Концентрат I			Концентрат II		
	Средняя молекулярная масса	% масс. от концентрата	% масс. от дистиллата	Средняя молекулярная масса	% масс. от концентрата	% масс. от дистиллата
	184	34,60	1,655	206	35,90	1,320
	188	18,40	0,880	192	8,30	0,305
	226	6,77	0,324	228	3,55	0,131
$R-S-$ 	200	1,97	0,094	220	2,75	0,101
	214	21,60	1,030	220	12,40	0,456
	231	5,27	0,253	252	4,27	0,158
	213	1,88	0,090	220	1,88	0,070
	192	1,59	0,076	234	1,08	0,040

В работах [123, 124, 221] приведён состав сераорганических соединений западно-сургутской нефти, близкий к арланской нефти, в которой около 40 % масс. сульфидной серы. В дистилляте 190-360 °С содержится более 30 % масс. сульфидной серы от её возможной доли в составе нефти. Самотлорская нефть, содержащая общую серу – 1 % масс., сульфидную серу – 0,3 % масс., и высокосернистая арланская нефть, содержащая общую серу – 2,3 % масс., сульфидную серу – 1,1 % масс., имеют одинаковый структурно-групповой состав сераорганических соединений (Таблица 1.2) [120]. Содержание некоторых сераорганических соединений в лёгких фракциях сернистых нефтей по сравнению с высокосернистыми нефтями ниже [126]. Одновременно их доля по отношению к сумме сульфидов близка для нефтяных дистиллятов. Основные компоненты сульфидов в нефтяных дистиллятах – тиамано- и тиациклинаны – содержатся в количестве, не превышающем 15-20 % масс. в зависимости от нефти.

В состав дизельных фракций нефти входят сульфиды и сераорганические соединения, включающие в себя тиофены, в сумме от 30 до 50 % масс. от общего количества сераорганических соединений в виде циклобензо-, полиалкил-, алкилбензо- и цикланотиофенами [54, 136, 174, 203].

Таблица 1.2 – Сераорганические соединения, выделенные из средних дистиллятов арланской, западно-сургутской и самотлорской нефтей, % масс.

	Арланская нефть	Западно-сургутская нефть
Сера, общая	13,9	11,6
Сера, сульфидная	9,9	10,3
Содержание сульфидов	68,0	68,0
Содержание тиофенов	23,0	10,0
Содержание углеводородов	9,0	21,0
Формула сераорганических соединений		
Тиамонициланы 	44,8	41,5
Тиациклены 	11,3	12,2
Тиатрицикланы 	3,9	3,7
Диалкилсульфиды $R^I - S - R^{II}$	3,3	6,2
Тиинданы 	1,5	1,6
Циклоалкилсульфиды 	2,6	2,1
Алкиларилсульфиды 	-	-

В ходе исследований установлено, что с повышением температуры кипения нефтяной фракции содержание в ней серы увеличивается. В масляных фракциях нефти сосредоточено до 60-70 % масс. сераорганических

соединений исходной нефти, влияющих на эксплуатационные свойства товарных масел [70, 79, 209, 268].

Из работ [60, 144] известно, что сераорганические соединения с углеводородами нефтяной фракции образуют дополнительные нефтяные дисперсные системы и имеют более сложный состав по сравнению с углеводородами, в которых они находятся в растворённом состоянии и требуют совершенствования процессов масляного производства.

В настоящее время сераорганические соединения нефти классифицируются на меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и смолы. Многими исследователями подтверждается низкое содержание дисульфидов в нефтепродуктах. Высокомолекулярные сераорганические соединения в виде смол сосредоточены в основном в высококипящих фракциях нефти. Меркаптаны, сульфиды и тиофены в основном сосредоточены в среднестиллятных фракциях нефти.

Отличительной особенностью масляных дистиллятов из сернистых нефтей является наличие в них высокого содержания ароматических углеводородов [29, 107, 245]. В масляных фракциях с повышением температуры кипения соблюдается такая же закономерность увеличения сераорганических соединений, как и для всех нефтяных фракций. При этом изменяется соотношение содержащихся в них отдельных групп сераорганических соединений [258]. В тяжелых масляных фракциях увеличивается количество сульфидов, включая ароматические сульфиды и более сложные сераорганические соединения [19, 20, 143].

В работах [10, 122, 229] проведены хроматографические исследования сераорганических соединений фракций деасфальтированных нефтей Арланского и Шкаповского месторождений, установлено, что в выделенных фракциях присутствуют дисульфиды и сульфиды, а сероводород, меркаптаны и элементная сера отсутствуют. В парафино-нафтеновых углеводородах

содержание сераорганических соединений по сравнению с ароматическими ниже и составляет: в арланской нефти – 0,11 % масс., в шкаповской – 0,06 % масс., дисульфидной серы 70 % масс. и сульфидной 30 % масс. соответственно. В ароматических фракциях меркаптановая сера не обнаружена, содержание сульфидной серы составляет от 50 до 90 % и более от общего количества сераорганических соединений. Содержание дисульфидной серы в ароматических фракциях арланской нефти – 2,38 % масс., в шкаповской нефти – 5,68 % масс. В смолистых фракциях содержание сульфидной серы в арланской нефти – 9,47 % масс. и в шкаповской нефти – 22,88 % масс. Результаты анализа сераорганических соединений арланской нефти приведены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Результаты анализа сераорганических соединений арланской нефти

Показатель	Значение, % масс.
Содержание дисульфидов	6,78
Содержание сульфидов	43,43
Содержание серы в асфальтенах	3,89
Всего определено	54,10
Не определено	41,13
Потери	4,77

Из Таблицы 1.3 следует, что в результате анализа определено сернистых соединений 54,1 % масс., не определено 41,13 % масс. Потери составили 4,77 %.

При термическом воздействии на сераорганические соединения при переработке нефти они разлагаются с образованием продуктов, не содержащиеся в исходной нефти. В работе [61, 250] исследована термостабильность сераорганических соединений. Установлено, что циклические сульфиды и особенно тиофен обладают высокой

термостабильностью. В то же время отдельные сераорганические соединения при перегонке разлагаются, образуя продукты, отсутствующие в исходных нефтях.

В работах [123, 153, 221] исследованы сульфиды масляных фракций и способы их очистки. В работе [53] определен структурно-групповой состав сераорганических соединений масляной фракции арланской нефти с использованием методов адсорбционного разделения.

1.2 Влияние сераорганических соединений на эксплуатационные свойства товарных масел

В России ежегодно производится более 2 млн. тонн моторных, авиационных, трансмиссионных, гидравлических, энергетических, промышленных и др. масел. Работоспособность смазочных материалов определяется вязкостью, стойкостью к окислению, вязкостно-температурными, антикоррозионными, эксплуатационными свойствами и др. [49, 119].

Содержание серы в базовых маслах нормируется в зависимости от группы по классификации API. Чем меньше серы в базовом масле, тем выше его качество. Для придания маслам, в основном противоположных свойств, в них добавляют серасодержащие присадки. Так в синтетическом моторном масле SAE 5W30 содержится 0,3 % масс. серы, что в десять раз больше, чем в его базовой основе, содержащей 0,03 % масс. серы. Это указывает о наличии в нём серасодержащей присадки [240].

Сера, содержащаяся в базовых и товарных маслах в виде присадки, улучшает их эксплуатационные свойства, в то же время при работе машин и механизмов загрязняет окружающую среду [37, 169]. На эксплуатационные характеристики товарных масел сераорганические соединения, в зависимости от их молекулярной структуры, в основном влияют отрицательно. Например,

меркаптаны являются наиболее агрессивными. Их повышенное содержание ухудшает термическую стабильность нефтепродуктов и вызывает коррозию оборудования, появляется неприятный запах, а в узлах трения двигателя внутреннего сгорания образуются отложения.

После селективной очистки масляных дистиллятов в рафинате в большей степени остаются сульфиды и тиофены. Влияние сульфидов и тиофенов на эксплуатационные свойства топлив и масел исследовалось многими учёными. В работах [35, 36] приведено минимальное содержание сульфидов 0,01-0,03 % масс., улучшающих антиокислительные свойства. В то же время, полициклические арены и гетероатомы серы с ароматическими кольцами, присутствующие в маслах, образуют ассоциаты, снижающие эффективность сульфидов, как ингибиторов окисления. Высокая концентрация сульфидов снижает термохимическую стабильность масла и топлива, а также приводит к возникновению твердой фазы при высоких температурах и вызывают коррозию оборудования [52, 156, 275]. К наиболее стабильным сераорганическим соединениям относятся гомологи тиофена, которые при нагреве масла до температур 150-200 °С, не ухудшают его эксплуатационные свойства. Присутствие в маслах сераорганических соединений в виде тиофенов улучшает качество масел. Поэтому при селективной очистке масляных дистиллятов необходимо в первую очередь удалить термически нестабильные сульфиды, добиваясь оптимального содержания сераорганических соединений в рафинате [19, 20].

В ряде работ исследовано влияние сераорганических соединений на окисление масел, полученных из сернистых нефтей.

Установлено, что к наиболее эффективным антиокислителям базовых масел относятся моносульфиды, содержащие одну и более алифатических групп у атома серы. Сераорганические соединения различаются по скорости и степени окисления перекисями углеводородов с образованием

сульфоксидов, что приводит к обрыву окислительных цепей и прекращению реакции автоокисления.

В работах [146, 149] приведены результаты испытания моторных масел из сернистых нефтей в двигателе внутреннего сгорания, свидетельствующие о повышенном лакообразовании рабочих поверхностей поршней и износа из-за повышенного содержания в масле сераорганических соединений и загрязнителей. В работах [77, 251] показано оптимальное содержание серы в моторном масле (от 0,8 до 1,1 % масс). При испытании этих моторных масел на дизельном двигателе, обнаружено пониженное лакообразование на поверхности поршня. В работе [278] исследовано влияние сераорганических соединений в масле на образование продуктов окислительной конденсации. Присутствие в маслах сераорганических соединений в концентрации до 0,2 % масс. в пересчете на общую серу замедляет образование продуктов окислительной конденсации. При содержании в масле сераорганических соединений до 2,0 % масс. в пересчете на общую серу, лакообразование на поверхности цилиндра двигателя повышается. При содержании в масле от 2 до 5 % масс. серы, стабильность против окисления по осадкообразованию резко ухудшается, что приводит к потере его работоспособности. Поэтому большое количество сераорганических соединений в маслах не желательно.

Результаты проведённых исследований по окислительной устойчивости моторных масел из сернистых нефтей в двигателе не однозначны [84, 154].

Отмечается, что содержащиеся в масле тяжелые полициклические ароматические соединения, содержащие сераорганические соединения, увеличивают осадко- и лакообразование в узлах трения двигателя. В двигателях в зависимости от температурного режима его работы моторные масла, содержащие одинаковое количество сераорганических соединений близкого состава, осадко- и лакообразование отличаются. При наличии в моторных маслах определённых количеств сераорганических соединений

улучшаются их антикоррозионные свойства. Масла из сернистых нефтей обладают хорошими антикоррозионными свойствами, благодаря наличию в них оптимального количества сераорганических соединений, являющихся естественными ингибиторами коррозии металлов. Такая же закономерность прослеживается в моторных и индустриальных маслах из восточных нефтей.

В работах [37, 169] сераорганические соединения, содержащиеся в нефтяных фракциях, расположены в ряд по снижению ингибирующего воздействия: тиофены → тиофаны → сульфиды → дисульфиды → меркаптаны.

В работе [265] исследовано влияние сераорганических соединений, содержащихся в масляном дистилляте и трансформаторном масле, полученном из него, на их стабильность против окисления. Установлено, что природные сераорганические соединения в определённой концентрации оказывают положительное влияние на эксплуатационные характеристики трансформаторного масла. Антиокислительные свойства трансформаторному маслу в основном придают сульфиды. Остальные сераорганические соединения такой особенностью не обладают [185].

Как уже было отмечено, при эксплуатации моторного масла с высоким содержанием сераорганических соединений и ароматических углеводородов, в нём образуются нерастворимые продукты окисления в виде отложений.

Моторные масла, полученные из сернистых нефтей, характеризуются высоким индексом вязкости, до 95.

Содержание и состав сераорганических соединений в индустриальном масле зависят от месторождения нефти и глубины его селективной очистки полярным растворителем. Как правило, в базовых маслах, полученных из сернистых нефтей селективной очисткой и депарафинизацией, оставшиеся сераорганические соединения в обычных условиях инертны к черным и цветным металлам, а при высоких температурах при контакте с раскаленной

металлической поверхностью, сераорганические соединения, содержащиеся в масле, могут вызвать их коррозию.

В связи с этим сераорганические соединения на нефтеперерабатывающих заводах из масляных дистиллятов удаляются, а эксплуатационные свойства улучшаются введением многофункциональных присадок.

1.3 Методы очистки нефтяных фракций от сераорганических соединений

Для получения современных базовых масел и нефтяных пластификаторов с оптимальным химическим составом необходимо совершенствовать существующие технологические процессы и разрабатывать инновационные технологии с учетом процессов фракционирования [129, 130, 147, 205, 253].

В общем случае очистку нефтяных дистиллятов полученных четким фракционированием с интенсификацией технологических процессов делят на две группы:

1. Гидродесульфуризация, каталитическая адсорбция.
2. Окислительная десульфуризация, селективная очистка полярными растворителями, сернокислотная и адсорбционная очистка и др.

1.3.1 Гидродесульфуризация

Из нефтяных масел при гидроочистке гидрируются непредельные углеводороды и удаляются сераорганические соединения, азот, галогены, кислород, мышьяк. При этом масла осветляются, уменьшаются их коксуемость, кислотность и эмульгируемость. С использованием гидрокрекинга вместо сольвентной очистки масляного сырья, например, стали производить масла с высоким индексом вязкости (> 105). При давлении водорода до 30 МПа с высокой кратностью циркуляции на

катализаторах углеводороды гидрируются и изомеризуются с получением масел с низкими значениями коксуемости (0,03-0,01 %, масс), серы (0,1-0,03 %, масс.) и смол (0,5-0,33 %, масс.). При выходе гидрокрекингového масла более 50-60 % на сырье, индекс вязкости масла повышается до 135 [166].

Однако при гидрокрекинге в жестких условиях резко уменьшается вязкость масла, а ценные сераорганические соединения превращаются в трудноутилизируемый, токсичный сероводород. При снижении качества сырья для получения высокого индекса вязкости масла требуется более глубокая переработка, требующая повышения давления и температуры процесса. В этих условиях степень расщепления сырья повышается, что требует увеличения расхода водорода, уменьшается выход целевых нефтепродуктов [134]. Авторами работы [157] предложен инновационный, безотходный способ деметаллизации сырья гидрокрекинга жидким комплексом на основе хлоридов металлов. На установках серополучения из сероводорода производят серу. В связи с увеличением объёмов переработки высокосернистого сырья с каждым годом, увеличивается количество комковой серы, которая обычно хранится в блоках на открытых площадках километровой длины и эти блоки простираются в ширину с футбольное поле.

Для получения высококачественных современных базовых масел используется сочетание процессов гидрокрекинга, изодепарафинизации и гидрорафинирования.

На Рисунке 1.1 приведена принципиальная схема получения современных базовых масел II группы по API.



I – вакуумный газойль; II – «нейтральное» масло

Рисунок 1.1 – Схема получения базовых масел II группы

1.3.2 Окислительная десульфуризация и очистка масел

Окисление нефтяных сульфидов до сульфоксидов

С целью окисления сераорганических соединений в составе нефтяных фракций используют различные методы с использованием окислителей и катализаторов [237, 239, 242, 262]. Применение окислителей в промышленности для окисления сераорганических соединений в сульфоксиды ограничено вследствие невысокого уровня селективности и сопутствующих реакций нитрования азотной кислотой.

Окисление сульфидов, содержащихся в нефтяных фракциях, пероксидом водорода

Известны способы окисления сульфидов с использованием пероксида водорода и катализаторов, в результате чего получают сульфоксиды, сульфоны и их концентраты. Сераорганические соединения нефтяных фракций окисляют пероксидом водорода. В работе [99] предложен способ гомогенного окисления концентратов ароматических сульфидов 27-30-процентным раствором перекиси водорода: «В концентраты ароматических сульфидов добавляют ледяную уксусную кислоту в пропорции 1:1 и окисляют пероксидом водорода при температуре 20 °С при интенсивном перемешивании.» С использованием элюэнтной адсорбционной

хроматографии на силикагеле из оксидата выделяют сульфоксиды. В работе [3, 34, 100, 203] используется перхлоратный способ получения сульфоксидов из нефтяных фракций с выходом 85 %, без предварительного выделения сернисто-ароматических концентратов из нефтяных фракций.

В работах [3, 123, 203, 221] окисление сульфидов нефтяных дистиллятов проводят пероксидом водорода в присутствии 0,02-0,05 % эмульгатора с небольшим количеством серной кислоты, выход сульфидов составляет около 80 %.

В работе [38] нефтяные сульфоксиды получают окислением концентрата нефтяных сульфидов пероксидом водорода при температурах до 100 °С с добавкой серной кислоты в качестве катализатора.

В работах [4, 83, 105] приведены результаты исследования окисления сульфидов нефтяных фракций с использованием перекиси водорода, а также серной кислоты: «Исследования показали, что при добавлении на 1 г-эквивалент сульфидной серы 0,2 г-эквивалента серной кислоты можно полностью окислить сульфиды до сульфоксидов за 30 минут при температуре 90 °С.» Отделение водной фазы от оксидата проводится под вакуумом, так как при температуре 100 °С и выше сульфоксиды начинают разлагаться [82]. Из-за коррозионной агрессивности оксидата при внедрении процесса окисления сераорганических соединений в производство в работе [220] предлагается использовать стеклянное и эмалированное оборудование. В работе [310] в качестве окислителя использовали перекись водорода, а в качестве гомогенного катализатора – уксусную кислоту, а для экстракции сульфоксидов использовали ацетонитрил (ACN) и N-метил – 2-пирролидон (NMP).

В работе [272] предложен способ окисления пероксидом водорода сульфидов нефтяных дистиллятов в пенно-эмульсионном реакторе. В работе [285] исследовано окисление сульфидов масляных фракций органическими

гидропероксидами в присутствии катализатора. В работах [142, 273] подробно описано устройство и особенности работы пенно-эмульсионного реактора, приведены расчетные характеристики оптимального режима, при которых конверсия сульфидов в сульфоксиды достигает 75 % масс. [82] В ходе окисления сульфидов масляных дистиллятов перекисью водорода осуществляется реакция между масляным дистиллятом и водным раствором перекиси водорода, которые не смешиваются между собой, и эффективность окисления зависит от поверхностей соприкосновения этих жидкостей. Установлено, что при определённой скорости перемешивания, окисление сераорганических соединений может протекать на границе раздела фаз несмешивающихся жидкостей и в объемах нефтяной фракции и водного раствора пероксида водорода, и это, в основном определяет эффективность химической реакции. Известны работы, авторы которых исследовали процесс окисления при эффективном перемешивании нефтяных фракций с водными растворами пероксида водорода с разными концентрациями и температурами. При увеличении концентрации пероксида водорода от 5 до 30 % масс. при одинаковом времени окисления выход сульфоксидов увеличивается в 2 раза. Повышение температуры процесса окисления с 50 °С до 100 °С увеличивает скорость окисления сераорганических соединений в нефтяной фракции в 8 раз. Установлено значительное уменьшение скорости окисления по времени. Так за 10 мин. в сульфоксиды превращается 50-60 % нефтяных сульфидов, а в следующие 30 минут – только 10 % из-за ингибирующего действия сульфоксидов. Ингибирование можно ослабить разбавлением растворителями, избирательно сольватирующих сульфоксиды, или окислением сульфидов в присутствии кислот- связующего агента для сульфоксидов и катализатора. В работе [298] уменьшение скорости окисления сераорганических соединений объясняется ингибированием реакции окисления образовавшимися сульфоксидами. Для снижения

ингибирующего воздействия на реакцию окисления сульфоксидов, образовавшихся в первые минуты окисления, предлагается разбавлять нефтяную фракцию растворителями или использовать катализаторы.

Окисление нефтяных сульфидов гидроперекисями

В работах [136, 204, 238] исследовали окисление сераорганических соединений нефтяной фракции 190-360 °С гидроперекисями. В качестве катализатора при окислении сераорганических соединений нефтяной фракции третбутилом, третамилом и кумилом они использовали карбоновые кислоты и комплексы металлов переменной валентности. Установлено, что кислотные свойства гидроперекисей влияют на скорость окисления и конверсию сульфидов в сульфоксиды. В случае применения одноосновных кислот сульфоксиды сольватируются, повышая кислотные свойства третбутила, третамила и кумила, а это повышает скорость и глубину окисления сераорганических соединений нефтяной фракции. По результатам проведённых исследований металлы по своей каталитической активности располагаются в следующий ряд: молибден > ванадий > титан. В работе [217] приведено сравнение окислительных свойств перекиси водорода и гидроперекисей при получении нефтяных сульфоксидов, исследовано окисление сульфидов нефтяной фракции третбутилом, третамилом и кумилом с применением катализаторов окисления титана, нафтената молибдена и ванадия. Результаты приведены в Таблице 1.4.

Из Таблицы 1.4 видно, что превращение сульфидов в сульфоксиды при использовании гидроперекиси кумила в качестве окислителя сераорганических соединений нефтяной фракции и смеси уксусной кислоты с нафтенатом молибдена в качестве катализаторов достигло 97 %, в отличие от 74 % при использовании в качестве окислителя пероксида водорода.

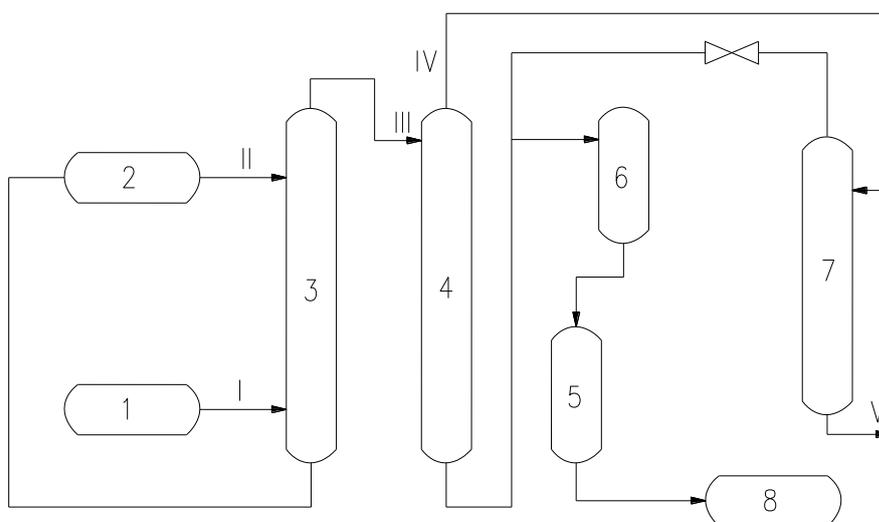
Таблица 1.4 – Влияние окислителей на окисление сульфидов до сульфоксидов

Окислитель	Соотношение сульфиды : окислитель моль / моль	Катализаторы моль / моль сульфидов		Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
		уксусная кислота	нафтенат молибдена	
Гидроперекись третбутила	1,0:1,0	1,0	0,00015	94,1
Гидроперекись третамила	1,0:1,0	1,0	0,00015	94,9
Гидроперекись кумила	1,0:1,0	1,0	0,00015	97,1
Пероксид водорода	1,0:1,0	1,0	0,00015	74,3

Процесс окислительной десульфуризации дизельного топлива с применением в качестве окислителя гидроперекиси третбутила и в качестве катализатора смеси молибдена с ванадием (около 1 % масс. на окислитель) разработала Компания Lyondell Chemical Company. По данным разработчика процесса установка пущена в эксплуатацию. Окисление сераорганических соединений, содержащихся в дизельном топливе, проводится в течение 10 минут, при низких температуре и давлении. В дизельном топливе, содержащем 0,05 % масс. сераорганических соединений после окислительной десульфуризации, содержание серы снижается в 50 раз и составляет не более 0,001 % масс. В работе [300] исследован процесс селективного окисления остатков нефти для получения малосернистого кокса. Однако при всех своих достоинствах процесс окислительной десульфуризации в современном исполнении имеет недостатки. Применяемые в качестве окислителей гидроперекиси высокой концентрации требуют особых мероприятий по обеспечению пожаро- и

взрывобезопасности и защите оборудования от коррозии на установке. Кроме этого, в процессе окисления сераорганических соединений гидроперекисями образуются побочные продукты в виде спиртов, которые необходимо выводить из зоны реакции.

На Рисунке 1.2 представлена схема десульфуризации дизельного топлива окислением и экстракцией.



1, 2, 6, 8 – емкости; 3, 4 – реакторы; 5 – адсорбер; 7 – ректификационная колонна.
 I – дизельное топливо, II – пероксид-катализаторы, III – оксидат дизельного топлива,
 IV – растворитель, V – обессеренное дизельное топливо.

Рисунок 1.2 – Схема десульфуризации дизельного топлива окислением и экстракцией

Технологический процесс для снижения содержания серы в дизельном топливе включает следующие этапы:

- а) контакт дизельного топлива в реакторе (емкость с перемешивающим или вибрирующим устройством) с окислителем в присутствии катализатора;
- б) удаление окисленных соединений серы экстракцией при помощи водорастворимого полярного растворителя (ацетонитрила или метанола);
- в) регенерация из дизельного топлива растворителя;

г) очистка от оставшихся соединений серы адсорбентом (диоксидом кремния, оксидом алюминия или углеродом).

Обессеривание с помощью ультразвука

На скорость окисления серасодержащих соединений и увеличение отбора целевых продуктов влияет акустическое воздействие [47, 56, 66]. Компания «Sulpho» разработала процесс окисления пероксидом водорода дизельной фракции в образовавшейся с водой эмульсии в реакторе, при воздействии ультразвука в присутствии катализатора при температурах 70-80 °С [25]. За короткое время содержание серы снижается с 0,055 до 0,001 % масс. По оценкам экспертов процесс обессеривания дизельной фракции экономически выгоден и экологичнее. Первый завод по этой технологии построен в Италии. В работах [56, 66] исследована и предложена акустическая технология в нефтехимической промышленности.

Окисление сульфидов нефтяных фракций кислородом воздуха

В источниках [5, 13, 41, 57] описаны исследования по окислению сульфидов кислородом воздуха с использованием двухвалентной меди, уксусной кислоты и трифторуксусной кислоты. Значительную эффективность показало окисление сульфидов воздухом с использованием в качестве катализатора соединений меди и ацетона. Увеличение количества катализатора, повышение температуры и времени окисления приводит к увеличению конверсии сульфидов в сульфоксиды. Скорость окисления сульфидов пропорциональна увеличению содержания кислоты. Установлено, что фторуксусная кислота в качестве катализатора окисления в два раза эффективнее уксусной кислоты, а фенолят меди в ацетоне позволяет с высокой селективностью окислить до 100 % сульфидов.

Так же обнаружено, что окисление отдельных сульфидов происходит более эффективно, чем окисление их смеси.

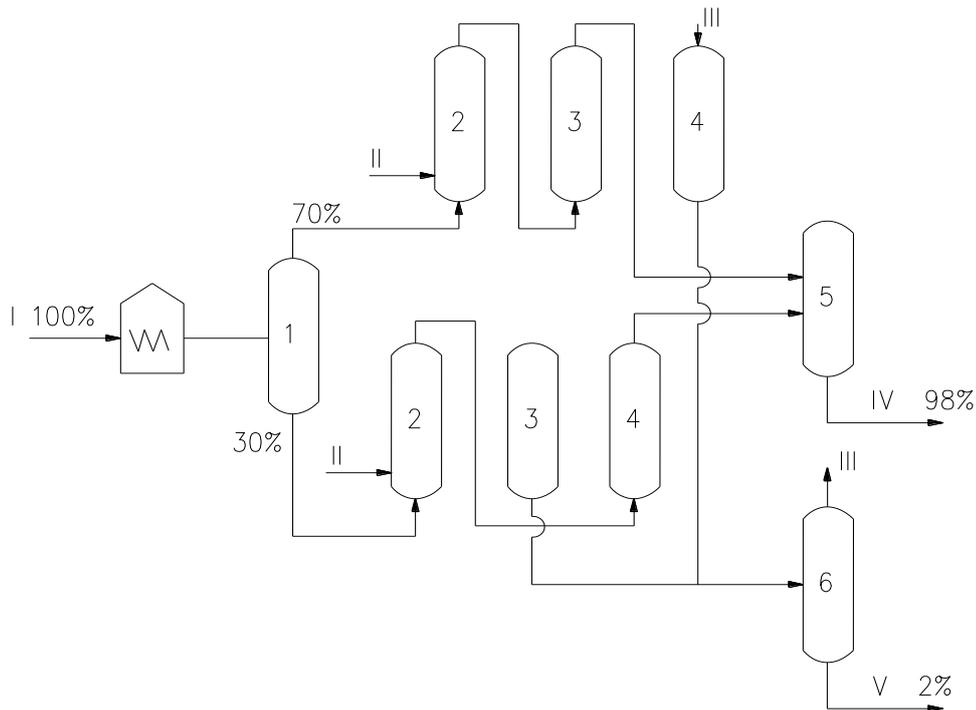
В источнике [298] рассматривается окисление сульфидов нефтяных фракций до сульфоксидов и сульфонов с использованием кислорода: «Окисление сульфидов нефти до сульфонов происходит в присутствии большого количества катализатора медленнее при более высоких температурах» (до 150 °С).

Однако, для промышленного внедрения процесса окисления сераорганических соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, требуется проработка мероприятий по защите оборудования от коррозии и утилизации образующихся побочных продуктов реакции.

Компания DS2 Tech совместно с Национальным институтом США Research Triangle Institute (RTI) разработали технологию окислительной десульфуризации DS2 Tech [211]. Пилотная установка была апробирована на НПЗ Foreland Refinery Corporation, Невада, США.

Технология позволяет:

- уменьшить содержание серы в нефтепродуктах до европейских стандартов;
- уменьшить содержание ПАУ.



1 – колонна; 2 – окислительная колонна; 3, 4 – адсорберы;

5 – ёмкость обессеренного дизельного топлива; 6 – колонна (регенерация растворителя).

I – высокосернистое дизельное топливо, II – окислитель, III – растворитель,

IV – обессеренное дизельное топливо, V – высокосернистый остаток.

Рисунок 1.3 – Технология очистки от серы высокосернистого
дизельного топлива DS2 Tech

В данной технологии сначала происходит окисление углеводородного потока (воздухом и озоном) на адсорбционном катализаторе. После насыщения серой адсорбент промывают полярным органическим растворителем и сушат азотом. Процесс проходит при температурах 70-90 °С и низком давлении. Остаточное количество высокосернистого углеводородного продукта (0,2 % масс.) может быть использовано в нескольких направлениях в зависимости от местонахождения установки и конечных задач пользователя. В тоже время о том, как на установке решены вопросы защиты оборудования от коррозии и утилизации побочных продуктов, не освещены.

Окисление сераорганических соединений озоном

В работах [21, 95, 241, 252] исследовано окисление сераорганических соединений дизельной фракции, содержащей 3,34 % масс. серы, в том числе 1,8 % – сульфидной, 0,32 % – сульфоксидной и 1,22 % – тиофеновой.

При расходе озона из дизельной фракции 96 г/кг удалено около 54 % серы. При расходе озона 288 г/кг удалено около 85 %, а при 384 г/кг – более 90 % серы.

Содержание серы в полученных экстрактах повысилось до 9,9 % масс. Окисленные сераорганические соединения представлены до 70 % масс. сульфоксидами и сульфонами. С увеличением концентрации озона количество сульфонов увеличивается.

Окисление сульфидов нефтяных фракций в сульфоны

Из литературы известно множество способов окисления сернистых соединений дистиллятных фракций нефти в сульфоны. При окислении сульфидов в сульфоны с применением пероксидом водорода в качестве окислителя и солей металлов в качестве катализатора установлены более жесткие режимы окисления, чем при окислении сульфидов в сульфоксиды. Окислению сульфидов в сульфоксиды пероксидом водорода в присутствии соединений молибдена и ванадия предшествует взаимодействие соединений молибдена и ванадия и пероксида водорода. В процессе образуются пероксомолибденовая и пероксованадиевая кислоты, которые способствуют возникновению донорно-акцепторной связи и тем самым увеличивают скорость образования сульфонов [287, 294]. В результате окисления при 100 °С сераорганических соединений перекисью водорода, при использовании в качестве катализатора молибдена и ванадия в количестве 0,01 % масс. на сырье, выход сульфонов достигает 85 %.

Полученные сульфоны извлекают из оксидата методами экстракции полярными растворителями и элюэнтной адсорбционной хроматографии на силикагеле. В работе [34, 100] описан способ, в котором один объём концентрата ароматических сераорганических соединений растворяют в 20 объёмах ледяной уксусной кислоты. Окисление проводится избыточным количеством водного раствора пероксида водорода при температуре 70 °С. Экстракцию сульфоксидов и аренов из оксидата проводят изопентаном при соотношении оксидат : изопентан 1 : 20 масс. Экстрактный раствор промывают водой. Осушенный экстракт пропускают через силикагель. Десорбцию с поверхности силикагеля ароматических углеводородов проводили с использованием изопентана, а сульфонов – смесью спирта и бензола. Полученные сульфоны не исследовались.

Авторы работы [48, 234] окислением концентрата ароматических углеводородов из нефтяной фракции получили два продукта – ароматические углеводороды без сераорганических соединений и концентрат сульфонов. Для этого они использовали описанный выше способ получения нефтяных сульфонов, уменьшив количество уксусной кислоты и упростив извлечение ароматических углеводородов и окисленных сульфидов из оксидата. Ароматические концентраты, смешанные с ледяной уксусной кислотой в пропорции 1:5 при температуре 80 °С, окисляют пероксидом водорода, взятым в трехкратном по сравнению со стехиометрическим количеством к содержанию общей серы. По завершении окисления сераорганических соединений оксидат разбавляют трехкратным объёмом дистиллированной воды. Ароматические углеводороды и окисленные сераорганические соединения всплывают, выделившись в отдельную фазу, которую отделяют и промывают водой и сушат. После чего ароматические углеводороды и окисленные сераорганические соединения пропускают через силикагель при соотношении 1:5 по массе. Петролейным эфиром элюируют.

Моноциклические ароматические углеводороды извлекли из адсорбционной колонки петролейным эфиром, бициклические углеводороды – бензолом, а сульфоны – спиртово-бензольной смесью. Полученный концентрат сульфонов представляет собой производные тиофенов и сульфидов. В усовершенствованном способе получения концентрата сульфонов из-за использования в реакции окисления большого количества уксусной кислоты осложняется выделение концентрата сульфонов.

Авторы работы [48] окисляли пероксидом водорода сераорганические соединения ароматических концентратов и фракции дизельного топлива в гетерогенной среде в присутствии ледяной уксусной кислоты 4-20 % масс. на сырьё при температуре 80-100 °С. Органический слой отделяли, промывали водой, обезвоживали и пропускали через силикагель. Так же, как в предыдущем способе, моноциклические арены извлекали из адсорбционной колонки петролейным эфиром, бициклические углеводороды – бензолом, а сульфоны – спиртово-бензольной смесью. В предложенном способе при снижении количества пероксида водорода и уксусной кислоты выход концентрата сульфонов больше.

В работах [283, 284, 288] проведено окисление пероксидом водорода сераорганических соединений дизельного топлива в присутствии серной и уксусной кислот с получением концентрата сульфонов.

В институте нефтехимии и катализа РАН [4, 83] разработан способ получения концентрата сульфонов окислением пероксидом водорода в среде уксусной кислоты сераорганических соединений каталитических газойлей, экстракцией концентрата сульфонов из оксидата разбавленной уксусной кислотой и парафиновыми углеводородами.

Во всех вышеприведённых способах получения концентрата сульфонов используются адсорбция на силикагели и извлечение их растворителями.

Кроме этого, используемая в способах уксусная кислота вызывает коррозию металлов. Всё это препятствует широкому внедрению в производство.

Из литературы известны исследования, направленные на поиск эффективных, не вызывающих коррозию растворителей для экстракции концентрата сульфонов из оксидатов. Большое количество исследований проведено по экстракции оксидатов серной кислотой [280], однако, она обладает низкой избирательностью к концентрату сульфонов при извлечении его из оксидата и вызывает коррозию металлов. В работе [156] в процессе получения сульфоксидов предлагается использовать ацетон, который является хорошим катализатором окисления и эффективным растворителем для извлечения сульфоксидов из оксидата, не вызывающий коррозию оборудования.

В тоже время при извлечении сульфонов из оксидатов ацетон проявляет низкую избирательность. При оптимальных условиях окисления и экстракции выход концентрата сульфонов составляет не более 70 % масс. В работах [108, 121] показано, что выход концентрата сульфонов увеличивается при экстракции оксидата этиленхлоргидрином. В работе [98] пероксидом водорода окислили тиофены до сульфонов и отделили их от ароматических углеводородов. В работах [5, 12] проведён анализ результатов многочисленных исследований по окислению сераорганических соединений нефтяных фракций разными авторами, согласно которым окисление сульфидов пероксидом водорода идет в комплексе из трех компонентов: сульфид – окислитель – растворитель.

В работах [115, 125, 267] разработана методика дифференциации сульфонов. Легкоокисляемая часть концентрата представлена производными циклических и ароматических сульфидов, а трудноокисляемая – производными тиофенового ряда [127].

Большой интерес к поиску эффективных технологий получения сульфоксидов и сульфонов вызван спросом на эти продукты. Наиболее широко для окисления сернистых соединений используются пероксид водорода, гидроперекиси, кислород и озон [5, 12]. И каждый из этих окислителей используется на действующих опытно-промышленных установках. По технологии UniPure Corp. И Техасо, Mustang Engineering на опытно-промышленной установке, работающей на НПЗ в США на побережье Мексиканского залива, пероксидом водорода в присутствии катализатора тиофеновые соединения превращаются в сульфоны. Реакция протекает под давлением, близким к атмосферному, при температурах ниже 121 °С. Водная фаза, в которой находятся отработанный катализатор и часть сульфонов, подается в блок регенерации катализатора, где также отделяют сульфоны.

Часть сульфонов также остается в нефтяной фазе, которую направляют на адсорбционную очистку. Для регенерации адсорбента применяют метанол. Целевым продуктом является дизельное топливо, содержащее 0,005 % масс. серы. При обессеривании 1000 баррелей в сутки дизельного топлива, содержащего 0,05 % масс. серы, образуется 1 тонна концентрата сульфонов.

В тоже время из-за низкой их избирательности используемого растворителя и образования трудноутилизируемых побочных продуктов при работе установок и повышенной коррозии оборудования эта технология не нашла широкого применения в промышленности.

1.3.3 Селективная очистка масляного сырья избирательными растворителями

На установках селективной очистки с применением полярных растворителей из масляных дистиллятов удаляют сераорганические, ароматические и смолистые соединения [38, 176, 233]. На промышленных

установках селективной очистки масел в качестве растворителей используют в основном фенол, фурфурол и N-метилпирролидон. Широкое применение селективная очистка растворителями нашла в производстве базовых масел, где требуется выдерживать оптимальный температурный градиент экстракции [50, 78, 80, 87]. В промышленных условиях при очистке масляных дистиллятов фурфуролом градиент экстракции в пределах 30-40 °С, тогда как при очистке масел фенолом или N-метилпирролидоном – всего 10-15 °С. Чем выше температурный градиент экстракции, тем выше скорость и четкость раздела рафинатной и экстрактной фаз.

Содержание аренов, смол и сераорганических соединений с повышением температуры кипения масляных фракций увеличивается. На эффективность процесса селективной очистки масел большую роль оказывает молекулярное строение используемого полярного растворителя [32, 42, 44, 45, 137].

Основные требования, предъявляемые к селективным растворителям, используемым при очистке минеральных масел:

- сочетание высокой избирательности и растворяющих свойств при низких температурах, для обеспечения лучшего контакта сырья и растворителя;

- одновременно, ограниченное растворение в желательных компонентах сырья, для упрощения регенерации растворителя из рафинатного раствора;

- вязкость при температурах экстракции должна быть достаточно низкой для эффективного смешивания растворителя с сырьём;

- хорошие деэмульгирующие свойства и отсутствие устойчивых эмульсий при смешивании с сырьём при незначительном гидродинамическом воздействии;

- для быстрого и четкого разделения образующейся дисперсии взаимодействующих фаз плотность растворителя должна отличаться от плотности сырья;

- достаточно высокая КТР сырья в растворителе, что позволяет проводить процесс экстракции при повышенных температурах и низкую температуру плавления сырья, облегчающую эксплуатацию технологической установки в зимний период;

- температура кипения, которая ниже температуры кипения сырья на 120-130 °С, что облегчает отделение растворителя от рафинатного и экстрактного растворов;

- отсутствие азеотропных смесей при кипении с водой, что упрощает схему регенерации растворителя;

- высокая термическая и химическая стабильность при длительной эксплуатации и хранении, отсутствие химического взаимодействия с компонентами очищаемого сырья;

- не вызывать коррозию аппаратуры, трубопроводов и оборудования технологической установки;

- низкая токсичность, взрыво- и пожаробезопасность;

- низкая теплота испарения растворителя с целью снижения энергетических затрат.

На установках селективной очистки российских НПЗ в настоящее время в основном применяется фенол.

Фенол более эффективен при экстракции высокомолекулярных масляных фракций [31, 296]. Основные преимущества фенола при очистке масел следующие:

- высокая растворяющая способность в отношении серасодержащих соединений и смол;

– им проводят селективную очистку всех масляных дистиллятов и деасфальтизаторов;

– растворяющая способность и избирательность фенола регулируется его обводнением.

С учетом этих достоинств построены первые установки селективной очистки масел фенолом на российских НПЗ. [270].

К недостаткам фенола можно отнести его токсичность и низкую избирательность по сравнению с N-метилпирролидоном. [130, 147, 259].

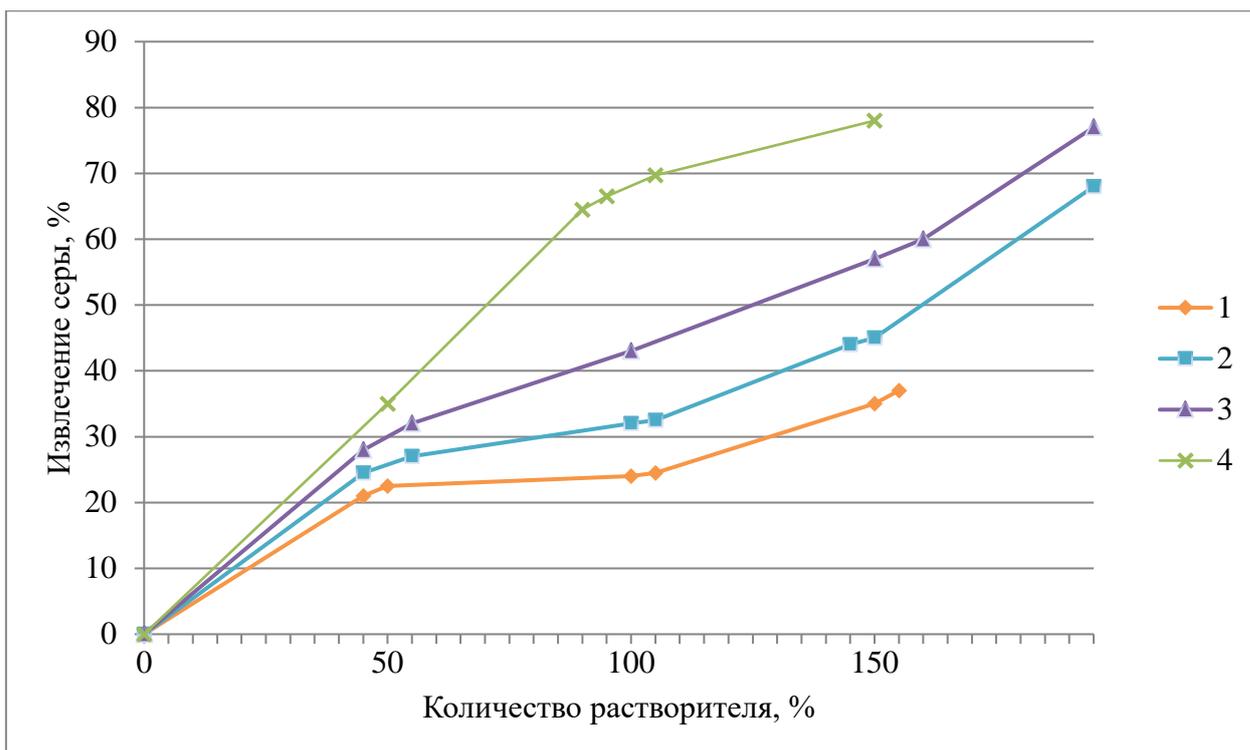
При добавлении к фенолу этилового или метилового спиртов, триэтил- и трипропилбората, триалкилфосфата его избирательность повышается. Однако, в промышленном масштабе эти добавки не нашли применения [130, 246, 299].

Фурфурол относится к числу полярных растворителей с хорошей избирательностью, нашедшего широкое применение на зарубежных НПЗ [9, 231]. При фурфурольной очистке масляных дистиллятов увеличивается выход рафинатов с меньшим содержанием ароматических углеводородов по сравнению с рафинатами фенольной очистки [172].

В фурфуроле ограниченно растворяются твердые парафины, парафино-нафтеновые углеводороды, асфальтены и серасодержащие соединения. В рафинате фурфурольной очистки повышенная коксуемость по сравнению с рафинатами фенольной и N-метилпирролидоновой очистки.

Фурфурол избирателен к полициклическим ароматическим углеводородам, мало и средневязких масляных дистиллятов. Он эффективен при очистке малосернистого масляного сырья.

На Рисунке 1.4 показаны результаты очистки серы из масляного дистиллята ромашкинской нефти, фракции 300÷400 °С фенолом, содержащим 5 % масс. воды и фурфуролом.



1 – сульфидная сера – фурфурол; 2 – тиофеновая сера – обводнённый фурфурол;
3 – сульфидная сера – обводнённый фенол; 4 – тиофеновая сера – обводнённый фенол.

Рисунок 1.4 – Результаты очистки сераорганических соединений из масляного дистиллята ромашкинской нефти, фракции 300÷400 °С фенолом, содержащим 5 % масс. воды и фурфуролом

Для получения рафината требуемого качества при фурфурольной очистке кратность растворителя к сырью увеличивается по сравнению с очисткой масляных дистиллятов фенолом [93, 102].

За рубежом наиболее широкое распространение при очистке масляного сырья нашёл N-метилпирролидон, представляющий собой малотоксичный сильнополярный растворитель [260, 303].

N-метилпирролидон избирательно очищает масляное сырьё от ароматических углеводородов и гетеросоединений [109, 166, 248, 304].

Вследствие акцепторного взаимодействия наблюдаются слабые комплексообразующие свойства молекул относительно ароматических углеводородов [51, 73, 111]. N-метилпирролидон воздействует на

нежелательные компоненты масляных фракций и гетеропримеси через вандер-ваальсовыи силы и комплексообразование, чем отличается от других полярных растворителей.

Все эти растворители по большей части предназначены для удаления смол и тиофенов, и показывают низкую эффективность очистки от сульфидов и дисульфидов. В тоже время после очистки масляного сырья N-метилпирролидоном в рафинате остается сравнительно большое количество сераорганических соединений, до 1 % масс. в виде тиамонцикланов, тиабцикланов, тиатрицикланов, тиаинданов, циклоалкилсульфидов и др.

Извлечение концентратов сульфоксидов

Сульфоксиды, полученные окислением сульфидов, имеют высокую полярность [48, 55, 83, 117, 234]. Это позволяет их селективно извлекать из оксидата полярными растворителями, кислотами и адсорбентами [292].

Детально исследованы следующие растворители: ацетон, фурфурол, фенол [230]. В работе [85] в качестве растворителей для экстракции сульфоксидов из оксидатов исследованы различные растворители и предложен изопропиловый спирт. В работах [11, 103] в качестве экстрагента сульфоксидов из оксидата предложен обводнённый ацетонитрил. В работах [43, 212] в качестве экстрагента сульфоксидов из оксидата предложены монометилловый и моноэтиловый эфиры этиленгликоля. Массовое соотношение оксидат : растворитель колеблется от 1:0,25 до 1:3.

Как было сказано выше, при окислении сульфидов у сульфоксидов повышается полярность, благодаря чему извлекаются селективно с помощью растворителей [226, 261].

В работе [38] из оксидатов нефтяных дистиллятов сульфоксиды выделяются водными растворами ароматических сульфокислот

(бензолсульфокислота, о-сульфобензойная кислота, п-толуолсульфокислота и др.) с последующей рекстракцией углеводородами. Предполагается, что водные растворы ароматических сульфокислот с сульфоксидами образуют комплексы, которые разлагаются при извлечении сульфоксидов органическими растворителями. Выход сульфоксидов при 4-х ступенчатой экстракции составил 95 % масс. В настоящее время для извлечения сульфоксидов из оксидата исследовано более сорока разных растворителей [38]. Сделан вывод, что наилучшую избирательность показывают растворители с функциональными группами =NH, -OH, -COOH.

В работе [39] энтальпии специфических взаимодействий протонодонорных соединений при растворении в нефтяных сульфоксидах использованы в качестве критерия избирательности при экстракции сульфоксидов из оксидатов.

Авторами работ [39, 297] экстракция сульфоксидов из оксидата проводится с использованием хлорной кислоты, образующей с сульфоксидами слабодиссоциированные и плохо растворимые перхлораты сульфоксидов, находящиеся между углеводородным и водным слоями. 42 %-ный водный раствор хлорной кислоты, взятый в количестве 1,5 г-эквивалентов к сульфидам в исходном сырье, дал хорошее количественное извлечение сульфоксидов из оксидатов фракций южно-узбекской и арланской нефтей. Для использования хлорной кислоты на промышленных установках необходимо внедрить специальные меры по технике безопасности для обслуживающего персонала, так как перхлораты некоторых сульфоксидов взрывоопасны. Авторами работ [40, 53] для экстракции сульфоксидов из оксидата предложены метанол и уксусная кислота.

В работе [48] сульфоксиды извлекали из оксидатов ацетоном, разбавленным водой (25 % масс.). Экстракцию сульфоксидов обводнённым ацетоном проводили при температурах 20-50 °С при массовых кратностях к

сырью: основного экстрагента 1:4; промывного растворителя (гептановой фракции) 1 : 0,4, выход сульфоксидов составил 90 % масс. [48, 83] Среди исследованных растворителей, на основании проведённого анализа, для выделения сульфоксидов из оксидатов наиболее используемыми являются серная кислота, ацетон и адсорбенты.

1.3.4 Очистка ионными жидкостями и комплексными соединениями

Рафинаты, полученные в условиях наложения ионного поля, характеризуются более низкими коэффициентами рефракции и низким содержанием в них серасодержащих соединений, особенно тиофенов и смол. Сульфиды удаляются ионными жидкостями из нефтяных фракций хуже, чем фенолом и фурфуролом.

В присутствии кислорода и воды ионные жидкости не вступают в реакцию с металлами, в реакциях окисления не разрушаются и могут многократно использоваться [17, 204, 219, 222]. Состав анионов и катионов ионной жидкости влияют на их абсорбционную емкость к серасодержащим соединениям и хорошо удаляют тиолы.

Ионные жидкости могут использоваться для извлечения окисленных серасодержащих соединений из несмешивающихся с нефтью органических растворителей. Известны способы выделения сераорганических соединений из нефтяных фракций растворами галогенидов металлов в органических растворителях, за счет эффекта координации. Сольватация неорганических веществ происходит за счёт донорно-акцепторных взаимодействий, водородных связей, а сольватация малополярных органических молекул происходит за счёт диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий [89, 199, 202].

1.3.5 Биодесульфуризация

При обессеривании нефтяных фракций с помощью микробов происходят аэробные и анаэробные преобразования серасодержащих соединений с образованием продуктов, растворяющихся в воде. Микробное обессеривание протекает избирательно по отношению к серасодержащим соединениям нефтяных фракций, при этом микробы с другими её компонентами не взаимодействуют. В создание промышленных технологий микробного обессеривания нефтяных фракций большой вклад внесли работы американских и японских учёных и специалистов [72].

1.3.6 Серноокислотная очистка

Серноокислотной очистке подвергаются маловязкие масляные дистилляты из легких малосмолистых в основном нафтеновых нефтей [16, 96].

Из-за селективных свойств серная кислота при низких температурах реагирует с углеводородными компонентами масел незначительно. Это позволяет моторным маслам в работающем в двигателях сохранить свой ресурс до очередной замены [149, 228]. При повышении температуры серноокислотной очистки уменьшается выход нефтепродукта и увеличивается количество кислого гудрона из-за сульфирования и повышения растворяющего действия кислоты к углеводородам [137, 263].

1.3.7 Очистка щелочами

Щелочная очистка в нефтепереработке может быть применена для очистки легких фракций нефти, например, бензино-лигроиновой, т.к. в них содержатся преимущественно низкомолекулярные сераорганические соединения (сероводород, легкие меркаптаны). Для тяжелых нефтяных

фракций требуется глубокая и сложная очистка [137]. При щелочной очистке масел образуются сернисто-щелочные отходы, которые необходимо нейтрализовать.

1.3.8 Адсорбционная очистка

На заре нефтепереработки установки адсорбционной очистки использовались для получения гидравлических, конденсаторных масел, а также для доочистки базовых масел. При этом улучшался цвет масел и повышалась их стабильность к окислению. С повышением молекулярной массы нефтяных фракций адсорбция углеводородов улучшается [223]. В настоящее время за рубежом интерес к адсорбционной очистке возрос, имеются промышленные установки, в которых адсорбенты используются для извлечения серасодержащих соединений из оксидатов.

1.4 Совершенствование процесса депарафинизации масел методом кристаллизации твёрдых углеводородов в растворе избирательных растворителей

Из-за необходимости использовать хладагенты для охлаждения сырья а также вследствие высоких температур при регенерации растворителя из депарафинированных масел и парафинов, процесс депарафинизации является одним из наиболее сложных и дорогостоящих в производстве масел, парафинов и церезинов. С целью снижения энергетических затрат на установках депарафинизации продолжают исследования.

В работах [92, 131] исследовано влияние качества сырья, его фракционного состава на кристаллизацию парафиновых углеводородов в кетон-ароматических растворителях. Исследованы условия разбавления сырья растворителем в работах [68, 194], скорости охлаждения растворов и

суспензий в работе [92], условия фильтрации парафиновых углеводородов и их промывки в работах [148, 281].

Большая часть твердых углеводородов способна к совместной кристаллизации с образованием зародышей кристаллов, которые притягивают из раствора образовавшиеся кристаллы твердой фазы.

С увеличением пределов выкипания масляной фракции концентрация парафиновых углеводородов повышается [279]. При охлаждении раствора образуются зародыши кристаллов малых размеров, увеличивается вязкость фракции. Это замедляет движение кристаллов парафиновых углеводородов в растворе для совместной кристаллизации. В этих условиях уменьшается скорость фильтрации парафиновой суспензии, уменьшается выход депарафинированного масла, увеличивается содержание масла в парафине.

На кристаллизацию парафиновых углеводородов большое влияние оказывают содержащиеся в сырье смол, которые при малых количествах в растворе замедляют образование зародышей кристаллов парафиновых углеводородов. При этом в присутствии смол остаточного происхождения образуются более крупные кристаллы.

Многочисленные исследования и практика подтвердили эффективность переработки узких масляных фракций с однородной структурой парафиновых углеводородов.

Большое значение на эффективность депарафинизации оказывают состав и кратность растворителя к сырью. Авторами работ [92, 114, 196, 215, 256, 274] исследованы и предложены для процесса депарафинизации смеси: метилэтилкетона с толуолом; ацетона с бензолом; метилизобутилкетона; дихлорэтана с бензолом; дихлорметана с бензолом, а также пропана и др. Исследованы также в качестве растворителей: «β-хлорэфиры, хлороформ, четыреххлористый углерод, пиридин, нитро- и хлорнитроалканы смеси кетона с пропаном или пропиленом, которые не нашли широкого

промышленного применения» [160]. Используемые в процессе депарафинизации растворители должны удовлетворять следующим требованиям:

- «полностью смешиваться с сырьем во всем диапазоне температур охлаждения при относительно невысоких кратностях разбавления сырья растворителем (200...250 % масс.);

- обладать минимальной растворяющей способностью по отношению к парафину и полностью растворять масляную часть сырья;

- минимально растворять воду и ограниченно растворяться в воде, эффективно осушаться и извлекаться из водных растворов;

- обеспечивать требуемое снижение вязкости жидкой фазы суспензии и обладать малой вязкостью;

- способствовать образованию хорошо фильтруемой твердой фазы с высокой проницаемостью и низким содержанием жидкой фазы.» [160]

Необходимо отметить, что до настоящего времени не найдено растворителя, полностью отвечающего перечисленным требованиям.

«Твердые углеводороды при растворении в неполярных (углеводородных) растворителях образуют молекулярные растворы. Их растворимость при температуре плавления становится неограниченной, что требует глубокого охлаждения для их выделения.» [160]. Исследования [24, 59, 232] показывают, что значительное влияние на растворимость парафина оказывает химическая природа углеводородного растворителя. «Растворимость твердых парафинов в непредельных углеводородах значительно ниже, чем в соответствующих предельных углеводородах. В сжиженных газах – пропане и бутане – растворимость парафинов достигает максимума» [160, 216].

Твердые парафиновые углеводороды ограниченно растворяются в ацетоне, метиэтилкетоне и метилизобутилкетоне, используемых в процессах

депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей. В работе [15] исследовано влияние промышленно выпускаемых реагентов (тетрагидрофурфуриловый спирт, метил-трет-бутиловый эфир, циклогексанол) в качестве модифицирующих добавок на эффективность выделения парафинового концентрата из масляного сырья в процессе низкотемпературной сольвентной депарафинизации. Установлено, что введение модификатора в промышленный растворитель (ацетон – толуол, метилэтилкетон – толуол) в количестве 0,5–2,0 мас. % влияет на структурно-групповой состав, выход и качество масла и гача. Эффективность воздействия модификатора зависит от схемы очистки: депарафинизация по схеме II позволяет снизить содержание смол и асфальтенов в 2 и 1,2 раза соответственно, а по схеме I снизить содержание серы в масле в 1,1 раза.

Однокомпонентные растворители не нашли широкого применения в процессах депарафинизации масел и обезмасливания гачей, перерабатывающих сырьё широкого фракционного состава, требующих регулировать растворяющую способность и избирательность растворителя [26, 110, 114, 274]. Поэтому на установках депарафинизации масел и обезмасливания гачей и петролатумов применяют в основном смешанные полярные и неполярные (или малополярные) растворители. Полярный растворитель осаждает парафиновые углеводороды, а неполярный растворитель – растворяет жидкую масляную часть сырья. Для обеспечения оптимальных условий депарафинизации масел, обезмасливания гачей и петролатума на практике предварительно подбирают оптимальный состав смеси растворителей.

На процесс депарафинизации и обезмасливания большое влияние оказывает степень разбавления сырья растворителем [92, 196, 215]. На практике поддерживается оптимальное соотношение сырья к растворителю не менее 1:3. При меньшей кратности образующаяся парафиновая суспензия

при низкой скорости охлаждения имеет мелкие кристаллы парафиновых углеводов, которые забивают фильтровальную ткань, снижают скорость фильтрации [171]. При этом уменьшается выход депарафинированного масла и увеличивается содержание масла в гаче. При увеличении кратности разбавления сырья растворителем сначала улучшается фильтрация, увеличивается выход депарафинированного масла и содержание масла в гаче. В тоже время перегружается система регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача и снижается производительность технологической установки. Для уменьшения вязкости парафиновой суспензии на практике широко используется возврат в парафиновую суспензию части фильтратного раствора, [26, 42, 45, 110]. При депарафинизации рафината дистиллятного сырья, как правило, разбавление растворителем составляет 2...3:1, для остаточного сырья – 3...4,5:1.

Большое влияние на показатели депарафинизации масел и обезмасливание гача оказывает скорость охлаждения раствора сырья. Для увеличения выхода и улучшения качества парафинов на установке депарафинизации масел целесообразно создание условий для образования твёрдых углеводов крупнокристаллической структуры, что подтверждено экспериментальными исследованиями и математическим анализом [213]. Отрицательно влияет также повышенная скорость охлаждения рафината и гача в растворителе. В этих условиях образуются мелкие кристаллы парафиновых углеводов, снижаются скорость фильтрации парафиновой суспензии и выход масла при депарафинизации и увеличивается содержание масла в парафине при обезмасливании. На выход и качество масел и парафинов в процессах депарафинизации и обезмасливания большое влияние оказывают состав сырья, применяемый растворитель, скорость охлаждения и соотношение растворителя к сырью, что подтверждается многочисленными исследованиями и практикой.

В 1927 г. на НПЗ в Лоуренсвилле (США) построена первая технологическая установка депарафинизации рафината смесью ацетона и бензола с использованием дисковых фильтров периодического действия. Образующийся при этом гач накапливался и повторно обезмасливался. В 1941 году на НПЗ в г. Олеуме (США) построена промышленная установка обезмасливания гача растворителями.

За прошедшее время с момента пуска первых установок депарафинизации и обезмасливания проведено множество исследований по совершенствованию и разработке новых процессов. В работах [97, 113, 114, 274] приведены результаты исследований по оптимизации концентрации парафиновых углеводородов в сырьевом растворе путём порционной подачи растворителя в кристаллизаторы на стадии охлаждения. Порционная подача растворителя нашла широкое применение на установках депарафинизации дистиллятных масел широкого фракционного состава и обезмасливания гачей.

На практике внедрён метод использования растворителя переменного состава, в соответствии с которым на разбавление масляного сырья впервые по потоку в кристаллизаторы предложено подавать растворитель с повышенным содержанием метилэтилкетона, а в конечные кристаллизаторы и в вакуумные фильтры на промывку парафина подавать растворитель с преобладающим количеством толуола. В работах [6, 135, 196, 215] приведены результаты исследований по применению в процессе депарафинизации растворителей переменного состава. Подача растворителя с повышенным содержанием кетонов в кристаллизаторы в момент зарождения кристаллов и с повышенным содержанием толуола в последние по потоку кристаллизаторы, а также на промывку вакуумных фильтров, позволяет повысить технико-экономические показатели процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей.

Продолжаются исследования по совершенствованию и разработке оборудования для установок депарафинизации масел и обезмасливания гачей. На ряде установок внедрены кристаллизаторы смешения, Dilchill, КС-40 [67, 176], пульсационного смешения [197, 301], испарительные на установках пропановой депарафинизации, новые способы холодной промывки лепешки на фильтрах, эффективные разбрызгивающие устройства, равномерно распределяющие растворитель и создающие сплошной слой растворителя на поверхности парафиновой лепёшки в вакуумных фильтрах [94, 106].

Для снижения содержания воды и масла в растворителе на установках депарафинизации масел и обезмасливания гачей внедрены современные ректификационные, испарительные, вакуумные, кетоновые колонны, мембраны [114, 214, 274]

С целью повышения скорости фильтрации парафиновой суспензии на барабанных вакуумных фильтрах рекомендованы [70, 79, 209] вместо хлопчатобумажных тканей синтетические технические ткани, а также металлические фильтры, состоящие из стержней призматической формы [167].

С целью утилизации асфальто-смолистых парафиновых отложений и расширения ресурсов парафинистого сырья предложены технологии по выделению из них парафинов [28, 75, 182].

Для улучшения процесса кристаллизации и фильтрации на установках депарафинизации масел и обезмасливания гачей используются специально разработанные модификаторы структуры, представляющие собой полярные добавки: полимеры и сополимеры сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, а также неполярные добавки: парафины и узкие фракции парафиновых углеводородов [14, 27, 92, 218]. При введении модификаторов структуры в дисперсную систему происходит четкое

разделение жидкой и твердой фаз. Авторы работ [164, 167] предложили использовать на установках депарафинизации и обезмасливания водные растворы NaCl, NaOH и др., которые эффективно работают в обводнённых кетон-ароматических растворителях. К сожалению, на российских НПЗ применение добавок в процессах депарафинизации и обезмасливания не нашли применения из-за дороговизны импортных и отсутствия отечественных добавок.

Для повышения эффективности кристаллизации твердых углеводов предложено на установках депарафинизации и обезмасливания использовать инертный газ [277], ультразвук [7, 23], электрические поля [8]. Автором диссертации теоретически и экспериментально обосновано использование соккинг-секции на заводских установках депарафинизации и обезмасливания масляного сырья для улучшения кристаллообразования и повышения скорости фильтрации твёрдых углеводов [178].

1.5 Современные требования к базовым маслам и нефтяным пластификаторам

Смазочные масла имеют важное значение, как и различные виды топлива, получаемые при переработке нефтяного сырья [137]. В Таблице 1.5 приведена классификация масел по API, в зависимости от индекса вязкости, содержания насыщенных соединений и серы [18].

Таблица 1.5 – Классификация базовых масел по API

Группа	Содержание насыщенных соединений, %	Содержание серы, %	Индекс вязкости	Технология производства
I	< 90	> 0,03	≥ 80 и < 120	селективная очистка
II	≥ 90	$\leq 0,03$	≥ 80 и < 120	гидропереработка
III	≥ 90	$\leq 0,03$	≥ 120	гидропереработка в жестких условиях
IV	полиальфаолефины			органический синтез
V	прочие, (сложные эфиры (эстеры)), гликоли			

В Европе используется VI группа базового масла на основе поливнутренних олефинов (PIO), GTL–получаемая синтезом жидких углеводородов из газа, по свойствам близка к базовым маслам III и IV групп.

Наибольшее производство в мире приходится на масла I группы (~80 %). В промышленно развитых странах производятся в основном базовые масла II, III и IV групп. Производство базовых и товарных масел в России представлено в Таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Производство масел в России

Компания	Предприятие	Мощность, тыс. т/Г
ПАО «НК «Роснефть»	ООО «Новокуйбышевский завод масел»	310
	ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»	300
	ПАО АНК «Башнефть»	317
ОАО «Лукойл»	ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»	490
	ООО «ЛУКОЙЛ- Волгограднефтепереработка»	590
	ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»	234
ОАО «Газпром нефть»	ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»	200
ЗАО «ФортеИнвест»	ОАО «Орскнефтеоргсинтез»	410
ОАО НК «Славнефть»	ОАО «Ярославнефтеоргсинтез»	250
ОАО «Татнефть»	ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл»	20

В России производятся базовые масла в основном I группы с содержанием серы 0,5-1,0 % масс. На предприятиях: ОАО «Лукойл» производят масла I и III группы; ОАО «Татнефть» производят масла II группы (изопарафиновое); ПАО «НК «Роснефть» производят масла II и III группы (изопарафиновое); ПАО «НК «Роснефть» производят масла II и III группы; ОАО «Газпром нефть» производят масла III группы; НПЦ СпецНефтьПродукт производят масла V группы (эфир). На Российских отечественных нефтеперерабатывающих заводах технология производства базовых масел включает установки вакуумной перегонки мазута, на которых получают масляные дистилляты и гудрон. Из масляных дистиллятов на установках селективной очистки получают рафинаты и экстракты. Из гудрона на установках деасфальтизации получают деасфальтизат и асфальт. Из деасфальтизата на установках селективной очистки получают высоковязкое остаточное масло. Из полученных рафинатов на установках

депарафинизации получают депарафинированные масла, а из гача на установках обезмасливания гача и петролатума, парафины и церезины. Из депарафинированных масел на установках гидроочистки, адсорбционной очистки или контактной очистки получают базовые масла, которые компаундируют с присадками для получения товарных масел.

В Таблице 1.7 приведены показатели качества базовых масел, получаемых при помощи селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов.

Таблица 1.7 – Показатели качества базовых масел селективной очистки

Показатель	М-6	М-8	М-11	М-14	М-16	М-18
Кинематическая вязкость, сСт, при температуре: 100 °С 0 °С, не более	6±0,5 1080	8±0,5 1200	11±0,5 2500	14±0,5 -	16±0,5 -	не менее 20 -
Индекс вязкости, не менее	90	90	90	90	90	90
Температура застывания, не выше	-15 °С	-15 °С	-15 °С	-15 °С	-15 °С	-15 °С
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05
Содержание общей серы, % масс., не более	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1
Количество остаточного компонента, % масс.	–	14	30	40	50	100

К желательным компонентам масел и нефтяных пластификаторов относятся жидкие парафиновые, нафтеновые, парафино-нафтеновые и малокольчатые ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями. К нежелательным компонентам относятся асфальто-смолистые вещества, гетеро- и металлоорганические соединения, твердые парафины,

нафтеноароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, которые повышают температуру застывания и ухудшают эксплуатационные характеристики нефтяных масел. Для повышения вязкостно-температурных характеристик масел проводят их селективную очистку от полициклических ПАУ, нафтеноароматических углеводородов с короткими боковыми цепями и смолисто-асфальтеновых веществ.

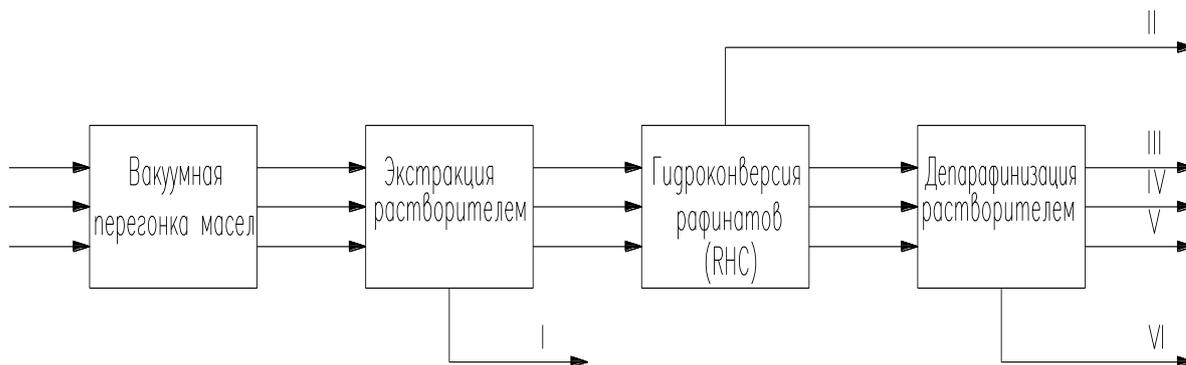
Химический состав масел и нефтяных пластификаторов определяет их эксплуатационные и экологические свойства и в основном зависит от природы нефти и способа получения [19, 20]. В Таблице 1.8 приведён углеводородный состав сернистой и малосернистой нефтей.

Таблица 1.8 – Углеводородный состав масел

Углеводородный состав, % масс.	Масло из сернистой нефти	Масло из малосернистой нефти
Парафино-нафтеновые	60,0	69,0
Ароматические:		
легкие	28,5	15,0
средние	6,0	10,0
тяжелые	3,3	4,5
Смолы	2,2	1,5

В отличие от базовых масел из нефтей с низким содержанием серы, в маслах на основе сернистых нефтей присутствуют тяжелые ароматические углеводороды и смолистые вещества, снижающие эксплуатационные характеристики нефтяных масел и пластификаторов.

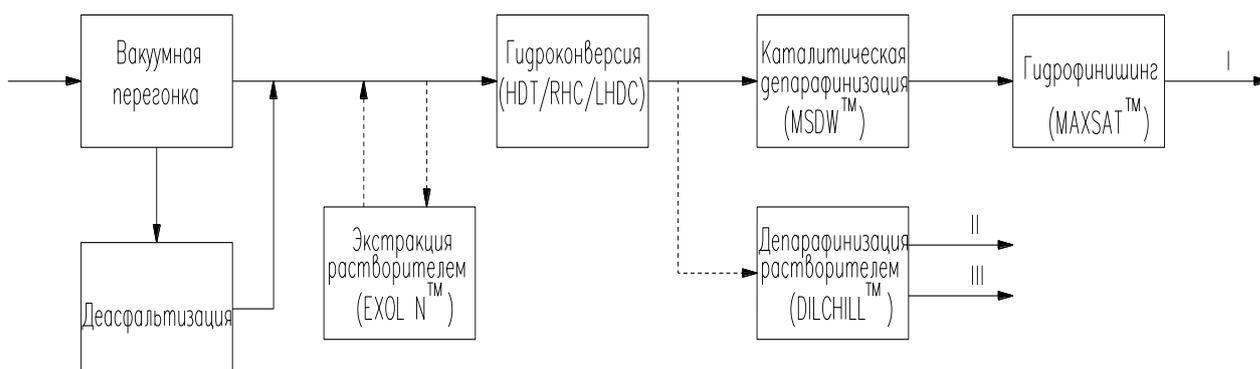
Современные технологии получения базовых масел II и III групп представлены на Рисунках 1.5, 1.6, 1.7, 1.8.



I – ароматический экстракт; II – топливо; III – легкие масляные фракции; IV – средние масляные фракции; V – тяжелые масляные фракции; VI – парафин.

Рисунок 1.5 – Схема получения базовых масел

На Рисунке 1.5 показан блок гидроконверсии рафината, позволяющий получать базовые масла II и III групп. Гидроконверсия рафината улучшает показатели качества рафината селективной очистки и позволяет получать качественные парафины с низким содержанием масла. «При совмещении гидроконверсии рафината с селективной каталитической депарафинизацией получают базовые масла с высоким индексом вязкости» [158, 192].

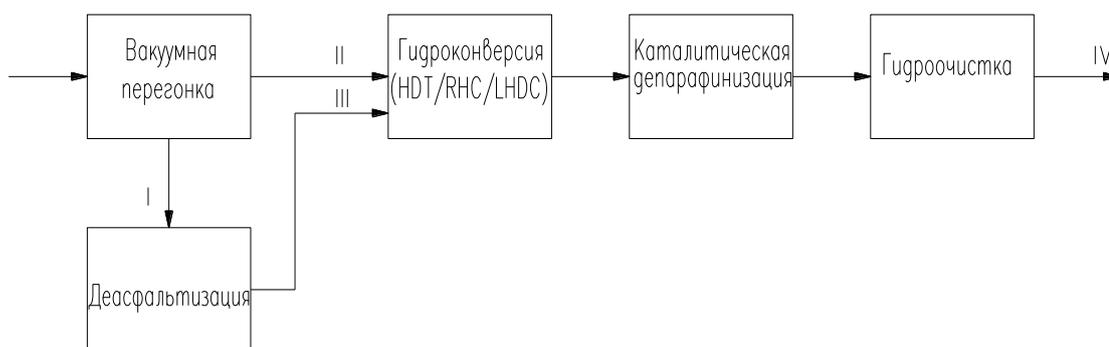


I – базовые масла групп II, III; II – базовые масла группы II; III – парафин.

Рисунок 1.6 – Схемы получения базовых масел II и III групп

На Рисунке 1.6 показаны технологические процессы: вакуумная перегонка; деасфальтизация; селективная очистка; гидрокрекинг; каталитическая депарафинизация; депарафинизация; гидрофинишнг. По

этой схеме получают базовые масла II и III групп, с высоким индексом вязкости, низким содержанием серы, азота, ароматических соединений, с улучшенным цветом и высокой термоокислительной стабильностью [158]. На Рисунке 1.7 показана схема получения базовых масел II и III групп без процесса получения парафинов.

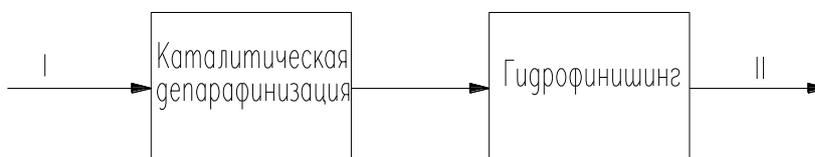


I – гудрон; II – вакуумный газойль; III – деасфальтизат нефти;

IV – базовые масла II и III групп.

Рисунок 1.7 – Схема получения базовых масел II и III групп без установок обезмасливания гачей

На Рисунке 1.8 представлена схема получения высокоиндексных базовых масел III⁺ из парафинов и гачей [158].



I – парафин; II – базовые масла III⁺ группы

Рисунок 1.8 – Схема получения базового масла III⁺ группы конверсией парафинов

Для получения товарных масел различного функционального назначения, в базовые масла вводят присадки. Так как эти присадки содержат молибден, барий, кальций, магний, фосфор, сера, цинк и др., то в маслах, в соответствии с экологическими требованиями, ограничивается содержание сульфатной золы, фосфора и серы. Ограничения по их содержанию в моторных маслах приведены в Таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Тенденции изменения качества моторных масел

Показатели	Зола сульфатная, % масс.	Фосфор, % масс.	Сера, % масс.	Испаряемость по NOACK,%
Масла для бензиновых двигателей				
Типичные значения для Евро 2	1,0-1,5	0,12-0,15	0,6-1,0	до 15
Типичные значения для Евро 3	1,0-1,5	0,10-0,12	0,4-0,8	до 13
Пределы для Евро 4, 5	0,5-0,8	0,05-0,08	0,2-0,3	до 10
Масла для дизельных двигателей				
Типичные значения для Евро 2	1,0-1,8	0,12-0,15	менее 1,5	15-17
Типичные значения для Евро 3	1,0-1,9	0,10-0,12	0,4-1,0	до 15
Пределы для Евро 4, 5	менее 1,0	менее 0,8	менее 0,3	12-15

Постоянно возрастают требования к трансмиссионным маслам, которые работают в исключительно жестких условиях эксплуатации агрегатов

трансмиссии специальных и транспортных автомобилей [227]. Ключевыми факторами инновации в трансмиссиях являются: снижение расхода топлива; плавное переключение передач; увеличенный срок службы и уменьшение размеров коробки передач. С изменением трансмиссий добавление аддитивных технологий также становится все более продвинутым. Чтобы гарантировать оптимальное трение в узлах трения в автоматических коробках переключения передач при любых обстоятельствах, модификаторы трения играют все более важную роль. В этом типе сложной трансмиссии, имеющей до 10 скоростей, очень важно, чтобы водитель мог переключаться плавно и без вибраций. Поскольку механические коробки передач способны справляться с большим крутящим моментом и работать более эффективно, этот тип трансмиссии также должен выдерживать больших нагрузок, чем раньше. Для современных механических коробок переключения передач разработаны трансмиссионные масла с противозадирными присадками, которые обеспечивают снижение износа трансмиссии даже при более высоких нагрузках.

Помимо поиска оптимального состава присадок [264], наблюдается рост использования синтетических базовых масел вместо минеральных. Это необходимо для того, чтобы трансмиссионное масло сохраняло свои свойства при самых различных температурах и условиях эксплуатации, даже при более длительных интервалах замены. Если раньше API GL-4 был общей спецификацией для жидкостей механических коробок переключения передач, то в настоящее время все чаще предписываются спецификации изготовителя комплексного оборудования. Количество спецификаций для жидкостей автоматических коробок передач исчисляется сотнями. Это привело к разработке трансмиссионных масел с широким спектром технических характеристик. Там, где механические коробки переключения передач менее универсальны, есть несколько автоматических коробок

передач с очень широким охватом спецификаций. Это означает, что один тип трансмиссионного масла подходит для различных типов транспортных средств, таких как Eurol ATF 1100 (Полностью синтетическое масло для автоматических коробок передач) и Eurol ATF 6700 для автоматических коробок передач. По мере дальнейшего развития трансмиссионных систем важность правильного смазочного материала также возрастет. В этом отношении решающее значение имеют совместимость с новыми материалами и требования к проводимости трансмиссионного масла в гибридных транспортных средствах для обеспечения оптимальной защиты при любых условиях эксплуатации. Каждый тип трансмиссий выдвигает индивидуальные требования к смазочному маслу [128].

Особое место среди смазочных материалов занимают жидкости для металлообработки, формовки, пластические смазки, твёрдые смазки, в разработке которых принимает участие автор диссертационной работы [112, 116, 193, 200].

Резинотехническая отрасль промышленности занимает особое место в экономике промышленно развитых стран. Резиновые изделия находят широкое применение в автомобильной промышленности, в производстве товаров широкого потребления и других отраслях. Поэтому резиновые изделия и её составляющие должны соответствовать экологическим требованиям. Одним из важных компонентов резинотехнических изделий, включая автомобильные шины, являются технологические масла (нефтяные пластификаторы и мягчители) [158, 295, 311]. В настоящее время в мире ежегодно производится и потребляется более 1,3 млн. т. технологических масел. В структуре потребления каучука данное направление составляет 15 %. В объеме производства минеральных масел доля технологических масел для получения автомобильных шин и каучуков достигает 90 % [46].

При использовании в качестве пластификаторов технологические масла уменьшают вязкость и повышают текучесть резиновых смесей вследствие стерических эффектов и понижения степени взаимного воздействия молекул каучука. Применение технологических масел дает возможность снизить себестоимость и повысить качество резиновых смесей [90, 114, 257, 274, 281].

При получении синтетических каучуков также применяются нефтяные технологические масла.

Такие масла включают в свой состав парафиновые, нафтеновые, а также ароматические углеводороды [114, 192, 257, 274], которые определяют их физико-химические и эксплуатационные свойства.

Для определения состава технологических масел приняты две системы их классификации. Одна из них – в соответствии с ASTM D 2140, где тип масла (парафиновое, нафтеновое или ароматическое) определяется на основании структур, к которым относятся атомы углерода, с учетом вязкостно-весовой константы [305].

По другой классификации масла делятся на группы (104В, 104, 103, 102, 101) по содержанию в них асфальтенов, полярных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, определяемому с помощью адсорбционной хроматографии по ASTM D 2007.

Для производства технологических масел применяют экстракты, полученные в процессе селективной очистки деасфальтизатов и масляных дистиллятов. Нафтеновые технологические масла получают из нефти с высоким содержанием циклоалканов.

Учитывая отсутствие на отечественных нефтеперерабатывающих заводах технологий получения экстрактов с низким содержанием ПАУ, то производимые нефтяные пластификаторы ПН-6, ПН-6К и др. из-за высокого содержания ПАУ, включая бензпирены, продолжают оставаться

канцерогенноопасными и в производстве современных резинотехнических изделий и шин не могут использоваться [192]. За рубежом и на единственном отечественном предприятии ЗАО «Торговый дом «ОРГХИМ» используют инновационные технологии очистки масел от ПАУ. В этих технологиях используются растворитель диметилсульфоксид и существующие процессы очистки, включающие экстракцию ПАУ растворителями, а также гидрогенизацию [198].

Технологические масла классифицируются в соответствии с их канцерогенностью (Таблица 1.10).

«DAE – необработанные дистиллятные ароматические экстракты: канцерогены группы 2 (возможно канцерогенные для человека); маркировка R45 (может вызвать рак).

TDAE – обработанные дистиллятные ароматические экстракты: относятся к канцерогенам группы 2, если содержание экстрагируемых диметилсульфоксидом веществ по методу IP 346 более 3 %.

MES – сольваты мягкой экстракции: относятся к канцерогенам группы 2 если содержание экстрагируемых диметилсульфоксидом веществ по методу IP 346 более %.» [257, 260]

В Таблице 1.10 также приведены дополнительные характеристики технологических масел, подлежащие контролю в соответствии со спецификацией [257, 260].

Таблица 1.10 – Свойства зарубежных технологических масел традиционного и нового ассортимента

Тип масла	Торговая марка	ρ (15 °С), кг/м ³	ν (100 °С), сСт	ВВК	C_A , %	$C_{ПАУ}$	T_c , °С
Масла фирмы Mobil и масло ПН-6							
DAE	Mobisol 30	990	25	0,935	37,0	7,0	-36
TDAE	Tyrex 20	965	20	0,900	27,0	1,8	-47
MES	Prorex 15	915	15	0,850	15,0	1,6	59
DAE	ПН-6	973	32	0,867	34,0	8,9	-39
Масла фирмы BP							
DAE	Enerflex 65	990	26	0,940	40,0	8,0-9,0	-
TDAE	Viva Tec 500	950	19	0,886	25,0	2,6	-46
MES	Viva Tec 200	915	16	0,884	14,0	1,6	58
DAE	Норман 346	973	32	0,867	27,5	< 2,9	-46

Примечание: ρ – плотность; ν – вязкость; ВВК – вязкостно-весовая константа; C_A – содержание ароматических углеводородов; $C_{ПАУ}$ – содержание ПАУ; T_c – температура стеклования.

В настоящее время на российских НПЗ производимые нефтяные пластификаторы ПН-6Ш и ПН-6К, содержащие более 3 % масс. ПАУ и относящиеся в связи с этим к типу масел DAE. В связи с этим, создание технологий получения экологически чистых нефтяных пластификаторов на российских НПЗ актуально.

Выводы к главе 1

Наилучший химический состав базовых масел и нефтяных пластификаторов в зависимости от природы сырья формируется в процессах ректификации, деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации, гидроочистки, гидрокрекинга и адсорбционной очистки.

В связи с возрастающими экологическими требованиями в базовых маслах сокращается содержание сераорганических соединений, а в нефтяных пластификаторах содержание ПАУ. В тоже время процессы гидроочистки и гидрокрекинга разрушают содержащиеся в масляных дистиллятах и деасфальтизате сераорганические соединения, превращая образующийся при этом токсичный сероводород в серу на установках серополучения. Всё это требует высоких эксплуатационных затрат. Современные установки селективной и адсорбционной очистки не позволяют получать современные масла и нефтяные пластификаторы с низким содержанием серы и ПАУ.

Важной предпосылкой эффективной переработки сернистых и высокосернистых нефтей, роста объемов выпуска современных нефтепродуктов является освоение новых эффективных процессов получения масел и нефтяных пластификаторов с выделением из масляных дистиллятов и деасфальтизата сераорганических соединений в виде сернисто-ароматических экстрактов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования и их характеристика

Исследовались масляные дистилляты и деасфальтизат ПАО АНК «Башнефть»; масляные дистилляты, деасфальтизат и экстракт ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез». Их качество приведено в Таблицах 2.1–2.3.

Таблица 2.1 – Качество масляных дистиллятов ПАО АНК «Башнефть»

Показатели качества	Маловязкий масляный дистиллят	Средневязкий масляный дистиллят	Высоковязкий масляный дистиллят	Деасфальтизат
Температуры кипения, °С	290-410	350-420	460-550	-
Вязкость при 100 °С, сСт	-	-	15,4	22,3
Вязкость при 50 °С, сСт	7,8	30,8	-	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	890	909	911	914
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4845	1,5006	1,5084	1,4995
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	200	208	228	231
Содержание общей серы, % масс.	1,39	1,84	1,95	1,87
Содержание сульфидной серы, % масс.	0,78	0,89	0,92	0,98
Содержание воды, % масс.	отс.	следы	следы	отс.

Таблица 2.2 – Качество масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»

Показатели качества	Маловязкий масляный дистиллят	Средневязкий масляный дистиллят	Вязкий масляный дистиллят	Деасфальтизат
Температуры кипения, °С	270-400	340-430	410-530	-
Вязкость при 100 °С, сСт	-	8,9	14,2	27,1
Вязкость при 50 °С, сСт	21,9	50,9	116,5	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	904	912	928	944
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5022	1,5099	1,5158	1,5005
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	205	220	228	230
Содержание общей серы, % масс.	1,86	1,92	2,12	2,31
Содержание сульфидной серы, % масс.	1,08	1,19	1,27	1,24
Содержание воды, % масс.	следы	следы	следы	отс.

Таблица 2.3 – Качество экстракта ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»

Наименование показателя	Значение
Вязкость при 100 °С, сСт	34,1
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,5340
Плотность при 20 °С, кг/м ³	930
Содержание ПАУ, % масс.	6,32
Содержание общей серы, % масс.	3,21
Содержание сульфидной серы, % масс.	1,73

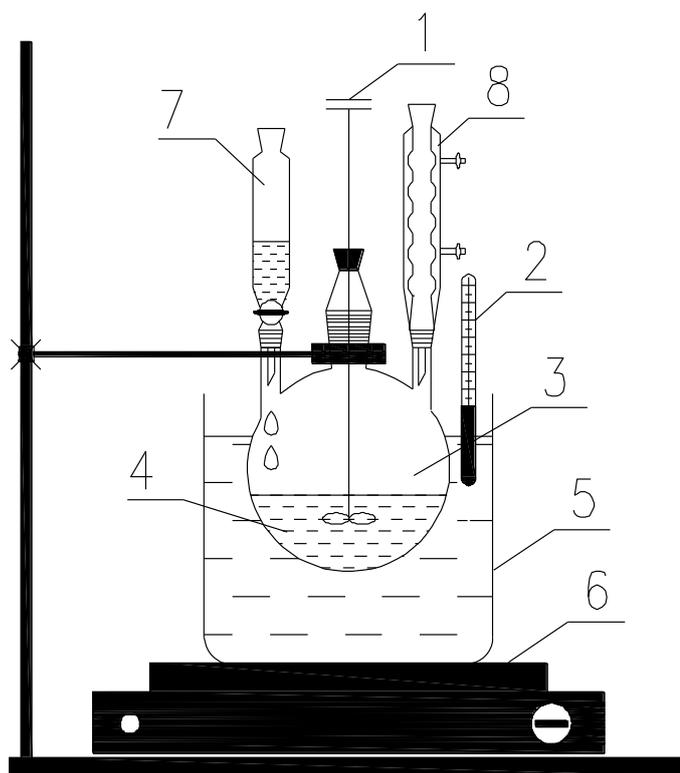
2.2 Методы исследования

2.2.1 Окисление

Окисление сераорганических соединений масляного сырья проводили на лабораторной установке, в состав которой входят колба с вращающимся в ней перемешивающим устройством, термометр, обратный холодильник, капельная воронка и термостат (Рисунок 2.1).

«Навеску сырья загружали в колбу, перемешивали, нагревали до заданной температуры, добавляли по каплям катализатор окисления и пероксид водорода из капельной воронки. В течение всего эксперимента температура поддерживалась на определенном уровне. Продолжительность окисления составляла 50 минут. Момент начала реакции отсчитывали с момента добавления к реакционной термостатируемой массе расчетного количества пероксида водорода.» [186]. После завершения окисления органический слой (оксидат) отделяли от водного раствора.

Сырьё и полученные продукты анализировали, в т.ч. с использованием универсального индикатора, разработанного с участием автора диссертации [208]. Очистку оксидатов масляных дистиллятов, деасфальтизатов и экстракта проводили растворителем и адсорбентом.



- 1 – перемешивающее устройство, 2 – термометр, 3 – трехгорлая колба,
 4 – оксидат, 5 – термостат, 6 – нагревающее устройство, 7 – капельная воронка,
 8 – обратный холодильник

Рисунок 2.1 – Лабораторная установка для окисления сераорганических соединений масляного сырья

2.2.2 Исследование сераорганических соединений в масляных дистиллятах и деасфальтизатах

При исследовании сераорганических соединений нефтяных фракций определяли активные сернистые соединения в соответствии с методиками, описанными в работах [65, 69, 114, 274, 282], а также определяли количество сернистых соединений и отдельные их классы в соответствии с методикой в работах [37, 55, 63, 117, 169].

2.2.3 Определение сульфидной и сульфоксидной серы

Сульфидная сера

В емкость помещают 0,02-0,03 г исследуемого продукта, измеряют массу с точностью до 0,0002 г. Массу подбирают так, чтобы на титрование было затрачено от 2 до 3 см³ титранта. К продукту добавляют растворитель объемом 25 см³, приготовленный в следующих пропорциях: 60 единиц уксусной кислоты, 35 единиц бензола и 5 единиц 1н-водного раствора соляной кислоты. Затем в емкость с раствором помещают платиновые электроды и магнитный элемент мешалки. Прибор рН 340 проверяется и настраивается заблаговременно, в соответствии с инструкцией. Включают мешалку, запускают процесс титрования. С использованием микробюретки вносят раствор йодноватокислого калия в 90 %-ной уксусной кислоте порционно по 0,1 см³ и через 0,5 мин. производят измерение потенциала, игнорируя последующее медленное движение стрелки. Скачок потенциала, соответствующий нефтяным сульфидам, составляет 700-800 мВ. После скачка добавляют ещё несколько порций раствора. Титрование оканчивают при достижении постоянного уменьшения прироста потенциала от добавления одинаковых порций раствора. Затем строят кривую в координатах «милливольты – миллилитры», по которой определяют эквивалентную точку.

Массовую долю сульфидной серы (S_s , % масс.) находят по формуле:

$$S_s = \frac{V \cdot T \cdot 100}{P}, \quad (2.1)$$

где V – объем 0,005 н раствора йодноватокислого калия в 90 %-ой уксусной кислоте, израсходованного на титрование, см³,

T – титр раствора йодноватокислого калия, г. серы,

P – масса продукта, г.

Титр раствора йодноватокислого калия определяют с использованием 0,1 н-водного раствора тиосульфата натрия. С помощью пипетки помещают в конические колбы по 10 см³ раствора йодноватокислого калия; добавляют дистиллированную воду (25 см³) и 1-н раствор серной кислоты (5 см³). После этого в быстром темпе приливают 10 см³ 10 %-ного раствора йодистого калия, интенсивно перемешивают, полученный йод оттитровывают с использованием раствора тиосульфата натрия. В конце процесса титрования добавляют раствор крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания. По формуле:

$$N = \frac{2}{3} \cdot \frac{V_1 \cdot N_1}{V}, \quad (2.2)$$

определяют нормальность йодноватистого калия.

V_1 – объем 0,1 н-раствора тиосульфата натрия, потраченного на титрование, см³;

V – объем раствора йодноватокислого калия, используемого для определения титра, см³;

N_1 – нормальность раствора тиосульфата натрия;

$\frac{2}{3}$ – коэффициент перерасчёта нормальности раствора йодноватистого

калия, учитывающий восстановление JO_3^- до одновалентного иона в процессе титрования сульфидов.

«Титр раствора йодноватокислого калия в 90 %-ной уксусной кислоте (T_s), г серы, определяют по формуле:

$$T_s = \frac{16,03 \cdot N}{1000}, \quad (2.3)$$

где N – нормальность раствора йодноватокислого калия;

16,03 – грамм-эквивалент серы при окислении сульфида раствором йодноватокислого калия.» [186]

Сульфоксидная сера

Массу исследуемого продукта подбирают так, чтобы на титрование было затрачено от 1 до 2 см³ титранта. К продукту добавляют уксусный ангидрид объемом 25 см³. Затем в емкость с раствором помещают стеклянные электроды и магнитный элемент мешалки прибора рН 340. Включают мешалку, запускают процесс титрования. С использованием микробюретки вносят раствор хлорной кислоты в диоксане порционно по 0,1 см³ и через 0,5 мин. производят измерение потенциала. Скачок потенциала, соответствующий нефтяным сульфоксидам, составляет 300-550 мВ. После скачка добавляют ещё несколько порций раствора. Титрование оканчивают при достижении постоянного уменьшения прироста потенциала от добавления одинаковых порций раствора. Затем строят кривую в координатах «милливольты – миллилитры», по которой определяют эквивалентную точку.

Массовую долю сульфоксидной серы (S_{SO} , % масс.) находят по формуле:

$$S_{SO} = \frac{V \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{P \cdot 1000} = \frac{32 \cdot V \cdot N}{P}, \quad (2.4)$$

где V – объём 0,05 моль/дм³ (0,05 н) раствора хлорной кислоты в диоксане, потраченного на титрование, см³;

N – молярная концентрация раствора хлорной кислоты в диоксане;

P – масса пробы, г;

32 – атомная масса серы.

Примечание: молярность (нормальность) раствора хлорной кислоты в диоксане устанавливают титрованием 2-3 навесок тщательно очищенного гуанида Ф [65]. Гуанид Ф чистят перекристаллизацией из этилового спирта.

2.2.4 Определение полициклических ароматических углеводов

Для оценки канцерогенности нефтяных пластификаторов использовали метод IP 346 (диметилсульфоксидный экстракт). Норма по содержанию ПАУ не более 2,9 % [64].

Диметилсульфоксид предварительно обрабатывают циклогексаном. Для этого в делительную воронку помещают 900 мл диметилсульфоксида и 70 мл циклогексана, встряхивают. Затем содержимое воронки отстаивают, пока нижний слой не станет полностью прозрачным. Нижний слой сливают и помещают в герметично закрытую ёмкость тёмного цвета с пластмассовой крышкой. Из хлорида натрия готовят 4 % водный раствор – растворяют 80 г хлорида натрия в двух литрах дистиллированной воды.

В чистый стеклянный стакан объемом 50 мл, взвешенный с точностью до четвертого знака, вносят масляную пробу массой $(4,00 \pm 0,15)$ г и снова взвешивают до четвертого десятичного знака. При необходимости пробу можно слегка подогреть. Отмеряют 45 мл циклогексана и вводят примерно 10 мл от этого объема в 250 мл делительную воронку. Используя оставшийся объем циклогексана, переносят количественно содержимое стакана в ту же воронку. Доводят до гомогенного состояния содержимое делительной воронки путем встряхивания и добавляют 100 мл диметилсульфоксида, заранее обработанного циклогексаном. Энергично встряхивают содержимое делительной воронки в течение 1 минуты, затем дают слоям полностью разделиться в течение 20 минут.

Сливают нижний слой ДМСО экстракта через делительную воронку, содержащую ватный тампон, в делительную воронку вместимостью 1000 см³, экстракт ДМСО должен быть прозрачным. Повторно проводят экстракцию верхнего слоя циклогексана с использованием 100 мл диметилсульфоксида, предварительно подвергнутого воздействию циклогексана. По окончании процесса разделения нижний слой помещают в ту же делительную воронку. Производят промывку ватного тампона с использованием 10 мл

обработанного диметилсульфоксида и сливают промывочную жидкость в воронку объемом 1000 см³.

Приливают 40 мл циклогексана и 400 мл 4 %-ного водного раствора хлорида натрия в делительную воронку объемом 1000 см³, в которую были помещены слои экстракта диметилсульфоксида, взбалтывают 2 минуты и оставляют до полного разделения слоев. Нижний слой, состоящий из ДМСО, воды и соли, сливают и переносят во вторую 1000 см³ делительную воронку, верхний слой циклогексана переносят в 250 см³ делительную воронку. Производят промывку первой 1000 см³ делительной воронки 2-мя объемами по 25 мл циклогексана, который после этого сливают в делительную воронку объемом 250 см³, затем 12 мл дистиллированной воды, которую сливают во вторую воронку объемом 1000 см³.

Приливают 40 мл циклогексана во вторую делительную воронку объемом 1000 см³ и проводят экстракцию находящегося в ней состава на протяжении 120 секунд. Нижний слой отделяют, а верхний помещают в делительную воронку объемом 250 см³. Производят промывку второй 1000 см³ делительной воронки 2-мя объемами циклогексана по 5 мл, который затем сливают в делительную воронку объемом 250 см³.

Производят промывку объединенных слоев циклогексана 2-мя объемами по 25 мл нагретого до 70 °С водного раствора хлорида натрия. После промывки раствор циклогексана осушают с использованием воронки со складчатым фильтром и 5 г безводного сульфата натрия. Очищенный фильтрат стекает в колбу объемом 250 мл с круглым дном. Производят промывку фильтра и осушителя 2-мя объемами циклогексана по 8 мл, который сливают в ту же колбу с круглым дном.

Подсоединяют колбу с круглым дном к ротационному испарителю, поднимают температуру нагревательной бани до 80 °С и под вакуумом выпаривают растворитель. Когда в колбе с круглым дном останется 15-17 мл

раствора циклогексана, медленно переключаются на атмосферное давление и вынимают колбу с круглым дном из нагревательной бани.

Взвешивают 50 мл колбу с точностью до 0,1 мг, количественно переносят в нее содержимое 250 мл колбы с круглым дном. Промывают 250 мл колбу тремя порциями циклогексана по 5 мл и собирают промывочную жидкость в 50 мл колбу, подсоединяют к ротационному испарителю. Выпаривают растворитель при температуре бани 80 °С в течение 15 минут, а затем поднимают температуру до 110-116 °С, создают вакуум и продолжают выпаривание в течение еще 1 часа.

Колбу охлаждают, взвешивают с точностью до 0,1 мг, определяют коэффициент рефракции экстракта полициклической ароматики (ПЦА) при температуре 80 °С. Далее полициклическую ароматику кратко именуем ПАУ

Содержание экстракта ПАУ рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Содержание экстракта ПАУ, вес \%} = \frac{100(C - B)}{A}, \quad (2.5)$$

где A – вес масляной пробы, используемой в экстракции ДМСО;

B – вес 50 мл колбы с круглым дном;

C – вес 50 мл колбы с круглым дном, включая экстракт ПАУ.

За результат принимают среднее арифметическое значение двух измерений.

Рассчитывают коэффициент рефракции экстракта ПАУ при 25 °С из значения, измеренного при 80 °С по формуле:

$$n_D^{25} = n_D^{80} + 0,0222, \quad (2.6)$$

где n_D^{80} – коэффициент рефракции экстракта ПАУ, измеренный при 80 °С;

n_D^{25} – коэффициент рефракции экстракта ПАУ при 25 °С [85].

Таблица 2.4 – Значения коэффициента рефракции экстракта ПАУ

	Экстракт ПАУ	Коэффициент рефракции
Повторяемость	0,112 X ⁰⁷	0,0040
Воспроизводимость	0,228 X ⁰⁷	0,0280

где X – среднее значение двух результатов экстракции ПАУ.

Точные значения типичных значений X приведены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Точные значения типичных значений X

Экстракт ПАУ, X вес %	Повторяемость	Воспроизводимость
1	0,1	0,2
3	0,2	0,5
5	0,3	0,7
7	0,4	0,9
9	0,5	1,0
11	0,6	1,2
13	0,6	1,3
15	0,7	1,5

2.2.5 Определение ингибирующего действия оксидата низкозастывающего экстракта по методу холодного стержня

Для оксидата низкозастывающего экстракта ингибирующее воздействие оценивают с использованием метода холодного стержня (РД 39-3-1275-8).

Схема установки для определения ингибирующего действия приведена на Рисунке 2.2. Установка – это герметичная стеклянная емкость с

установленным в крышке холодным стержнем. Холодный стержень – полый цилиндр из нержавеющей стали с контуром охлаждения, через который подается холодная вода.

Порядок проведения опыта: в установку помещают 100–250 г исследуемой нефти. На дне размещают элемент магнитной мешалки, закрывают емкость крышкой с холодным стержнем. После этого емкость располагают на корпусе магнитной мешалки с возможностью нагрева. Между нефтью в емкости и холодным стержнем создают разность температур, приняв за базовую температуру начала кристаллизации парафинов: температура нефти поддерживается на 5°С выше базовой, температура холодного стержня – на 5°С ниже. Вследствие этого на поверхности стержня начинают осаждаться парафины. Процесс занимает от 3 до 8 часов. Затем холодный стержень извлекают, поднимают его температуру до +30 °С и оставляют на 10–20 минут, давая стечь остаткам нефти. Далее асфальто-смолистые парафиновые отложения взвешивают. Затем весь описанный процесс осуществляют с нефтью с добавленным ингибитором (оксидат низкозастывающего экстракта) асфальто-смолистых парафиновых отложений.

Рассчитывают ингибирующую способность оксидата низкозастывающего экстракта по следующей формуле:

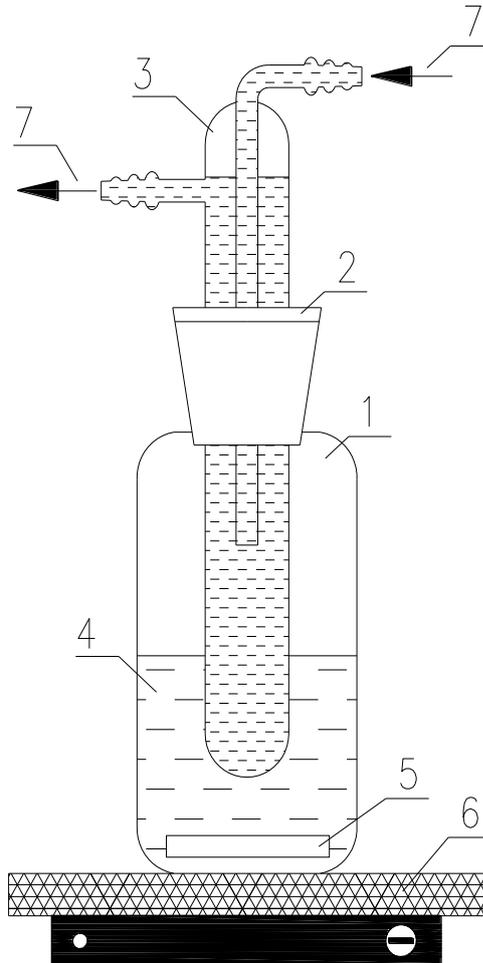
$$K = ((M_2 - M_1) / M_2) * 100, \quad (2.7)$$

где K – коэффициент ингибирования асфальто-смолистых парафиновых отложений, %

M_1 – количество асфальто-смолистых парафиновых отложений на холодном стержне после ввода оксидата, г

M_2 – количество асфальто-смолистых парафиновых отложений на холодном стержне до ввода оксидата, г

С целью повышения точности и повторяемости, а также экономии времени, для сопоставления эффективности ингибиторов и оценки влияния их концентрации как правило осуществляют несколько опытов одновременно.



- 1 – герметичная емкость, 2 – крышка, 3 – холодный стержень, 4 – нефть,
 5 – магнитное перемешивающее устройство, 6 – магнитная мешалка с нагревом,
 7 – хладагент (вода)

Рисунок 2.2 – Установка для определения ингибирующего действия оксиданта по методу холодного стержня

2.3 Характеристика реагентов и катализаторов

Окислители: пероксид водорода 30 % масс., по ГОСТ 177-77, марки «Б»; гидропероксид трет-амила, кумила, трет-бутила 99,4 % масс., гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76 и гипохлоритные сточные воды ОАО «Башкирская содовая компания».

Катализаторы и реагенты: серная; азотная; метафосфорная; селенистая; селеновая; толуолсульфиновая; уксусная; муравьиная; вольфрамовая; ванадиевая; молибденовая кислоты; ацетил хрома; октадецилтриметиламмоний хлорид; октадецилтриэтиламмоний бромид; гексадецилтриметиламмоний хлорид; тетрабутиламмоний бромид; тетрабутоксититан; оксид ванадия; нафтенат ванадия; оксид молибдена; стеарат молибдена; нафтенат молибдена; триэтилборат; ацетон; метилэтилкетон; этилбутилкетон; циклогексанон; масляный альдегид; ацетофенон; циклопентанон; изовалериановый альдегид; четвертичные аммониевые соли брома и хлора; рапсовое и касторовые масла; разработанный с участием автора катализатор окисления – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена.

Растворители: N-метилпирролидон, фенол, фурфурол, ацетон.

2.4 Методы проведения экстракции. Очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата избирательными растворителями

Однократную экстракцию масляных дистиллятов полярными растворителями проводили по общепринятой методике. Сырье и растворитель загружали в экстрактор (Рисунок 2.3). После установления в экстракторе требуемой температуры содержимое перемешивали в течение 15 минут, отстаивали в течение 20 минут.

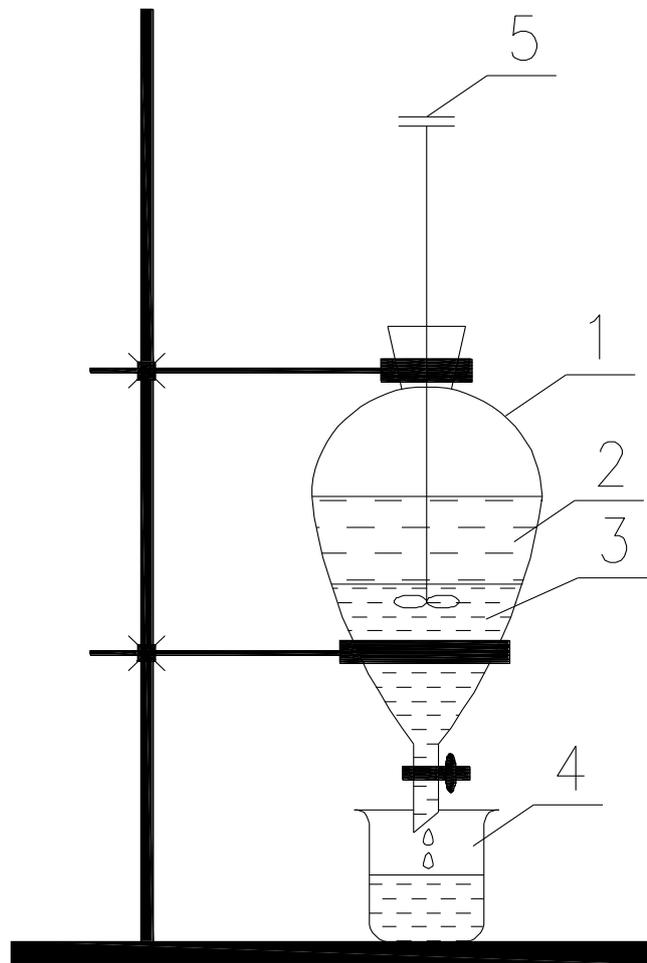
Экстрактный раствор отделяли от рафинатного раствора декантацией. Рафинатный и экстрактный растворы промывали горячей водой от

растворителя. При проведении экстракции масляного дистиллята ацетоном рафинатный и экстрактивный растворы меняются местами – рафинатный раствор собирается внизу экстрактора.

После окончания промывки рафинат сливают из экстрактора, определяют выход рафината и обезвоживают хлористым кальцием.

Экстрактивный раствор также промывают водой, обезвоживают и анализируют.

На Рисунке 2.3 показана лабораторная установка для проведения экстракции масляного сырья полярным растворителем.



1 – экстрактор; 2 – рафинатный раствор; 3 – экстрактивный раствор; 4 – стакан; 5 – мешалка

Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для проведения экстракции

масляного сырья полярным растворителем

Противоточную многоступенчатую экстракцию масляного сырья в противотоке проводили по схеме Нэша и Хантера [307], которая представлена на Рисунке 2.4.

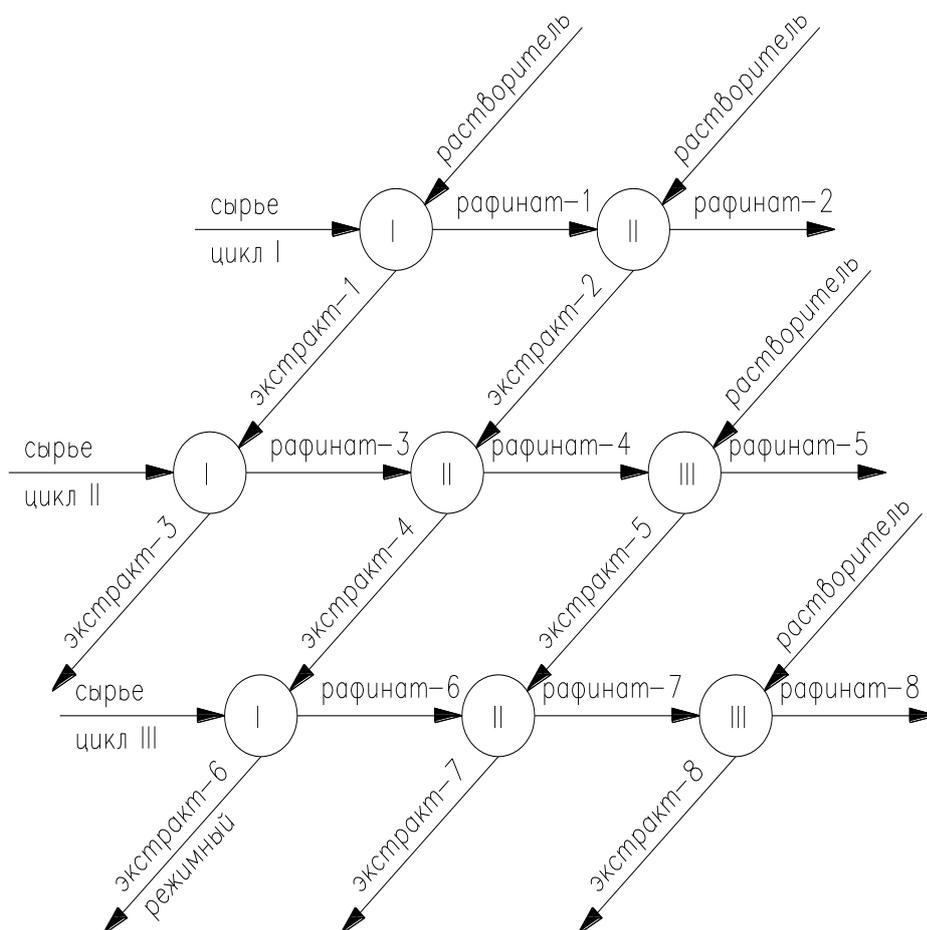
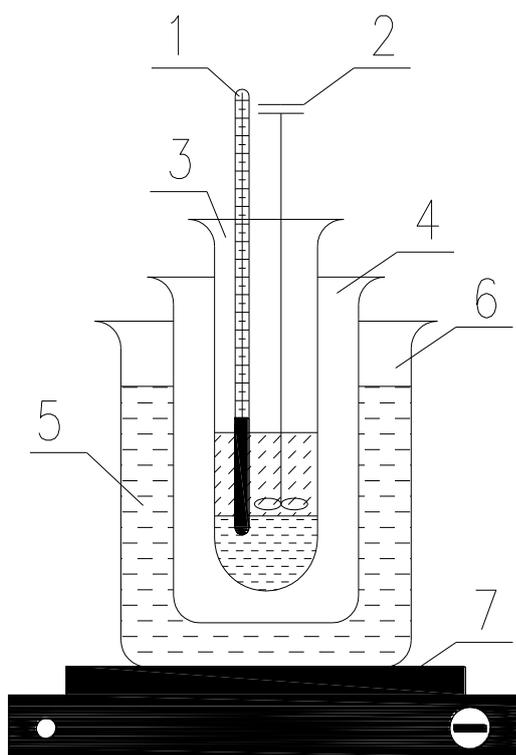


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема Нэша и Хантера

Трехступенчатый противоток с многократным смешиванием в экстракторе экстрактного и рафинатного растворов моделирует работу экстракционной колонны установки селективной очистки полярным растворителем масляного сырья [24, 59].

2.4.1 Определение критической температуры растворения масел (КТР) в полярном растворителе

Во внутреннюю пробирку предварительно взвесив наливают масляное сырьё и растворитель. При постепенном нагревании тщательно перемешивают содержимое пробирки кольцевой мешалкой. При неизменной кратности растворителя с повышением температуры сырьё полностью смешивается с растворителем. Температура, при которой система становится однофазной, называется критической температурой растворения масляного сырья. По полученным значениям КТР строится график кривой критической температуры растворения масляного сырья в растворителе [138, 141].



1 – термометр, 2 – кольцевая мешалка, 3 – пробирка, 4 – стакан,
5 – теплоноситель, 6 – ёмкость, 7 – нагреватель.

Рисунок 2.5 – Лабораторное оборудование для определения критической температуры растворения масляного сырья в полярном растворителе

2.4.2 Определение коэффициента рефракции нефтепродукта

Определение коэффициента рефракции нефтепродукта проводится по ГОСТ 18995.2 при температуре 50 °С рефрактометром ИРФ-22.

2.4.3 Определение кинематической вязкости масляного сырья

Кинематическая вязкость является одним из основных показателей качества масла, определяли по ГОСТ 33-82 с помощью капиллярных вискозиметров. Для экспресс-анализа использовался вискозиметр В-200А разработанный с участием автора диссертации.

2.4.4 Определение количественного содержания воды

Для определения количественного содержания воды в нефтепродуктах использовали способ Дина и Старка по ГОСТ 2477-44 и Анализатор нефтепродуктов А-100, технические условия ТУ 4217-002-64147752-2012, разработанный с участием автора диссертации [255].

2.4.5 Определение температуры плавления нефтепродуктов

Температуру плавления нефтепродукта определяли по ГОСТ 23683-89. Пробу парафина расплавляли, нагревали, и шарик термометра погружали в расплавленный нефтепродукт. Затем термометр вставляли в пробирку с корковой пробкой и вращали в горизонтальном положении. Температуру, при которой капля нефтепродукта затвердевает на шарике термометра, принимали за температуру плавления. Определение температуры плавления проводили 3 раза и, если расхождение результатов не превышало 1 °С, брали среднее значение из них.

2.4.6 Определение работоспособности смазочного материала

Для экспресс-анализа сырья, реагентов и полученных нефтепродуктов использовалась цифровая аналитическая система в составе маслотестера ТУ 4217-001-64147752-2011, вискозиметра В-200А, анализатора нефтепродуктов А-100, датчика СКИА, универсального индикатора, разработанная с участием автора диссертации [91, 254].

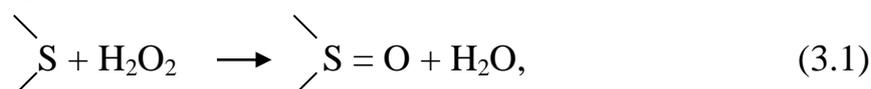
2.4.7 Определение содержания общей серы

Определение содержания общей серы проводилось на рентгено-флуоресцентном анализаторе Lab-x 3500 по ASTM 4292-02, в очищенном продукте на спектрометре МГА фирмы «Asomainstruments» (США), сераорганические соединения определялись на хромато-масс-спектрометре типа 4021 фирмы «Finnigan» (США), содержание сульфидной серы – потенциометрической йодатометрией, содержание сульфоксидной серы – титрованием анализируемого продукта в неводном растворе хлорной кислоты в диоксане. Содержание сульфонов определяли на ИК-спектрометре Perkin Elmer. Для оценки канцерогенности нефтяных пластификаторов использовали метод IP 346 (диметилсульфоксидный экстракт). Трибологические характеристики смазывающих материалов исследовали на четырёх шариковой машине трения по ГОСТ 9490-75.

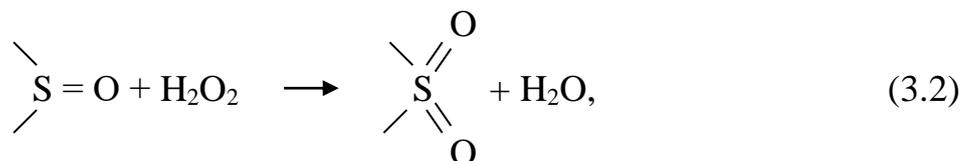
ГЛАВА 3. ОКИСЛЕНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ДЕАСФАЛЬТИЗАТА

В данной главе исследовано селективное окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов различными окислителями в присутствии катализаторов с целью выделения их и получения базовых масел с низким содержанием серы [145, 152].

При взаимодействии сераорганических соединений с пероксидом водорода образуются сульфоксиды и вода.



А также сульфоны.



где $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array}$ – фрагмент сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизатов;

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ – фрагмент сульфоксидов масляных дистиллятов и деасфальтизатов;

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ – фрагмент сульфонов масляных дистиллятов и деасфальтизатов.

В результате проведённых исследований установлено, что сначала в нефтепродуктах окисляются содержащиеся в них сульфиды, затем тиофены и углеводороды. Образующиеся при этом сульфоксиды и сульфоны легко растворяются в полярных растворителях и выделяются с ароматическими углеводородами в отдельную экстракционную фазу.

При проведении исследований в качестве окислителей использовали водный раствор пероксида водорода, гидропероксиды трет-амила, кумила, трет-бутила, а также гипохлориты натрия и кальция. Окисление проводили в трехгорлой колбе. По завершению окисления органический слой (оксидат) отделяли от водного раствора и обезвоживали.

3.1 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии кислот

Закономерности окисления сераорганических соединений пероксидом водорода в основном изучены в кинетической области. Исследовали влияние природы сырья, окислителя, катализатора, температуры, скорости перемешивания на окисление серасодержащих соединений масляного сырья [271]. При увеличении концентрации пероксида водорода от 5 до 30 % масс. за одинаковую продолжительность времени выход сульфоксидов увеличивается в 2 раза. При повышении температуры нагрева на 50 °С скорость окисления увеличивается в 8 раз. В Таблице 3.1 приведены сравнительные результаты окисления сульфидов масляных дистиллятов в присутствии различных кислот [286].

Из данных Таблицы 3.1 видно, что кислоты по каталитической активности располагаются в ряд: селенистая > п-толуолсульфиновая > уксусная > селеновая > серная. «В присутствии селенистой кислоты скорость реакции окисления зависит от порядка внесения селенистой кислоты в реакционную систему. Предварительное выдерживание селенистой кислоты с пероксидом водорода приводит к исчезновению индукционного периода, наблюдаемого при одновременном смешивании реагентов. Селенистая кислота легко реагирует с пероксидом водорода с образованием селеновой кислоты через стадию пероксоселенистой кислоты. Добавка в реакционную смесь селеновой кислоты не дает такого же эффекта ускорения, как равные

количества селенистой кислоты.» [287]. Образование пероксоселенистой кислоты ускоряется в присутствии минеральных кислот. Совместное присутствие селенистой и серной или соляной кислоты обеспечивает 78 %-ную конверсию сульфидов в сульфоксиды при температуре 20 °С за 40-50 мин.

Таблица 3.1 – Результаты окисления сераорганических соединений в масляных дистиллятах и деасфальтизате пероксидом водорода с применением кислот в качестве катализатора

(Время окисления: 40 мин, температура: 70 °С, расход пероксида водорода: 3 % масс. на сырьё)

Кислота	Средневязкий масляный дистиллят/деасфальтизат			
	Катализатор, % масс. на сырьё	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, %
-	-	0,09/0,12	0,08/0,11	10,8/10,2
Азотная	0,4	0,51/0,65	1,10/1,00	59,1/60,2
Селенистая	0,3	0,75/0,80	1,80/2,10	76,3/77,3
Селеновая	0,5	0,45/0,58	0,70/0,90	52,2/55,4
Толуолсульфиновая	0,5	0,65/0,74	1,20/1,00	74,7/73,1
Серная	0,5	0,40/0,45	2,40/2,80	47,0/48,5
Муравьиная	0,5	0,61/0,75	1,60/2,00	72,5/73,5
Уксусная	1,0	0,60/0,73	2,00/2,10	70,3/70,2

«Предварительное выдерживание уксусной и п-толуолсульфиновой кислот с пероксидом водорода не ускоряет образование сульфоксидов, как в случае окисления в присутствии селенистой кислоты. Окисление сульфидов в присутствии смеси уксусной или п-толуолсульфиновой кислоты с серной

кислотой позволяет увеличить выход сульфоксидов до 28 % по сравнению с выходом сульфоксидов с каждой из кислот. Из-за низкой технологичности процесса эксперименты по получению перуксусной и пероксосульфидной кислот автором диссертации не проводились, так как по аналогии с вышеприведёнными работами можно допустить, что при окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизаторов с использованием смеси уксусной или *n*-толуолсульфидной кислоты с серной кислотой образуется соответственно перуксусная и пероксосульфидная кислоты, которые и ускоряют окисление сульфидов. Аналогична схема окисления 50 %-ным водным раствором перуксусной кислоты сульфидов в масляном дистилляте.» [287, 290]. В процессе окисления сераорганических соединений с использованием кислот окисляются и компоненты сырья, о чём свидетельствуют ухудшение цвета, повышение вязкости на 3,5 %, коэффициента рефракции, кислотности и коррозионной активности оксидата. В связи с этим были исследованы в качестве катализаторов: соединения металлов; карбонильные соединения; четвертичные аммониевые соли брома и хлора; растительные масла.

3.2 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов пероксидом водорода в присутствии соединений металлов

С целью исключения из технологии окисления масляного сырья пероксидом водорода кислот в качестве катализаторов, из-за коррозии оборудования, в работе [151, 236] в качестве катализаторов исследованы соединения металлов. Соединения металлов переменной валентности в отличие от соединений металлов постоянной валентности повышают скорость окисления сераорганических соединений масляного сырья. Сравнительные результаты окисления приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода 3 % масс. на сырьё в присутствии катализаторов постоянной и переменной валентности

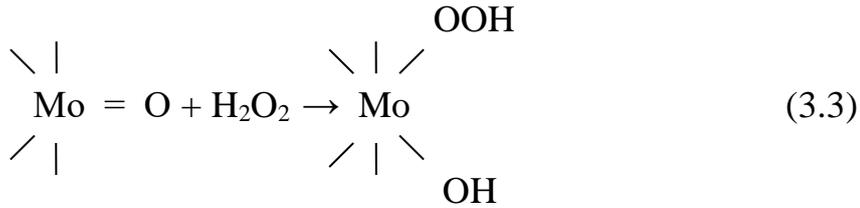
Наименование катализатора	Средневязкий масляный дистиллят/деасфальтизат			
	Содержание катализатора % масс. на сырьё	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, %
Ванадиевая кислота	0,005	0,30/0,38	1,10/1,30	35,1/35,5
Нафтенат ванадия	0,005	0,34/0,42	1,20/1,30	38,5/38,5
Вольфрамовая кислота	0,005	0,28/0,33	1,20/1,50	34,2/34,1
Нафтенат вольфрама	0,005	0,30/0,35	1,20/1,20	36,8/35,5/36,5
Молибденовая кислота	0,005	0,63/0,76	1,10/1,20	74,3/75,1
Нафтенат молибдена	0,005	0,64/0,77	1,20/1,30	75,0/74,5
Оксид молибдена(VI)	0,005	0,62/0,73	1,40/1,30	71,3/70,2

Исследованные металлы по своей активности улучшения окисления сульфидов средневязкого масляного дистиллята и деасфальтизата в сульфоксиды располагаются в ряд: молибден > ванадий > вольфрам. В результате проведённых исследований реакция окисления сераорганических соединений масляного сырья происходит следующим образом. «Сначала идёт реакция пероксида водорода с оксидом молибдена и окисление сульфидов образующейся пероксомолибденовой кислотой, которая обнаружена в продуктах окисления.» [287]

В работе [186] синтезировали пероксокомплексы ряда соединений молибдена и исследовали влияние их на окисление сульфидов нефти. «В источнике [292] приведено сравнение выхода сульфоксидов в результате окисления сульфидов нефти с применением соединений металлов и их

пероксокомплексов. При использовании пероксокомплекса молибдена в качестве катализатора, вместо соединений молибдена, выход сульфоксидов из оксидата увеличился на 11 % масс. Авторами работы [291] исследовано окисление нефтяных сульфидов в присутствии в качестве катализаторов оксида молибдена в уксусной кислоте с диметилформамидом и молибденсодержащего катализатора с поверхностно-активными соединениями. Исследовано окисление сульфидов нефти в присутствии карбоксилатов кальция и молибдена. Найдено, что основное влияние оказывает не природа лиганда и концентрация каталитических добавок, а массовое соотношение компонентов.» [186]. Все описанные выше соединения металлов имеют весьма существенный недостаток – растворяются в органической фазе, поэтому необходимы исследования по регенерации катализатора и влияния их на эксплуатационные свойства нефтепродуктов. «В работе [289] при окислении пероксидом водорода сульфидов, содержащихся в среднестиллятных фракциях, в качестве катализатора использовали водорастворимые соединения молибдена. Водорастворимые катализаторы переходят при отстое в отдельную водную фазу и могут быть регенерированы для повторного использования.» [186]

Под руководством и участием автора диссертации проведены исследования и разработан новый катализатор бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, позволивший при меньшем его расходе увеличить конверсию нефтяных сульфидов в сульфоксиды и сократить время окисления. «15 г MoO_3 (или 18,0 г H_2MoO_4) растворяли в 1 литре 10 %-ного водного раствора пероксида водорода при температуре 60-70 °С. При этом пероксид водорода реагирует с оксидом молибдена и образуется пероксокомплекс молибдена:



Затем полученную реакционную массу охлаждали до 25-30 °С и при интенсивном перемешивании и охлаждении приливали 400-500 мл концентрата сульфоксидов, выделенных из низкозастывающих экстрактов депарафинированного окисленного маловязкого и средневязкого масляного дистиллята. Реакционную массу приливали так, чтобы температура не превышала 30 °С. При взаимодействии пероксокомплекса молибдена с сульфоксидами образуются бис-сульфоксидные пероксокомплексы молибдена, содержащие сульфоксиды в виде лигандов.» [186]. Формула нового катализатора: $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \text{LL}'$, где L и L' – сульфоксиды.

Исходя из экспериментальных данных и литературных источников, механизм окисления сераорганических соединений масляных фракций, выглядит следующим образом:

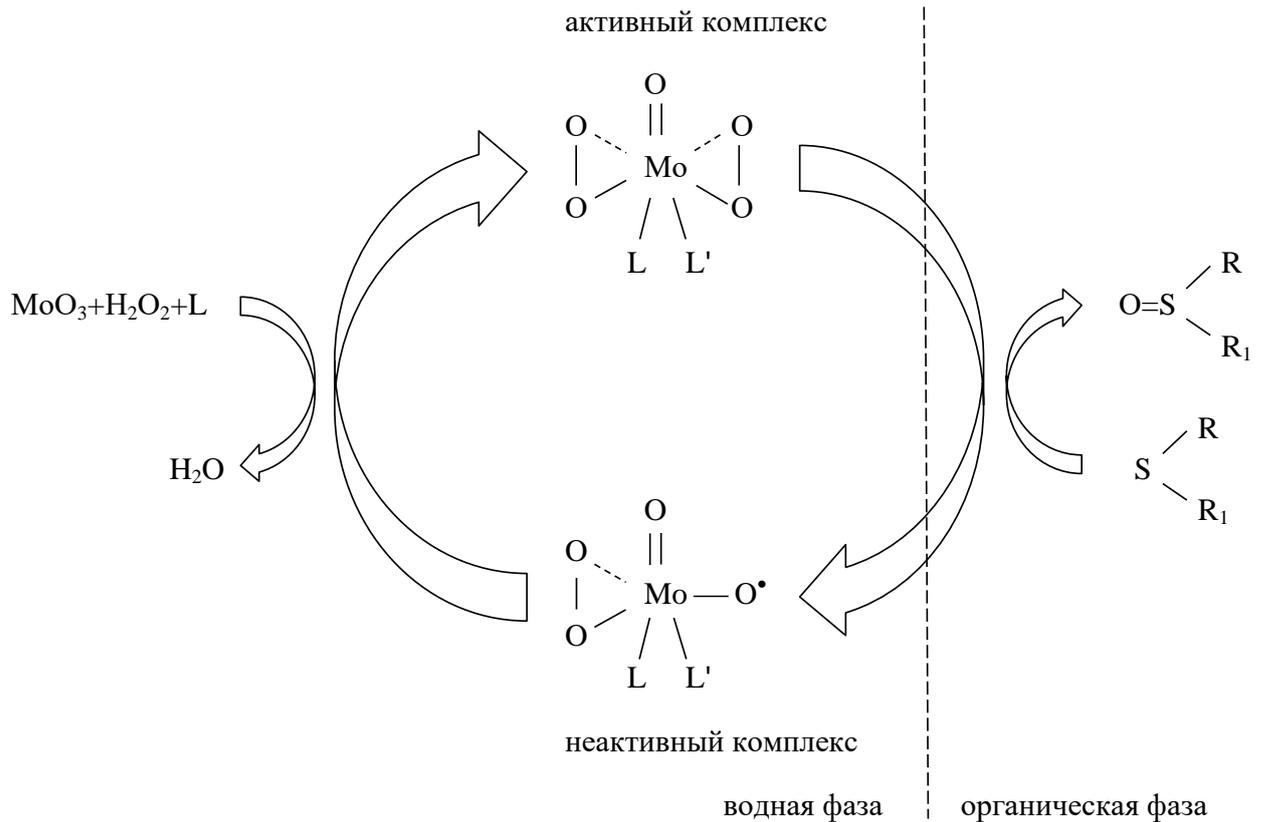


Рисунок 3.1 - Механизм окисления сераорганических соединений масляных фракций

- образование активного комплекса происходит в водной фазе при взаимодействии пероксокомплекса молибдена и лиганда,
- активный комплекс переносится в органическую фазу, в которой находится субстрат,
- активный комплекс отдает кислород пероксогруппы субстрату, осуществляя тем самым окисление субстрата, превращаясь в неактивный комплекс,
- неактивный комплекс под действием пероксида водорода превращается в активный и каталитический цикл повторяется.

При попадании сульфоксидов во внутреннюю сферу образовавшегося комплекса каталитическая активность бис-сульфоксидного пероксокомплекса в процессах окисления сульфидов в сульфоксиды существенно повышается, глубина превращения увеличивается до 98 %.

«Для получения бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена использовали молибденсодержащие соединения: MoO_3 , H_2MoO_4 , молибдат аммония, стеарат молибдена, нафтенат молибдена, ацетилацетонат молибденила, фосфорно-молибденовую кислоту и др. Окисление проводили в четырехгорлой колбе (реактор), снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу загружали сырье и нагревали до заданной температуры. В нагретое сырье при перемешивании вводили пероксид водорода, катализатор и выдерживали полученный раствор при заданной температуре. Момент начала реакции отсчитывали со времени добавления к реакционной термостатируемой массе расчетного количества пероксида водорода и катализатора. После завершения реакции содержимое реактора охлаждали и отделяли органический слой (оксидат) от водного. В оксидате определяли содержание сульфоксидной серы неводным потенциометрическим титрованием.» [186]

В качестве сырья для окисления использовали маловязкий, средневязкий масляные дистилляты, экстракты из маловязкого, средневязкого, вязкого масляных дистиллятов, концентраты сульфидов. Концентраты сульфидов получили из низкозастывающих экстрактов маловязкого и средневязкого масляных дистиллятов экстракцией 86 %-ной серной кислотой. Содержание сульфидной серы в сырье определяют методом потенциометрической йодометрии [86].

Окисление сырья иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В 100 г концентрата сульфидов (9 % масс.) из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята с пределами выкипания 350-420 °С при 60 °С добавили 3,3 мл водного раствора перекиси водорода и 0,001 г бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена (изготовленного из концентрата сульфоксидов из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята и молибдата аммония по приведенному выше способу). Процесс окисления

осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 8,85 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 98,3 % масс.

Пример 2. В 100 г экстракта средневязкого масляного дистиллята с пределами выкипания 350-420 °С и содержащей 2,49 % сульфидной серы при 60 °С добавили 3,1 мл водного раствора перекиси водорода и 0,0015 г бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена (изготовленного из концентрата сульфоксидов из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята и оксида молибдена по приведенному выше способу). Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 2,44 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 98,0 % масс.

Пример 3. В 100 г дистиллята маловязкой масляной фракции (сульфидной серы 0,78 % масс.) с температурными пределами выкипания 290-410 °С, при температуре 60 °С ввели 3,3 мл. водного раствора пероксида водорода. По вышеописанной методике из молибденовой кислоты и концентрата сульфоксидов из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята приготовили катализатор – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена и внесли его в реакционную массу в количестве 0,0008 г. Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 0,76 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 97,7 % масс.

Пример 4. В 100 г дистиллята средневязкой масляной фракции (0,89 % масс. сульфидной серы), с температурными пределами выкипания 350-420 °С, ввели при температуре 60 °С ввели 3,3 мл. водного раствора пероксида водорода. В качестве катализатора использовали 0,002 г комплекса $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{LL}'$, где L и L' – сульфоксиды гексилтиофана. Окисление проводили в реакторе с мешалкой в течение 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 0,87 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 97,9 % масс.

Пример 5. Взяли 100 г концентрата сульфидов с содержанием сульфидной серы 11,43 % масс. (концентрат был получен из низкозастывающего экстракта маловязкого масляного дистиллята с границами выкипания 290–410 °С), при 60 °С ввели 0,0095 г катализаторного комплекса, (изготовленного из концентрата сульфоксидов из низкозастывающего экстракта маловязкого масляного дистиллята и молибденовой кислоты). После этого добавили 32,0 мл. водного раствора перекиси водорода. Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в окисленном продукте 11,3 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 98,8 % масс.

Пример 6. Взяли 100 г экстракта маловязкого масляного дистиллята с 1,91 % масс. сульфидной серы, границами выкипания 290–410 °С, при 60 °С добавили 3,1 мл водного раствора перекиси водорода и 0,0015 г бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, (изготовленного из концентрата сульфоксидов из низкозастывающего экстракта маловязкого масляного дистиллята и молибдена по приведенному выше способу). Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 1,86 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 98,2 % масс.

Пример 7. Взяли 100 г экстракта из вязкого масляного дистиллята с содержанием сульфидной серы 1,8 % масс., при 60 °С добавили 3,3 мл водного раствора перекиси водорода и 0,0001 % масс. катализаторного комплекса (изготовленного из концентрата сульфоксидов из вязкого экстракта и оксида молибдена MoO_3 по приведенному выше способу). Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. Содержание сульфоксидной серы в оксидате – 1,77 % масс. Конверсия сульфидов в сульфоксиды – 98,1 % масс.

«Результаты экспериментов с использованием бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, полученного с использованием концентратов сульфоксидов из низкозастывающих экстрактов маловязкого, средневязкого и вязкого масляных дистиллятов, свидетельствуют о его высокой эффективности. Для сравнения окислили деасфальтизат, содержащий 0,98 % масс. сульфидной серы с применением бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, приготовленного из оксида молибдена MoO_3 и диметилсульфоксида по указанному выше способу. Процесс окисления осуществляли в реакторе, оборудованном мешалкой, на протяжении 10 минут. В полученном оксидате 1,0 % масс. сульфоксидной серы. Конверсия сульфидов в сульфоксиды 98,1 % масс.

Для сравнения проводили опыты по окислению средневязкого масляного дистиллята, содержащего 1,84 % масс. общей и 0,89 % масс. сульфидной серы, пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов, полученных из различных соединений молибдена.» [186]

Результаты опытов приведены в Таблице 3.3. В Таблице 3.4 представлены данные по окислению этого сырья в аналогичных условиях с использованием в качестве катализатора бис-сульфоксидных пероксокомплексов молибдена полученных растворением в водном растворе пероксида водорода различных соединений молибдена.

Таблица 3.3 – Окисление сульфидов средневязкого масляного дистиллята в присутствии пероксокомплексов молибдена (температура 60 °С, расход пероксида водорода 3 % масс. на сырьё)

Пероксокомплексы молибдена получены растворением в пероксиде водорода:	Количество пероксо-комплекса молибдена, % масс. от сырья	Продолжительность окисления, мин.	Сульфоксидная сера в оксидате, % масс.	Сульфоны в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Глубина превращения сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Ацетилацетоната молибдена	0,004	40	0,67	0,11	0,20	87,13
Молибдата аммония	0,003	40	0,61	0,19	0,30	91,51
Молибденовой кислоты	0,002	20	0,72	0,12	0,10	93,19
Нафтената молибдена	0,003	20	0,80	отс.	0,20	91,17
Окиси молибдена	0,003	30	0,81	отс.	0,30	91,52
Стеарата молибдена	0,003	40	0,77	отс.	0,40	87,31

Таблица 3.4 – Окисление сульфидов средневязкого масляного дистиллята в присутствии бис-сульфоксидных пероксокомплексов молибдена (Температура 60 °С, расход пероксида водорода 3 % масс. на сырьё)

Бис-сульфоксидные пероксокомплексы молибдена получены растворением в пероксиде водорода:	Лигандо-образующий компонент	Количество дисульфоксида пероксо-комплекса молибдена, % масс. от сырья	Продолжительность окисления, мин	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, масс. %	Содержание сульфонов в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Глубина превращения сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Ацетилацетоната молибденила	концентрат сульфоксидов из вязкого масляного дистиллята	0,0010	15	0,86	отс.	0,20	96,52
Молибдата аммония	диметилсульфоксид	0,0010	10	0,81	0,05	0,10	97,08
Молибденовой кислоты	дибутилсульфоксид	0,0008	15	0,88	отс.	0,10	98,51
Нафтената молибдена	концентрат сульфоксидов из низкозастывающего экстракта маловязкого масляного дистиллята	0,0007	7	0,86	отс.	0,10	98,33
Окси молибдена	концентрат сульфоксидов из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята	0,0008	10	0,80	0,05	0,10	96,12
Стеарата молибдена	концентрат сульфоксидов из деасфальтизата	0,0010	7	0,79	0,05	0,20	95,19

Как видно из данных Таблиц, при использовании бис-сульфоксидных пероксокомплексов молибдена в количестве меньшем, чем пероксокомплекса молибдена в 3 раза, выход сульфоксидов увеличился на 5-7 %, время окисления сократилось в 5 раз, уменьшилось окисление сульфоксидов в сульфоны и углеводородной части масляного сырья

Катализатор – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, полученный с использованием концентрата сульфоксидов из низкозастывающих экстрактов маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и экстракта вязкого масляного дистиллята, не уступает катализатору, полученному с использованием индивидуальных сульфоксидов, и имеет преимущества перед эффективными кислотными катализаторами. Впервые установлено, что эффективность бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена практически не зависит от фракционного состава масляных дистиллятов, использованных для получения концентратов сульфоксидов, из которых, в свою очередь, был получен пероксокомплекс. При применении пероксокомплекса в качестве катализатора в процессе окисления пероксидом водорода сераорганических соединений масляного сырья увеличивается выход сульфоксидов, уменьшается образование кислых продуктов, незначительно окисляется углеводородная часть оксидата [186].

3.3 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений

При окислении сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата наряду с сульфонами образуются сульфоновые и карбоновые кислоты, снижающие конверсию сульфидов в сульфоксиды. Для снижения образования кислот исследование процесса окисления сульфидов

проводилось с применением карбонильных соединений в условиях низких температурах [151, 287]. Это связано с тем, что ацетон способен катализировать окисление, не позволяя сульфоксидам далее окисляться в сульфоны и сульфоновые кислоты, и одновременно может использоваться в качестве растворителя для извлечения сульфоксидов из оксидата [293].

Из данных Таблицы 3.5 видно, что карбонильные соединения ускоряют окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода.

Таблица 3.5 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода 3 % масс. на сырьё в присутствии карбонильных соединений

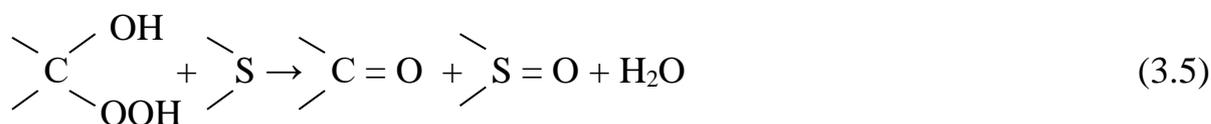
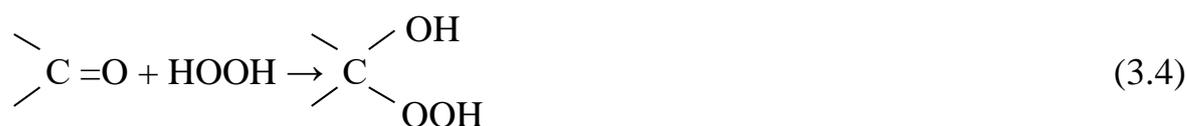
(Количество карбонильных соединений 1,0 об. % от сырья, температура 60 °С, продолжительность окисления 3 часа)

Катализатор	Оксидаты: маловязкого масляного дистиллята/ средневязкого масляного дистиллята/деасфальтизата		
	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
-	0,08/0,09/0,09	0,09/0,08/0,12	10,3/10,6/10,7
Ацетон	0,56/0,67/0,78	0,80/0,60/0,60	72,8/73,9/74,6
Метилэтилкетон	0,53/0,66/0,73	0,70/1,10/0,90	70,1 /75,2/73,0
Этилбутилкетон	0,45/0,51/0,62	0,60/0,80/0,90	52,3/52,4/55,2
Циклопентанон	0,61/0,68/0,82	0,60/0,90/0,80	75,9/78,2/77,8
Ацетофенон	0,30/0,35/0,40	1,00/1,10/1,10	40,2/38,9/39,1
Масляный альдегид	0,51/0,62/0,75	0,60/0,80/0,90	67,5/71,0/71,2

Наиболее высокую активность проявляют ацетон и циклопентанон. Ароматические кетоны (ацетофенон) менее активны, чем ацетон и циклопентанон. «Оксидат содержит мало кислых примесей в отличие от оксидатов, полученных путем окисления масляных дистиллятов и деасфальтизата с применением кислотных катализаторов.» [287]. Исследование процесса окисления осуществляли с применением ацетона.

Пероксид водорода стабилен при высоких температурах, его расход по причине термического разложения незначителен. Одновременно пероксид водорода менее стабилен при взаимодействии с углеводородным сырьем. При окислении масляного сырья в течение трёх часов при температуре 60 °С в реакцию вступает 53 % пероксида водорода, 45 % из них расходуется на образование сульфоксидов, 30 % – на образование кислот и 25 % – разлагается. С введением ацетона скорость основной реакции увеличивается, а участие пероксида водорода в окислении углеводородов снижается. При использовании одного процента ацетона на сырьё в качестве катализатора окисления в реакцию вступает 80 % масс. пероксида водорода, из них 80 % расходуется на окисление сераорганических соединений масляного сырья в сульфоксиды, 12 % – на образование кислот (количество кислот в реакционной воде 1,4 г КОН/л), потери окислителя увеличиваются на 8,1 % масс. вследствие его разложения.

Сульфиды масляных дистиллятов окисляются водным раствором пероксида водорода с присутствием карбонильных соединений, образуя [22, 276] α-оксигидропероксиды, впоследствии вступающие в реакцию с сульфидами с регенерацией кетона или альдегида:



где $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ – кетон, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S}$ – фрагмент сульфидов масляных дистиллятов.

Благодаря высокой активности α-оксигидропероксидов, их распад и окисление сульфидов происходят при более низкой температуре.

При этом находит объяснение и низкая активность ацетофенона. Кетоны, имеющие ароматическое ядро в соседстве с карбонильной группой, при взаимодействии с пероксидом водорода образуют лишь следы пероксидов.

Образование пероксидных производных карбонильных соединений ускоряется в присутствии минеральных кислот. Был изучен процесс окисления сульфидов с помощью пероксида водорода в дистилляте с добавлением кетонов и кислот. «Установлено, что при использовании в качестве катализатора смеси кетона и минеральной кислот сульфиды селективно окисляются в сульфоксиды при температуре 20 °С. Проведённые эксперименты по окислению сульфидов пероксидом водорода в присутствии кетона и уксусной кислоты показали, что ускорение реакции не происходит.» [287]. Это согласуется с литературными данными [266] на основе проведённых экспериментов по окислению сульфидов маловязких масляных дистиллятов в присутствии органических кислот, в которых пероксидные производные карбонильных соединений не образовались, не ускорилось и окисление сульфидов.

3.4 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода в присутствии растительных масел

В работе [76] исследовано влияние эфиров на глубину и селективность окисления сульфидов нефти до сульфоксидов и установлена зависимость конверсии сульфидов от способности переводить систему углеводороды – пероксид водорода в гомогенное состояние. Основываясь на этой работе, а также изучения возможности вовлечения растительных масел в базовую основу минеральных масел с целью улучшения их эксплуатационных свойств и биоразлагаемости, исследовано окисление сераорганических

соединений маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии рапсового масла, представляющего собой в основном триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты и касторового масла, представляющего собой триглицериды в основном насыщенной рицинолевой жирной кислоты, с последующей экстракцией оксидата N-метилпирролидоном. В начале при температуре 70 °С окисляли образцы маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата 30 %-ным водным раствором перекиси водорода, взятом в количестве 3 % на сырьё, в присутствии 1 % рапсового масла, представляющего собой в основном триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты и 1 % касторового масла, представляющего собой в основном триглицериды насыщенной рицинолевой жирной кислоты. После введения 3 % масс. пероксида водорода выдерживали реакционную массу при заданной температуре и перемешивали в течение 40 минут. Степень окисления оксидата сравнивали с оксидатом, полученным с использованием в качестве катализатора муравьиной кислоты.

Результаты исследования приведены в Таблицах 3.6, 3.7 и 3.8.

Таблица 3.6 – Окисление пероксидом водорода сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии рапсового и касторового масел

Катализатор	Оксидаты: маловязкого дистиллята/ средневязкого дистиллята/деасфальтизата			
	Оптимальный расход катализатора, % масс. на сырьё	Сульфоксидная сера в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов, в сульфоксиды, % масс.
Без катализатора	-	0,08/0,09/0,11	0,10/0,08/0,10	10,4/10,8/10,5
Муравьиная кислота	1,0	0,55/0,63/0,75	1,80/1,70/2,00	72,0/72,2/72,6
Рапсовое масло	1,0	0,58/0,65/0,77	0,50/0,60/0,60	74,2/73,5/74,1
Касторовое масло	1,0	0,54/0,62/0,73	0,70/0,75/0,78	70,3/71,1/70,5

Провели селективную очистку оксидата маловязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном в три ступени экстракции в соответствии со схемой Нэша и Хантера [88, 166]. Результаты опытов приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты опытов по очистке оксидата маловязкого масляного дистиллята

Показатели	Сырьё дистиллят	Очистка окисленного сырья в присутствии 1 % масс. муравьиной кислоты	Очистка окисленного сырья в присутствии 1 % масс. растительного масла	
			рапсовое	касторовое
Сырьё : растворитель		1:3	1:3	1:3
Вязкость дистиллята при 50 °С, сСт	7,8	8,1	8,1	8,2
Кислотность оксидата, мг КОН/г	-	1,8	0,5	0,6
Выход рафината, % масс.	-	38,33	40,21	39,02
Вязкость при 50 °С, сСт	-	6,5	6,3	6,4
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,007	0,060	0,050	0,050
Летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН на 1 г масла	0,005	0,006	0,004	0,004
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	167	172	174	174
Цвет на колориметре ЦНТ, ед. ЦНТ	0,8	0,8	0,6	0,7
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %	-	1,6	1,5	1,5
Массовая доля серы, % масс.	1,39	0,21	0,18	0,19

Из Таблицы 3.7 видно, что при окислении пероксидом водорода в присутствии рапсового масла маловязкого масляного дистиллята, кислотность оксидата составляет 0,5 мг КОН/г, что на 1,3 мг КОН/г ниже, чем в случае применения в роли катализатора муравьиной кислоты, улучшаются показатели качества масла [191]. С целью определения количественного распределения рапсового масла между рафинатом и экстрактом, при тех же условиях, окисляли масляный дистиллят пероксидом водорода в присутствии 3 % масс. рапсового и касторового масла и проводили очистку двух образцов оксидатов средневязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном. Анализ качества рафината приведён в Таблице 3.8 [184].

Таблица 3.8 – Результаты опытов по очистке средневязкого масляного дистиллята

Показатели	Сырьё дистиллят	Очистка окисленного сырья в присутствии 1 % масс. муравьиной кислоты	Очистка окисленного сырья в присутствии 3 % масс. растительного масла	
			рапсовое	касторовое
Соотношение сырья к растворителю (об.)	-	1:4	1:4	1:4
Выход рафината, % масс.	-	43,21	25,02	44,52
Кинематическая вязкость при 40 °С, сСт	30,8	27,6	29,2	29,4
Индекс вязкости	90	95	98	98
Кислотное число, мг КОН /1 г масла	0,04	0,07	0,02	0,03

Продолжение Таблицы 3.8

Показатели	Сырьё дистиллят	Очистка окисленного сырья в присутствии 1 % масс. муравьиной кислоты	Очистка окисленного сырья в присутствии 3 % масс. растительного масла	
			рапсовое	касторовое
Стабильность против окисления: в течение 24 ч. и расхода кислорода 5 дм ³ /л при 130 °С - массовая доля осадка после окисления	0,010	0,008	0,008	0,008
- кислотное число после окисления, мг КОН на 1 г масла	0,08	0,12	0,07	0,08
- содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН на 1 г масла	0,08	0,14	0,03	0,04
Время деэмульсации, сек	175	178	169	170
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	180	192	191	191
Цвет базового масла на калориметре ЦНТ, ед. ЦНТ	1,8	1,9	0,8	0,9
Массовая доля серы, %	1,84	0,28	0,25	0,29

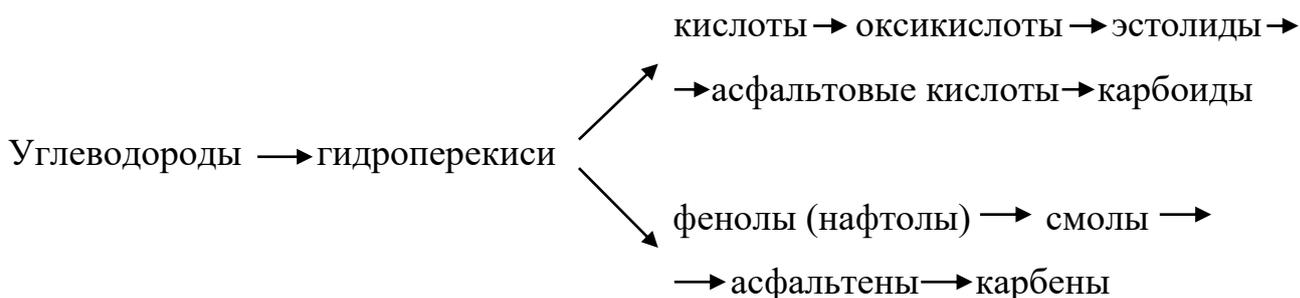
Из данных Таблиц 3.7 и 3.8 видно, что окисление дистиллятов в присутствии рапсового масла, содержащего в основном триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты, по своей эффективности не уступает муравьиной кислоте и эффективнее касторового масла,

содержащего триглицериды рицинолевой насыщенной жирной кислоты. У рафината масляного дистиллята кислотность составила 0,5 мг КОН/г, что ниже, чем у рафината, полученного из масляного дистиллята, окисленного в присутствии муравьиной кислоты. Для анализа рафината и экстракта использовали метод ИК-спектроскопии, который показал, что около 20 % рапсового масла остаётся в рафинате. Экспериментально установлена возможность использования растительных масел в качестве катализаторов окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата, о чём свидетельствует повышение эксплуатационных свойств полученного масла [191]. Исходя из полученных результатов, предложен механизм окисления сульфидов масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии растительного масла. Согласно общепризнанной теории окисления, включающую в себя перекисную теорию академика А.Н. Баха и цепную теорию академика Н.Н. Семёнова, а также работам академика Е.Т. Денисова по радикальным реакциям жидкофазного окисления, окисление сераорганических соединений масляного дистиллята пероксидом водорода сопряжено с окислением легко окисляемого растительного масла, используемого в качестве промотора. Получаемые при этом перекиси участвуют в реакциях окисления, альдегиды (кетоны), эфиры, жирные кислоты вступают в реакцию с пероксидом водорода с получением пероксосоединений, способствуя более быстрому преобразованию сульфидов в сульфоксиды, что согласуется с результатами и выводами, полученными в разделах 3.1, 3.2, 3.3 диссертации.

3.5 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидами

Известно, что уже после 6 часов хранения масляных дистиллятов в резервуарах происходит их постепенное окисление. Нарастает содержание

смолистых веществ в дистиллятах, образуются продукты кислого характера. Образование продуктов окисления сопровождается ухудшением цвета масляных дистиллятов. Н.И. Черножуков показал, что окисление неочищенных масляных дистиллятов кислородом воздуха протекает в основном в двух направлениях с образованием кислых и нейтральных продуктов реакции по следующей схеме:



Исходя из этого, было исследовано окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов гидроперекисями (гидропероксидами).

В работе [286] показано, что благодаря высокой кислотности гидропероксид кумила в качестве окислителя эффективнее, чем гидропероксиды трет-бутила и трет-амила. Замечено, что процесс окисления замедляется при расходовании реагентов. Это происходит из-за ингибирующего действия образовавшихся при окислении продуктов. В работе [308] в результате исследования обнаружено замедление окисления гидропероксидами, объясняемое ингибирующим действием образующихся продуктов в оксидате.

Автором диссертации исследовано окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидами с использованием в качестве катализатора уксусной, муравьиной, пропионовой и масляной кислот (Таблица 3.9).

В ходе исследования установлено, что карбоновые кислоты повышают эффективность окисления сераорганических соединений масляного сырья гидропероксидами, располагаясь по активности в ряд $C_1 > C_2 > C_3 \approx C_4$.

Применение муравьиной кислоты как катализатора окисления увеличивает выход сульфоксидов из оксидата до 80 % масс. Большое влияние на окисление сераорганических соединений масляного сырья оказывает природа гидропероксида, что объясняется составом спиртов, получаемых при восстановлении гидропероксидов [306]. Спирты за счёт водородных связей образуют с сульфоксидами и сульфонами комплексы, ослабляя их ингибирующее влияние, повышают эффективность окисления [243].

Таблица 3.9 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов гидропероксидом кумила с использованием в качестве катализатора кислот при температуре 60 °С (Время окисления 40 мин, расход катализатора 0,6 % масс. на сырье)

Кислота	Оксидаты: маловязкого масляного дистиллята/ средневязкого масляного дистиллята/деасфальтизата		
	Сульфоксидная сера в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Без кислоты	0,21/0,22/0,27	0,30/0,40/0,50	26,9/25,2/28,3
Муравьиная	0,61/0,69/0,85	1,70/1,60/1,80	78,8/79,2/78,5
Уксусная	0,57/0,62/0,77	1,40/1,40/1,50	74,2/72,1/73,2
Пропионовая	0,54/0,59/0,74	1,20/1,30/1,20	69,8/68,2/70,3
Масляная	0,51/0,55/0,73	1,30/1,02/1,20	67,1/65,2/69,0

В работе [238] приведены результаты окисления сераорганических соединений масляного сырья гидропероксидами кумила, трет-бутила, трет-амила при 70 °С в течение 30 мин в присутствии от 0,001 до 0,1 % масс. на сырьё соединений молибдена, титана, ванадия, хрома. Применённые при окислении катализаторы, растворяющиеся в оксидате, в отличие от нерастворяющихся соединений металлов, значительно эффективнее (Таблица

3.10). Аналогично процессу окисления пероксидом водорода, наилучшую активность в качестве катализатора проявили соединения ванадия и молибдена. Исследована эффективность окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидами кумила, трет-бутила, трет-амила. В случае окисления сульфидов гидропероксидом кумила расход нафтената молибдена увеличивается в два раза при той же конверсии. Основываясь на результатах вышеизложенных исследований окисления серасодержащих соединений лёгких углеводородов с участием автора диссертации проведены эксперименты с окислением сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидами в присутствии 0,05 % соединений металлов на сырье при 70 °С в течение 30 мин. В результате наблюдалось почти двукратное снижение кислотности оксидата относительно кислотности оксидата, полученного в присутствии кислот (Таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата гидропероксидом кумила в присутствии соединений металлов

Наименование катализатора	Оксидаты: маловязкого масляного дистиллята/средневязкого масляного дистиллята/деасфальтизата		
	Сульфоксидная сера в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Ацетил хрома	0,25/0,27/0,34	0,80/0,90/0,70	31,7/30,2/31,1
Тетрабутоксититан	0,30/0,29/0,32	0,90/0,90/0,80	39,2/34,2/35,8
Оксид ванадия	0,31/0,32/0,38	0,70/0,80/1,10	41,3/37,1/40,2
Нафтенат ванадия	0,64/0,72/0,87	1,10/1,20/1,20	83,1/82,0/82,3
Оксид молибдена	0,33/0,34/0,43	0,80/0,70/0,70	43,1/39,8/40,2
Нафтенат молибдена	0,66/0,76/0,89	1,20/1,20/1,10	86,0/87,2/87,1

В отличие от гидропероксидного окисления серасодержащих соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии кислот, где появляющиеся при восстановлении гидропероксидов спирты увеличивали скорость окисления, при окислении с участием соединений металлов спирты замедляют окисление в ряду диметилфенилкарбинол > трет-бутанол > трет-пентанол.

3.6 Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритами

Автором диссертации впервые исследован и предложен в качестве окислителя сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлорит

натрия по ГОСТ 11086-76 и сточные воды производства нейтрального гипохлорита кальция ОАО «Башкирская содовая компания», содержащие «активного» хлора (соли хлорноватистой кислоты) соответственно 120 и 85,8 г/л [183]. Концентрацию «активного» хлора определяли методом йодометрии [62]. Как видно из данных Таблиц 3.11, 3.12, гипохлориты натрия и кальция являются перспективными окислителями для окисления сульфидов масляных дистиллятов до сульфоксидов.

Так, «...при окислении гипохлоритом натрия масляных дистиллятов и деасфальтизата конверсия сульфидов в сульфоксиды составляет 49-53 %, а при окислении гипохлоритом кальция степень превращения сульфидов в сульфоксиды доходит до 63-66 %» [186]. Важным достоинством процесса окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата является рациональное использование гипохлоритных сточных вод, загрязняющих окружающую среду. Однако недостатком водных растворов гипохлоритов натрия и кальция в качестве окислителя является их плохая растворимость в органических средах [71]. Поэтому для увеличения скорости окисления и выхода сульфоксидов окисление сульфидов масляных фракций гипохлоритами натрия и кальция исследовали в условиях межфазного катализа (МФК). «В качестве катализаторов использовали четвертичные аммониевые соли брома или хлора $[R'N(R^2)_3]^+X^-$ или $[N(R)_4]^+X^-$, где $X=Br$ или Cl в количестве 0,1-0,4 % масс. от сырья.» [183].

Таблица 3.11 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата гипохлоритом натрия

(содержание активного хлора 120 г/л). Избыток гипохлорита 30 % масс. от стехиометрии (температура 50 °С; продолжительность окисления 30 мин.)

Катализатор	Оксидаты: маловязкого масляного дистиллята/ средневязкого масляного дистиллята /деасфальтизата		
	Сульфоксидная сера в оксидате % масс.	рН среды	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Без катализатора	0,40/0,41/0,51	8,5/8,7/8,3	52,2/47,1/49,2
Октадецилтриметил- аммоний хлорид	0,52/0,58/0,64	11,0/11,2/11,5	67,1/66,9/66,3
Октадецилтриэтил- аммоний бромид	0,54/0,62/0,72	11,0/11,0/11,1	70,3/71,1/69,8
Гексадецилтриметил- аммоний хлорид	0,52/0,57/0,71	11,5/11,0/11,4	67,0/66,2/67,3
Тетрабутиламмоний бромид	0,51/0,59/0,64	9,6/11,3/11,3	66,3/67,8/67,2

Таблица 3.12 – Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата сточными водами производства гипохлорита кальция

(содержание «активного» хлора в воде 85,8 г/л).

Избыток гипохлорита 40 % от стехиометрии

(температура 50 °С, продолжительность окисления 30 мин)

Катализатор	Оксидаты: маловязкого масляного дистиллята/ средневязкого масляного дистиллята/деасфальтизата		
	Сульфоксидная сера в оксидате % масс.	pH среды	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Без катализатора	0,49/0,54/0,63	8,5/8,5/8,7	63,1/62,2/63,2
Октадецилтриметиламмоний хлорид	0,55/0,63/0,70	11,0/9,6/9,8	72,1/72,3/73,1
Октадецилтриэтиламмоний бромид	0,57/0,65/0,75	11,2/11,0/9,6	74,5/75,2/74,9
Гексадецилтриметил- аммоний хлорид	0,59/0,68/0,77	11,0/11,2/11,3	76,1/78,2/77,4
Тетрабутиламмоний бромид	0,57/0,59/0,74	11,3/11,4/11,3	74,3/68,1/74,2

В результате проведённых исследований установлено, что активным окислителем является RN^+O^-Cl , в присутствии которого выход сульфоксидов возрастает на 10-15 % (Таблица 3.12).

Выводы к главе 3

1. Экспериментально установлена возможность получения базовых масел с низким содержанием серы окислением содержащихся в масляных дистиллятах, деасфальтизатах сераорганических соединений пероксидом водорода с применением нафтената молибдена, муравьиной кислоты, бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, ацетона, растительного масла, с последующим удалением продуктов окисления и ПАУ адсорбентами и полярными растворителями.

2. При окислении сераорганических соединений пероксидом водорода с использованием кислот, окисляются и компоненты сырья, о чём свидетельствуют ухудшение цвета, повышение вязкости на 3,5 %, коэффициента рефракции, кислотности и коррозионной активности оксидата.

3. При селективном окислении сульфидов пероксидом водорода (30 %-ный водный раствор) кислород от окислителя к атому серы переходит через неустойчивые пероксидные соединения, в присутствии соединений металлов – пероксокомплексы металлов, способные ускорить образование донорно-акцепторной связи.

4. Установлено, что при окислении сераорганических соединений масляного дистиллята сточной водой, содержащей гипохлорит кальция, с использованием в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей хлора и брома, степень превращения сульфидов в сульфоксиды составила 76 % масс. При этом рационально используются гипохлоритные сточные вод, загрязняющие окружающую среду.

5. Выявлены основные закономерности селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата с помощью пероксида водорода, гипохлоритов, гидропероксидов с участием кислот, карбонильных соединений, соединений металлов в большом диапазоне условий. Предложен новый катализатор – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, содержащий во внутренней сфере сульфоксиды в виде лигандов, реализующих передачу кислорода от окислителя атому серы посредством донорно-акцепторных связей. Использование его в качестве катализатора в сравнении с пероксокомплексом молибдена уменьшает продолжительность окисления в 3-5 раз, расход катализатора в 3 раза, увеличивает глубину превращения сульфидов до сульфоксидов на 5-8 % масс., при этом незначительно увеличивается вязкость оксидата.

6. Впервые проведено окисление сераорганических соединений маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата

пероксидом водорода в присутствии рапсового и касторового масел с получением базовых масел с низким содержанием серы и товарных масел с высокими эксплуатационными свойствами. Установлено, что рапсовое масло, содержащее в основном триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты, по эффективности не уступает муравьиной кислоте и эффективнее касторового масла, содержащего триглицериды рицинолевой насыщенной жирной кислоты. Кислотность составила 0,5 мг КОН/г, что ниже, чем у рафината, полученного из масляного дистиллята, окисленного в присутствии муравьиной кислоты. Экспериментально установлена возможность использования растительных масел в качестве промоторов окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата, при этом до 20 % остается в рафинате, что улучшают его смазывающие свойства.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССЕРИВАНИЯ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ДЕАСФАЛЬТИЗАТОВ

4.1 Окисление масляных дистиллятов и деасфальтизата ПАО АНК «Башнефть»

В экспериментах использовали 3 % масс. на сырьё 30 %-ного водного раствора перекиси водорода; 2 % масс. на сырьё ледяной уксусной кислоты. Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата проводили при температуре 100 °С в трёхгорлой колбе. Полученные результаты представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Качество оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизата

Показатели качества	Оксидат маловязкого масляного дистиллята	Оксидат средневязкого масляного дистиллята	Оксидат вязкого масляного дистиллята	Оксидат деасфальтизата
Вязкость при 100 °С, сСт	-	-	15,6	23,4
Вязкость при 50 °С, сСт	8,1	31,1		-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	892	915	916	918
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4844	1,5008	1,5089	1,4997
Температура вспышки в открытом тигле, °С	201	207	228	230
Содержание воды, % масс.	0,20	0,25	0,30	0,18
Содержание сульфоксидной серы, % масс.	0,57	0,64	0,65	0,79

После окисления у маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата увеличились значения коэффициентов рефракции при 50 °С, температуры вспышки в закрытом тигле, а также кинематической вязкости на 3,8 %; 1,9 %; 5 % соответственно, по причине превращения сульфидов в сульфоксиды и окисления компонентов сырья.

Анализ показал наличие сульфонов в оксидате из-за высокой температуры окисления (около 100 °С), часть сульфидов и тиофенов окислилась до сульфонов.

Образующуюся при окислении воду отстаивали в течение 50 мин. при температуре 95-100 °С, не доводя до кипения, и отделяли.

4.2 Окисление масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»

Масляное сырьё окисляли пероксидом водорода 30 %-ной концентрации с расходом 3 % масс. на сырьё при температуре 70 °С. В качестве катализатора использовали муравьиную кислоту в количестве 0,3 % масс. к сырью. Результаты анализа представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Качество оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизата

Показатели качества	Оксидат маловязкого масляного дистиллята	Оксидат средневязкого масляного дистиллята	Оксидат вязкого масляного дистиллята	Оксидат деасфальтизата
Вязкость при 100 °С, сСт	5,3	9,3	14,5	29,4
Плотность при 20 °С, кг/м ³	909	917	932	955
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5024	1,5107	1,5164	1,5076
Температура вспышки в открытом тигле, °С	205	221	230	231
Содержание воды, % масс.	0,03	0,07	0,03	0,05
Содержание сульфоксидной серы, % масс.	0,85	0,94	0,99	0,97

Вязкости у маловязкого, средневязкого, вязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата увеличились на 4,9 %; 4,7 %; 2,3 %; 7,9 % соответственно, повысились и коэффициенты рефракции при 50 °С и температуры вспышки в закрытом тигле. Это свидетельствует об утяжелении оксидата в результате окисления сераорганических соединений и компонентов сырья. Исследования показали, что при применении муравьиной кислоты в роли катализатора вязкость оксидатов увеличивается больше, чем в присутствии ледяной уксусной кислоты на 2 %.

Образовавшуюся в результате реакции воду с муравьиной кислотой отстаивали в течение 45-50 минут при температуре 70 °С и отделяли декантацией и регенерировали катализатор с применением азеотропной ректификации [309].

Выводы:

1. Муравьиная кислота является эффективным катализатором окисления, так как превращение сульфидов в сульфоксиды в её присутствии составило – 79 %, что на 5 % больше при меньшей концентрации, чем с уксусной кислотой. В тоже время в её присутствии в большей степени окисляются компоненты сырья, вязкость оксидата увеличивается от 2,3 до 7,9 % по сравнению с вязкостью исходного сырья. Поэтому в ходе исследований вели поиск катализатора, обладающего высокой селективностью и мало окисляющих углеводородную часть сырья.

2. В случае использования в качестве катализатора муравьиной кислоты при окислении масляного сырья на промышленной установке предлагается узел азеотропной ректификации.

3. Определена оптимальная температура окисления (от 70 до 100 °С), при которой сераорганические соединения масляного сырья селективно окисляются до сульфоксидов.

4.3 Селективная очистка масляных дистиллятов и оксидатов

ПАО АНК «Башнефть» N-метилпирролидоном

Исследовали процесс получения трансформаторного масла путем селективной очистки маловязкого масляного дистиллята и оксидата. На ПАО АНК «Башнефть» трансформаторное масло Т-1500У производят руководствуясь ТУ 38.401-58-107-97 с применением процессов селективной очистки и контактной очистки глиной «Тонзил» сернистых парафинистых нефтей. Из-за отсутствия на заводе гидроочистки содержание серы в трансформаторном масле по техническим условиям составляет 0,4 % масс. В то время как содержание общей серы в трансформаторном масле Т-1500У по ТУ 38.401-58-107-94, разработанным ВНИИНП, не должно превышать 0,3 % масс. [18].

Результаты селективной очистки N-метилпирролидоном маловязкого масляного дистиллята и оксидата приведены в Таблице 4.3 и 4.4. Селективную очистку проводили в экстракторе с механической мешалкой по схеме Нэша и Хантера в 3 ступени. Для первой ступени температура масляного дистиллята составляла 52 °С, оксидата – 54 °С, для второй – 57 °С и 59 °С, для третьей – 62 °С и 64 °С соответственно. После окисления КТР оксидата маловязкого масляного дистиллята в N-метилпирролидоне увеличилась.

Таблица 4.3 – Результаты экстракции маловязкого масляного дистиллята и оксидата N-метилпирролидоном

Показатели	Маловязкий масляный дистиллят	Рафинат	Рафинат оксидата маловязкого масляного дистиллята	
Кратность сырья к растворителю (об.)	-	1:4	1:4	1:2*
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4845	1,4497	1,4485	1,4547
Вязкость при 50 °С, сСт	7,8	7,1	7,0	7,1
Плотность при 20 °С, кг/м ³	890	831	830	839

Таблица 4.4 – Содержание серы в продуктах очистки маловязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном

Сырьё	Продукт	Выход % масс.	Содержание, % масс.		
			Общей серы	Сульфидной серы	Сульфоксидной серы
Дистиллят		-	1,39	0,78	-
	Рафинат	36,81	0,39	0,20	-
	Экстракт	63,19	1,91	1,08	-
Оксидат дистиллята*		-	1,39	Отс.	0,27
	Рафинат	34,52	0,12	Отс.	Отс.
	Экстракт	65,48	2,01	Отс.	0,32
Оксидат дистиллята**	Рафинат	39,08	0,23	Отс.	Отс.
	Экстракт	60,92	2,08	Отс.	0,43

* Кратность оксидата к растворителю(об.)1:4.

** Кратность оксидата к растворителю(об.)1:2

Из Таблицы 4.4 видно, что в процессе очистки маловязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном был получен рафинат с содержанием серы 0,4 % масс. После проведения селективной очистки оксидата дистиллята с помощью N-метилпирролидона в полученном рафинате концентрация серы снизилась в 1,7 раза, кратность разбавления сырья растворителем снижается в 2 раза, до 1:2, без уменьшения выхода рафината, который соответствует современным требованиям к трансформаторному маслу Т-1500У по ТУ 38.401-58-107-94.

В Таблицах 4.5, 4.6 приведены результаты селективной очистки средневязкого масляного дистиллята и оксидата N-метилпирролидоном с целью получения турбинного масла ТП-22Б. Экстракцию осуществляли по схеме Нэша и Хантера с тремя ступенями в экстракторе с температурами сырья 57 °С, 62 °С, 67 °С и оксидата 59 °С, 64 °С, 69 °С.

Таблица 4.5 – Результаты селективной очистки средневязкого масляного дистиллята и оксидата при помощи N-метилпирролидона

Показатели качества	Средневязкий масляный дистиллят	Рафинат из масляного дистиллята	Рафинат из оксидата масляного дистиллята	
Кратность сырья к растворителю (об.)	-	1:4	1:4	1:3*
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5005	1,4650	1,4612	1,4659
Вязкость при 50 °С, сСт	30,8	18,8	17,6	18,9
Вязкость при 100 °С, сСт	-	4,3	-	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	909	858	854	860
Температура плавления, °С	+26	+29	-	-

Таблица 4.6 – Показатели качества экстракта из оксидата средневязкого масляного дистиллята

Наименование показателя	Значение
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,5378
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5265
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	5,2
Температура застывания, °С	+5
Содержание серы, % масс.	2,41

Таблица 4.7 – Содержание серы в продуктах очистки N-метилпирролидоном средневязкого масляного дистиллята и оксидата

Сырьё	Продукт	Выход % масс.	Содержание, % масс.		
			Общей серы	Сульфидной серы	Сульфоксидной серы
Масляный дистиллят	Дистиллят	-	1,84	0,89	-
	Рафинат	38,23	0,55	0,34	-
	Экстракт	61,77	2,49	-	-
Оксидат масляного дистиллята*	Дистиллят	-	1,84	Отс.	-
	Рафинат	33,29	0,18	Отс.	Отс.
	Экстракт	66,71	2,53	Отс.	0,74
Оксидат масляного дистиллята**	Рафинат	40,22	0,34	Отс.	Отс.
	Экстракт	59,78	2,70	Отс.	0,92

* Кратность оксидата к растворителю(об.)1:4.

** Кратность оксидата к растворителю(об.)1:2

Полученный рафинат из средневязкого масляного дистиллята не отвечает требованиям технических условий на масло турбинное ТП-22Б по концентрации общей серы (0,55 % масс.). При очистке оксидата средневязкого масляного дистиллята при снижении соотношения растворителя к сырью с 1:4 до 1:3, содержание серы в рафинате снизилось с 0,55 % до 0,34 % масс., сульфиды отсутствуют, а выход рафината увеличился на 2 %. Полученный рафинат соответствует техническим требованиям на турбинное масло ТП-22Б, ТУ 38.401-58-48-92. По результатам проведённых исследований получен патент РФ №2450045 [192].

Провели депарафинизацию полученного рафината из средневязкого масляного дистиллята в три ступени фильтрации в растворе кетон-ароматического растворителя (метилэтилкетон 60 %, толуол 40 %). Параметры процесса: «На первой ступени температура -23...-24 °С, общее разбавление растворителем и фильтратом на второй ступени 3,5:1 (об.); на второй ступени температура -13 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.); на третьей ступени температура +2 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.). Фильтрат третьей ступени отделяется в виде слоп-вокса.» [181]. Результаты приведены в Таблицах 4.8 и 4.9.

Таблица 4.8 – Результаты депарафинизации рафината

Наименование показателей качества	Значение показателей
Депарафинированное масло	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	31,12
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4717
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	17,6
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	4,6
Индекс вязкости	96
Температура застывания, °С	-16
Содержание серы, % масс.	0,57
Парафин	
Выход, % масс. на исходный масляный дистиллят	5,03
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4328
Температура плавления, °С	52
Содержание масла, % масс.	0,51
Содержание серы, % масс.	0,08
Цвет визуально	Светло-желтый
Слоп-вокс	
Выход, % масс. на исходный масляный дистиллят	2,12

Таблица 4.9 – Скорости фильтрации и промывки

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	150	46	60
промывки	160	82	19

При тех же условиях проводилась селективная очистка оксидата средневязкого масляного дистиллята по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера в экстракторе при температурах 59 °С, 64 °С, 69 °С при соотношении сырья к растворителю 1:3 (об.). С целью повышения селективности окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов, окисление пероксидом водорода (3 % масс. на масляный дистиллят) осуществляли при 70 °С в течение 30 минут в присутствии 0,0008 % масс. бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена в качестве катализатора. Результаты представлены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты очистки N-метилпирролидоном оксидата средневязкого масляного дистиллята

Показатели качества	Значение
Окисленный дистиллят	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5009
Плотность при 20 °С, кг/м ³	915
Вязкость при 50 °С, сСт	31,7
Температура плавления, °С	+26
Содержание общей серы, % масс.	1,84
Рафинат	
Выход рафината, % масс.	41,69
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4610
Вязкость при 100 °С, сСт	18,4
Температура плавления, °С	+28
Содержание серы, % масс.	0,26
Содержание сульфоксидной серы, % масс.	Отс.
Экстракт	
Выход экстракта, % масс.	58,31
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,5310
Вязкость при 100 °С, сСт	6,0
Температура плавления, °С	+4
Содержание серы, % масс.	3,11

Из полученных данных видно, что замена катализатора муравьиной кислоты на бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена при окислении пероксидом водорода сераорганических соединений средневязкого масляного дистиллята повысило выход рафината при селективной очистке N-метилпирролидоном на 1,5 % и снизило содержание серы в нём до 0,26 % масс. «Депарафинизация (совмещенная) полученного рафината проводилась в три ступени фильтрации в кетон-ароматическом растворителе, содержащем 60 % метилэтилкетона, 40 % толуола с возвратом фильтрата второй ступени в сырье и с выводом фильтрата третьей ступени отдельным потоком. На первой ступени поддерживалась температура -23...-24 °С, общее разбавление

растворителем и фильтратом 3,5:1 (об.); на второй ступени температура -13 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.); на третьей ступени температура +2 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.)» [181]. Результаты представлены в Таблицах 4.11, 4.12.

Таблица 4.11 – Результаты депарафинизации рафината

Наименование показателей качества	Значение показателей
Депарафинированное масло	
Выход, % масс. на исходный масляный дистиллят	33,38
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4675
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	18,8
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	4,8
Индекс вязкости	90
Температура застывания, °С	-15
Содержание серы, % масс.	0,27
Парафин	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	6,02
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4380
Температура плавления, °С	52
Содержание масла, % масс.	0,75
Содержание серы, % масс.	0,03
Цвет визуально	Светло-желтый
Слоп-вокс	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	2,31

Таблица 4.12 – Скорости фильтрации и промывки

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	192	55	43
промывки	183	40	28

Для увеличения отбора базового масла от сырья исследовалась совмещенная депарафинизация средневязкого масляного дистиллята: «...в обратной последовательности в три ступени фильтрации в кетон-

ароматическом растворителе, содержащем 60 % метилэтилкетона, 40 % толуола, с возвратом фильтрата II ступени в сырье и с выводом фильтрата III ступени отдельным потоком. На первой ступени поддерживалась температура $-23\dots-24$ °С, общее разбавление растворителем и фильтратом 3,5:1 (об.); на второй ступени температура -13 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.); на третьей ступени температура $+2$ °С, разбавление растворителем 6:1 (об.). Неочищенное депарафинированное масло подвергалось очистке N-метилпирролидоном при температурах 57 °С, 62 °С, 67 °С и соотношении сырья к растворителю 1:4 (об.).» [181]. Результаты представлены в Таблицах 4.13, 4.14 и 4.15.

Таблица 4.13 – Результаты депарафинизации

Наименование показателей качества	Значение показателей
Средневязкий масляный дистиллят	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5006
Плотность при 20 °С, кг/м ³	909
Вязкость при 50 °С, сСт	30,8
Температура плавления, °С	+26
Содержание общей серы, % масс.	1,84
Неочищенное депарафинированное масло	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5094
Плотность при 20 °С, кг/м ³	915
Вязкость при 50 °С, сСт	31,6
Температура застывания, °С	-15
Выход, % масс.	84,88
Содержание общей серы, % масс.	2,07
Парафин	
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4320
Температура плавления, °С	+53
Содержание масла, % масс.	0,54
Содержание общей серы, % масс.	0,28
Выход, % масс.	13,41
Цвет (визуально)	бесцветный
Слоп-вокс	
Выход, % масс.	1,71

Таблица 4.14 – Скорости фильтрации и промывки

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	273	30	37
промывки	173	50	30

Таблица 4.15 – Результаты очистки депарафинированного масла

N-метилпирролидоном

Наименование показателей качества	Значение показателей
Рафинат	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4705
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	18,1
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	4,7
Индекс вязкости	104
Температура застывания, °С	-15
Выход, % масс. на исходный дистиллят	35,02
Содержание общей серы, % масс.	0,51
Содержание сульфоксидной серы, % масс.	Отс.
Экстракт	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5352
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	5,8
Температура застывания, °С	-27
Содержание общей серы, % масс.	2,55
Выход, % масс. на исходный дистиллят	49,91

Получено базовое масло с индексом вязкости 104, что выше, чем у базового масла традиционной очистки. Необходимо отметить, что сульфоксидная сера отсутствует. «Полученный экстракт имеет низкую температуру застывания -27 °С и может быть использован в качестве ароматизированного масла теплоносителя (АМТ-300), низкозастывающей ароматизированной добавки в дорожные битумы, для производства специального сажевого сырья и других продуктов.

Проведена совмещенная депарафинизация средневязкого масляного дистиллята в обратной последовательности в кетон-ароматическом

растворителе, содержащем 60 % метилэтилкетона, 40 % толуола в три ступени фильтрации с возвратом фильтрата II ступени в сырье и с выводом фильтрата III ступени отдельным потоком. На первой ступени температура -23...-24 °С, общее разбавление растворителем и фильтратом 3,5:1 (об.); на второй ступени температура -13 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.); на третьей ступени температура +2 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.).

Полученное неочищенное депарафинированное масло окисляли при температуре 70 °С в течение 50 минут пероксидом водорода 3 % масс. в присутствии 0,0008 % бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена.

Окисленное неочищенное депарафинированное масло подвергалось очистке N-метилпирролидоном при температурах 57 °С, 62 °С, 67 °С и соотношении сырья к растворителю 1:3 (об.)» [181]. Результаты представлены в Таблицах 4.16, 4.17 и 4.18.

Таблица 4.16 – Результаты депарафинизации

Наименование показателей качества	Значение показателей
Средневязкий масляный дистиллят	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5006
Плотность при 20 °С, кг/м ³	909
Вязкость при 50 °С, сСт	30,8
Температура плавления, °С	+26
Неочищенное депарафинированное масло	
Выход, % масс.	84,88
Плотность при 20 °С, кг/м ³	915
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5094
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	31,6
Температура застывания, °С	-15
Содержание общей серы, % масс.	2,07
Парафин	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	13,41
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4320
Температура плавления, °С	+53
Содержание масла, % масс.	0,54
Содержание общей серы, % масс.	0,17
Цвет (визуально)	бесцветный
Слоп-вокс	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	1,71

Таблица 4.17 – Скорости фильтрации и промывки

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	273	30	37
промывки	173	50	30

Таблица 4.18 – Результаты очистки оксидата депарафинированного масла N-метилпирролидоном

Наименование показателей качества	Значение показателей
Рафинат	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	36,21
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4652
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	17,3
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	4,6
Индекс вязкости	106
Температура застывания, °С	-17
Содержание общей серы, % масс.	0,26
Экстракт	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	48,73
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5360
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	5,8
Температура застывания, °С	-25
Содержание общей серы, % масс.	2,62

По данным Таблицы 4.17 скорость фильтрации суспензии высокоплавких углеводородов средневязкого масляного дистиллята на первой ступени по сравнению со скоростью фильтрации суспензии высокоплавких углеводородов рафината уменьшилась на 40 %.

Для увеличения скорости фильтрации и повышения производительности установки депарафинизации проведены исследования кристаллизации высокоплавких углеводородов масляного сырья в кетон-ароматическом растворителе. Фильтруемость суспензии высокоплавких углеводородов через фильтровальную ткань вакуумного фильтра и четкость

отделения высокоплавкой части зависят от размеров сформированных единичных кристаллов парафиновых углеводородов на промышленной установке депарафинизации масел.

«На процесс роста и укрупнения кристаллов высокоплавких углеводородов при депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей влияет множество факторов. Наиболее значимые из них: природа и состав смешанного растворителя, скорость охлаждения суспензии в начальный период кристаллообразования, природа и состав исходного сырья, вязкостные свойства среды и другие.

На установках, где осуществляются процессы депарафинизации и обезмасливания масляного сырья, управление процессом кристаллообразования происходит за счет изменения скорости охлаждения раствора сырья и суспензии. Эта скорость определяется разностью температур в кристаллизаторах. Кристаллизаторы со скребковыми устройствами – не лучший конструктивный узел для образования зародышей и последующего укрупнения кристаллов. Процесс кристаллообразования можно разделить на следующие этапы:

- смешивание сырья и растворителя;
- термическая обработка для получения гомогенного раствора;
- снижение температуры раствора до температуры помутнения;
- начало образования кристаллов;
- рост кристаллов парафиновых углеводородов (растворитель частями подается в смесь).» [160, 178].

В скребковых кристаллизаторах из-за резкого понижения температуры смеси при использовании хладагента образуются первые мелкие кристаллы. Выделившаяся твердая фаза кристаллизуется самостоятельно, так как не успевает откладываться на поверхности зародышей кристаллов, в состав которых входит маточный раствор. В дальнейшем мелкие кристаллы

затрудняют фильтрацию парафиновой суспензии, забивая фильтровальную ткань. Оставаясь в парафиновой лепёшке мелкие кристаллы парафина снижают отбор масла.

4.4 Термодинамическая интерпретация растворимости парафина в кетон-ароматическом растворителе

«Для определения технологического режима отделений кристаллизации на установках депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей необходимо знать растворимость твердых углеводородов в применяемом растворителе при различных температурах охлаждения.

Для расчета растворимости твердых веществ в жидкостях [168] применима следующая зависимость, вытекающая из уравнения Шредера и учитывающая неидеальность раствора:

$$\ln(\gamma \cdot x) = -\frac{\Delta S_{\text{пл}}}{R} \cdot \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right), \quad (4.1)$$

где $\Delta S_{\text{пл}}$ – энтропия плавления, γ – коэффициент активности растворяемого вещества в растворе, R – газовая постоянная, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества, T – температура равновесия

Следуя идеям, впервые выдвинутым Ван-дер-Ваальсом, Ван-Лаар, Гильдебранд и Скэтчард, работая независимо друг от друга [168], показали, что для бинарных смесей регулярных растворов коэффициенты активности могут быть выражены следующим образом:

$$RT \cdot \ln \gamma_1 = V_1 \cdot \Phi_2^2 \cdot [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 \cdot \zeta_{12} \cdot \delta_1 \cdot \delta_2], \quad (4.2)$$

$$RT \cdot \ln \gamma_2 = V_2 \cdot \Phi_1^2 \cdot [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 \cdot \zeta_{12} \cdot \delta_1 \cdot \delta_2], \quad (4.3)$$

где для i -компонента: V_i – мольный объем, Φ_i – объемная доля, δ_i – параметр растворимости, определяемый соотношениями:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_V - R \cdot T}{V}}, \quad (4.4)$$

$$V = \frac{M}{\rho}, \quad (4.5)$$

где M – молекулярная масса, ΔH_v – теплота испарения, ρ – плотность компонента при температуре T .

ζ_{12} – параметр бинарного взаимодействия, отрицательный или положительный, но всегда очень небольшой по величине по сравнению с единицей, и вводится для смягчения представления о среднегеометрическом.

Если для бинарной системы индекс 1 – обозначает растворитель, а индекс 2 – растворимое, то можно записать:

$$\Delta S_{пл}(T - T_{пл}) - RT \cdot \ln(x_2) = V_2 \cdot \Phi_1^2 \left((\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 \cdot \zeta_{12} \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \right), \quad (4.6)$$

В качестве приближения можно предположить, что $\zeta_{12} = 0$, однако расчетные данные могут быть значительно улучшены, если имеется хотя бы одна экспериментальная точка.

В качестве исходных данных для расчета использовались сведения о свойствах чистых веществ, имеющиеся в литературе [168, 196, 215, 256].

Таблица 4.19 – Исходные данные для расчетов (при 25 °С)

Наименование	C ₂₄ H ₅₀ *	Толуол	Ацетон	МЭК	МиБК
Молекулярная масса, г/моль	338,660	92,142	58,081	72,108	100,162
Плотность, кг/м ³	802	871	795	809	805
Теплота испарения, Дж/моль	115200	38007	30988	34784	40611

* – температура плавления 51 °С, энтропия плавления 233 Дж/(К·моль).

Несмотря на то, что δ_1 и δ_2 зависят от температуры, теория регулярных растворов полагает избыточную энтропию, равной нулю. Отсюда следует, что при постоянном составе:

$$RT \cdot \ln \gamma_1 = \text{const}, \quad (4.7)$$

поэтому параметры растворимости компонентов рассчитывались при температуре 25 °С по уравнению 4.5. Параметр растворимости смешанного растворителя определялся по уравнению:

$$\delta = \delta_k \cdot \Phi_k + \delta_a \cdot \Phi_a, \quad (4.8)$$

где δ_i и Φ_i – параметр растворимости и объемная доля компонента i в смеси кетон (k) – ароматического (a) растворителя.

В первой серии экспериментов для выявления характера изменения параметра бинарного взаимодействия в зависимости от состава смеси была изучена растворимость чистого n-алкана $C_{24}H_{50}$ в смеси МЭК/Толуол, на основе которой были проведены расчеты. Варьировались следующие параметры: соотношение растворитель : сырье – 2:1...100:1 (масс.); содержание кетона в смешанном растворителе – 0...100 % (об.). Подобранные на основе экспериментальных данных значения параметра бинарного взаимодействия представлены на Рисунке 4.1.

Использование полученных значений ζ_{12} для данной смеси при расчете температуры помутнения дает хорошую сходимость с экспериментальными данными (Рисунок 4.2).

Как видно из Рисунка 4.1, параметр бинарного взаимодействия хорошо коррелируется с содержанием растворимого в растворе и носит прямолинейный характер, что дает возможность определять ζ_{12} по двум экспериментальным точкам для каждого состава растворителя.

С целью проверки данного утверждения была проведена вторая серия экспериментов и расчетов по растворимости $C_{24}H_{50}$ в смеси МиБК/Толуол (Рисунки 4.3 и 4.4) и Ацетон/Толуол (Рисунки 4.5 и 4.6).

Таким образом, разработанный способ расчета позволяет на основе нескольких экспериментов получить полную картину растворимости индивидуального n-алкана в кетон-ароматическом растворителе различного состава. Прямолинейность корреляции параметра бинарного взаимодействия

с содержанием растворимого в растворе является хорошим допущением и может быть использована для рассматриваемых типов смесей.

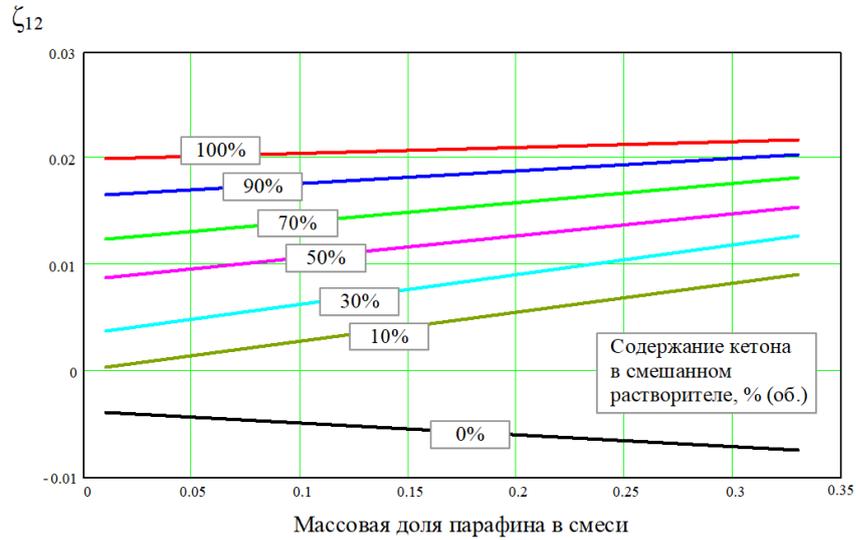


Рисунок 4.1 – Зависимость параметра бинарного взаимодействия от концентрации парафина в смеси МЭК/Толуол

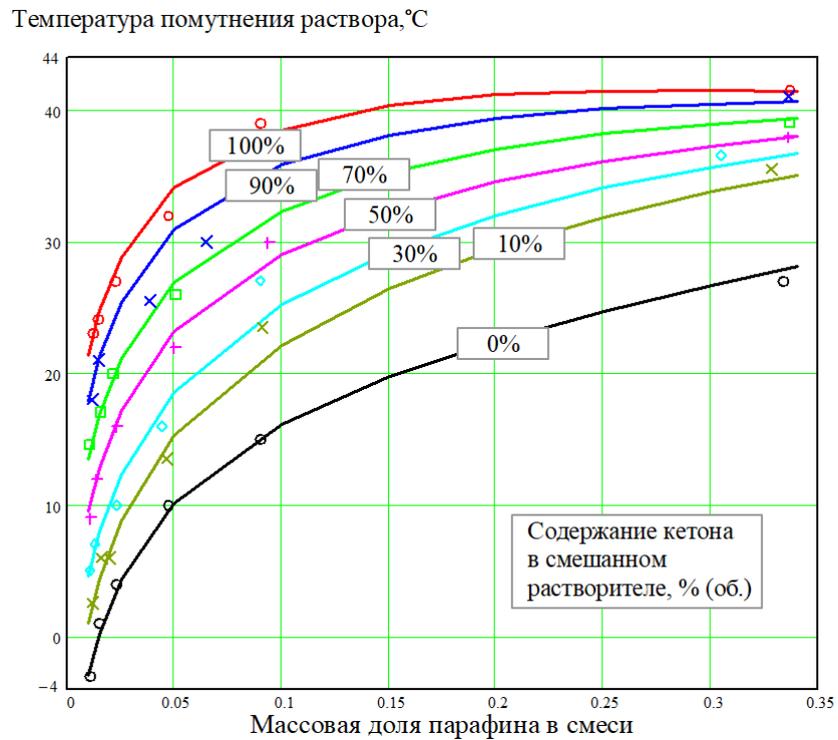


Рисунок 4.2 – Зависимость температуры помутнения суспензии от концентрации парафина в смеси МЭК/Толуол

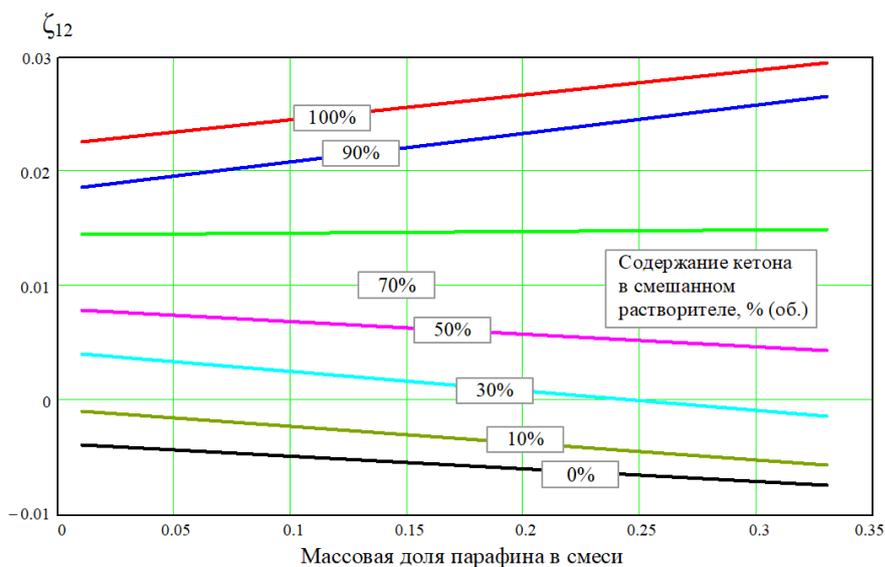


Рисунок 4.3 – Зависимость параметра бинарного взаимодействия от концентрации парафина в смеси МиБК/Толуол

Температура помутнения раствора, °C

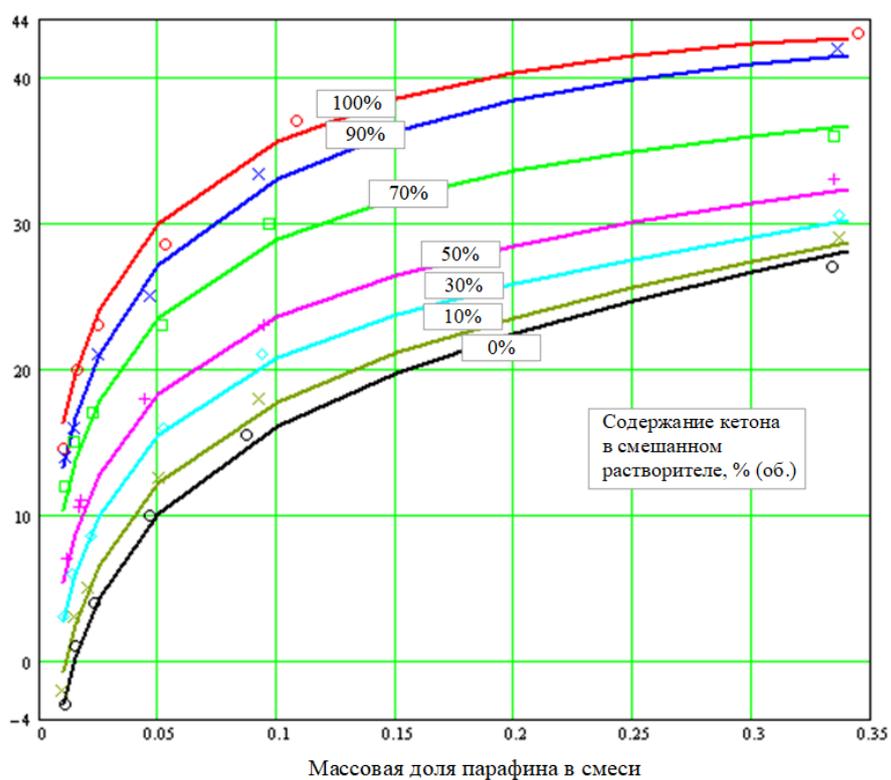


Рисунок 4.4 – Зависимость температуры помутнения суспензии от концентрации парафина в смеси МиБК/Толуол

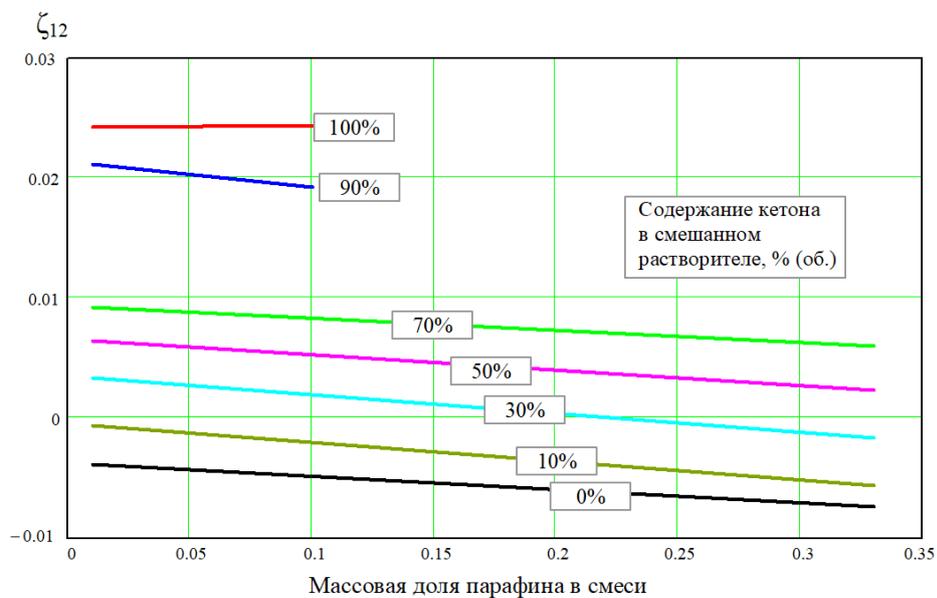


Рисунок 4.5 – Зависимость параметра бинарного взаимодействия от концентрации парафина в смеси Ацетон/Толуол

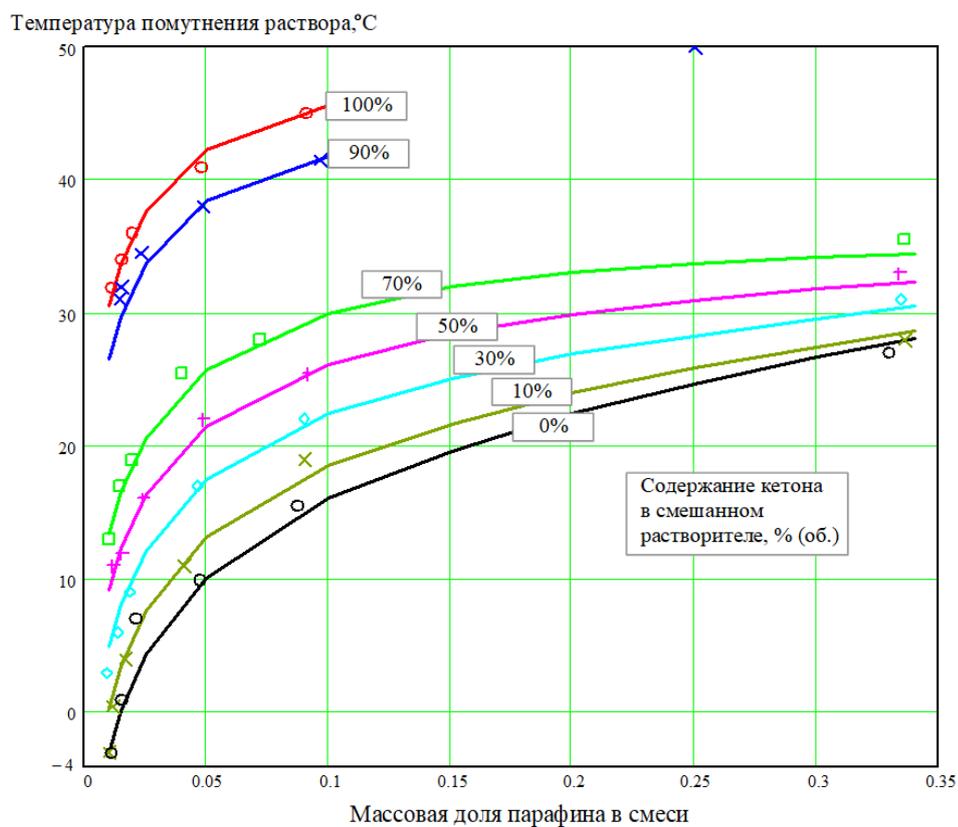


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры помутнения суспензии от концентрации парафина в смеси Ацетон/Толуол

Данный способ расчета для бинарных смесей может быть распространен на многокомпонентные смеси, что позволяет проводить расчеты на модельных смесях для расчета процессов депарафинизации и обезмасливания.» [160]

Концентрация парафина, перешедшего в раствор, рассчитывается по уравнению состояния Дж. Гильдебранда с учетом парного взаимодействия молекул компонентов.

Предложенный способ расчета растворимости дает возможность в условиях отсутствия экспериментальных данных смоделировать растворение, или наоборот, кристаллизацию парафина для всех участков блока кристаллизации парафина на установках обезмасливания гачей и депарафинизации рафинатов.

При этом тангенсы угла наклона кривых растворимости при равных концентрациях парафина коррелируют с правилом Семенченко и практическими данными применения кетонов в качестве растворителя-осадителя.

По предложенной модели просчитаны варианты растворимости парафина в кетон-ароматическом растворителе (60 % метилэтилкетона и 40 % толуола) в диапазоне температур от +20 до -20 °С, при кратности соотношения растворителя к сырью 4:1 и 3:1.

Экспериментальные данные удовлетворительно совпадают с расчетными (Таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Сопоставительный анализ растворимости парафина в кетон-ароматическом растворителе

Температура, °С	Соотношение 4:1		Соотношение 3:1	
	эксперимен- тальные данные	расчетные данные	эксперимен- тальные данные	расчетные данные
+20	28,54	28,57	23,21	24,03
+10	17,26	13,21	12,22	12,80
-2	9,93	6,26	6,50	5,35
-10	4,46	3,21	3,49	2,03
-20	2,33	0,25	1,92	не растворяется

На основании полученных данных с учетом требуемой скорости охлаждения по каждому кристаллизатору был разработан температурный режим. Был сделан вывод, что на установках обезмасливания и депарафинизации не поддерживаются оптимальные скорости охлаждения, что больше всего проявляется в период начала зарождения и роста кристаллов.

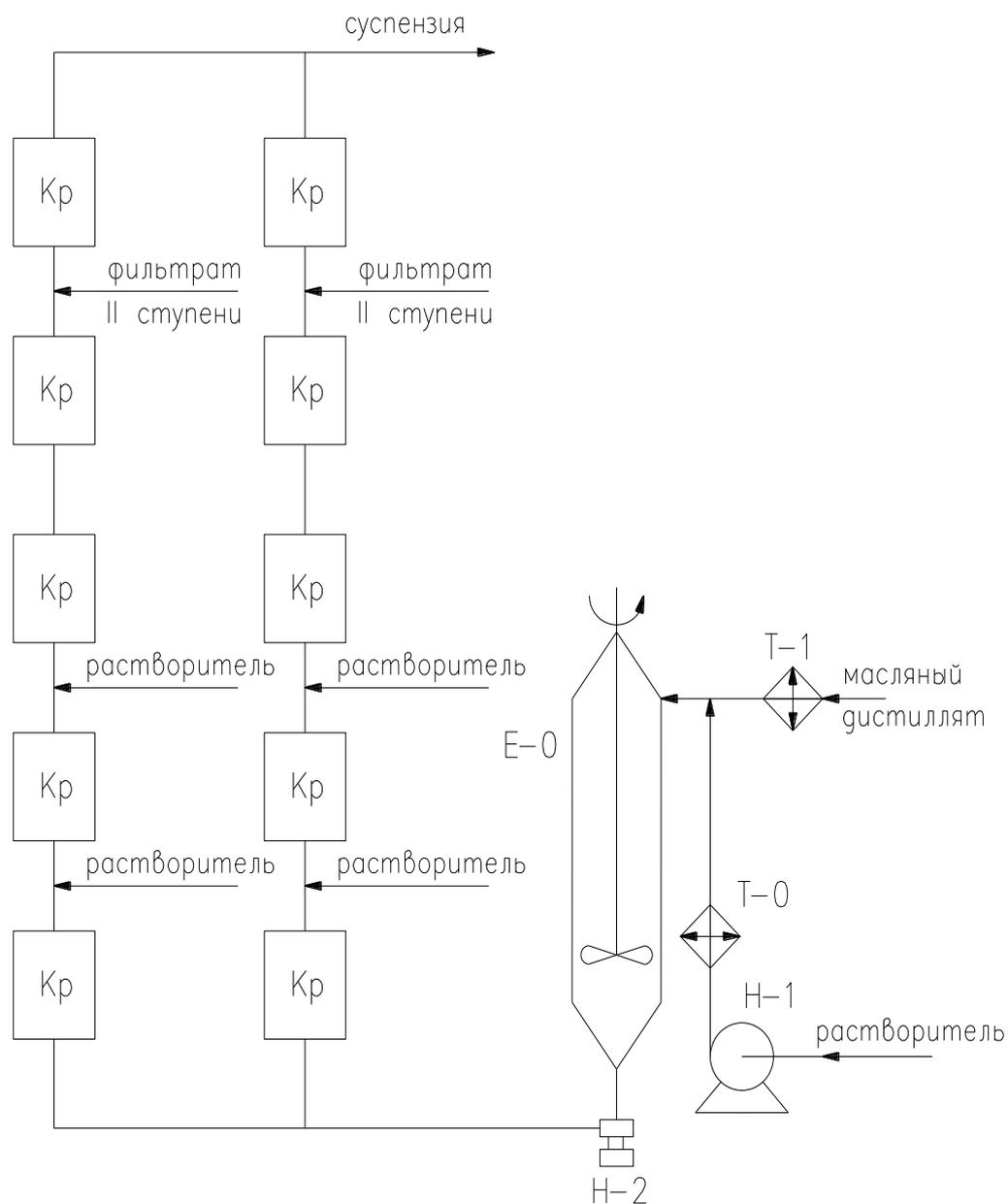
«Между водяными холодильниками и первыми кристаллизаторами следует установить емкость (соккинг-секция) по образцу холодного смесителя установки контактной очистки масел, в которой на протяжении 15-20 минут будет выдерживаться маловязкая суспензия. Это обеспечит равномерный рост кристаллов высокоплавких углеводородов в системах кристаллизационных блоков установок депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей.» [178]

Применение модели растворимости парафина в кетон-ароматическом растворителе дает возможность провести оптимизацию процессов депарафинизации и обезмасливания, уменьшить энергозатраты, найти оптимальную скорость охлаждения для различных участков блока кристаллизации и достичь определенного экономического эффекта.

Расчетный анализ позволяет производить подбор новых растворителей для избирательного разделения низкозастывающих и высокоплавких углеводородов.

В ходе исследований разработан способ кристаллизации высокоплавких углеводородов, состоящий из следующих стадий (Рисунок 4.7):

- стадия смешения сырья и части растворителя в соккинг-секции;
- стадия охлаждения образующегося раствора до температуры помутнения в соккинг-секции;
- стадия выдержки суспензии в соккинг-секции при низкой скорости охлаждения;
- дальнейшая стадия кристаллизации высокоплавких углеводородов с порционным разбавлением суспензии растворителем в кристаллизаторах.



Кр – кристаллизатор; E-0 – соккинг-секция; T-0, T-1 – теплообменники.

Рисунок 4.7 – Схема кристаллизации высокоплавких углеводородов с соккинг-секцией

«Влияние соккинг-секции на результаты депарафинизации изучали с использованием в качестве исходного сырья рафината из средневязкого масляного дистилята и средневязкого масляного дистилята.

Как и в предыдущей серии опытов использовали растворитель, содержащий 60 % метилэтилкетона и 40 % толуола. Соотношение растворителя к сырью во всех опытах составляло 3,5:1 (об.), а температура конечного охлаждения $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, промывка твердой фазы на фильтре охлажденным растворителем 1:1 на подаваемое сырье.

Сырье и растворитель смешивали в пропорции 1:1,5 (об.) при нагреве с образованием гомогенного раствора. Гомогенный раствор переливали в экстрактор с мешалкой и охлаждали до температуры $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 и 20 минут при постоянном перемешивании маловязкой суспензии.

Затем суспензию переливали в холодильную камеру и продолжали процесс кристаллизации высокоплавких углеводородов до температуры $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре суспензии $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ смешивали её с 1 объемом охлажденного до $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворителя и продолжали кристаллизацию до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этой температуре суспензию смешивали с фильтратом III ступени. Кристаллизацию высокоплавких углеводородов продолжали до температуры $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В холостом опыте гомогенный раствор сырья в растворителе тотчас же переносили в холодильную камеру.» [178]

Провели процесс депарафинизации средневязкого масляного дистиллята с использованием сокинг-секции. Время выдержки суспензии в сокинг-секции – 10 и 20 минут. Результаты депарафинизации средневязкого масляного дистиллята в Таблицах 4.21, 4.22 и 4.23

Таблица 4.21 – Результаты депарафинизации средневязкого масляного дистиллята

Наименование показателей качества	Значение показателей
Средневязкий масляный дистиллят	
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5006
Плотность при 20 °С, кг/м ³	909
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	30,8
Температура плавления, °С	+26
Неочищенное депарафинированное масло	
Выход, % масс.	85,39
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	913
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5092
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	31,3
Температура застывания, °С	-15
Содержание общей серы, % масс.	2,05
Парафин	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	13,22
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4318
Температура плавления, °С	+52
Содержание масла, % масс.	0,35
Содержание общей серы, % масс.	0,21
Цвет (визуально)	бесцветный
Слоп-вокс	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	1,39

Таблица 4.22 – Результаты фильтрации и промывки высокоплавких углеводородов при выдержке суспензии в соккинг-секции в течение 10 минут

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	199	50	41
промывки	180	38	25

Таблица 4.23 – Результаты фильтрации и промывки при выдержке суспензии в соккинг-секции в течение 20 минут

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	167	44	37
промывки	180	38	25

При выдержке суспензии в соккинг-секции в течение 10 минут скорость фильтрации при использовании соккинг-секции повысилась на 17,6 %, а при выдержке суспензии в соккинг-секции в течение 20 минут – на 27 %. Полученный парафин испытали в качестве добавки в плёнкообразующую композицию для улучшения её гидрофобных свойств, получен патент РФ №2363716 [162, 188].

Сераорганические соединения депарафинированного средневязкого масляного дистиллята окисляли пероксидом водорода по общепринятой методике с использованием в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена (опыты 4, 5). Результаты очистки депарафинированного масла и оксидатов (опыты 4, 5) N-метилпирролидоном представлены в Таблице 4.24.

Как видно из данных Таблицы 4.24, в рафинате из оксидата депарафинированного масла содержится 0,23 % масс. серы. Содержание оставшейся серы в рафинате, которая экстракцией N-метилпирролидоном полностью не удаляется, определяли на спектрометре МГА фирмы «Asomainstruments» (США). Оставшиеся в рафинате сераорганические

соединения представляют, как показали исследования на хромато-масс-спектрометре типа 402 фирмы «Finnigan» (США) [281], в основном метилпроизводные тиофена, бензотиофена и дибензотиофена, а также наименьшим количеством производных ароматических сульфидов.

Таблица 4.24 – Результаты очистки оксидата депарафинированного масла
N-метилпирролидоном

Наименование показателей качества	Значение показателей
Рафинат	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	37,51
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4649
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	17,2
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	4,7
Индекс вязкости	106
Температура застывания, °С	-16
Содержание общей серы, % масс.	0,23
Экстракт	
Выход, % масс. на исходный дистиллят	47,92
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5356
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	5,8
Температура застывания, °С	-25
Содержание общей серы, % масс.	2,81

С целью получения базовых масел с содержанием серы не более 0,03 % масс., проводились исследования по максимальной очистке полученных рафинатов от оставшихся в них метилпроизводных, бензотиофена, дибензотиофена и производных ароматических сульфидов.

При окислении метилпроизводных тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и производных ароматических сульфидов повышается их полярность, что позволяет извлекать образующиеся сульфоны из масляных дистиллятов и деасфальтизата с помощью адсорбента. Адсорбция сульфонов на силикагеле существенно больше, чем адсорбция тиофенов и ароматических углеводородов. С целью окисления производных тиофена применяли 30 %-ный водный раствор пероксида водорода. Реакция окисления в данном случае является реакцией кислотного катализа. Из оксидата окисленные соединения серы извлекали адсорбцией силикагелем.

Содержание сульфонов в полученных оксидатах определяли методом ИК-спектроскопии. В спектрах этим соединениям соответствует полоса поглощения 1320 см^{-1} , обусловленная валентным колебанием сульфоновой группы. Сопутствующие сульфонам соединения не имеют полос на этом участке спектра.

Для определения оптимальных параметров окисления сераорганических соединений в рафинате исследована зависимость содержания сульфонов в оксидате от расхода катализатора, расхода пероксида водорода, температуры и продолжительности окисления.

Активность бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена определяли при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, длительности окисления 1 час и концентрации пероксида водорода 3 % масс. на сырьё. Расход бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена изменяли от 0,001 до 0,05 % масс. на масляное сырьё.

Установлено, что с увеличением расхода бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена от 0,001 до 0,005 % масс., содержание сульфонов в оксидате увеличивается. Максимальное содержание сульфонов в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена составляет 2,8 % масс. (Таблица 4.25)

Таблица 4.25 – Зависимость содержания сульфонов в оксидате от расхода катализатора

Бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, % масс.	Содержание сульфонов в оксидате, % масс.
0,001	2,5
0,005	2,8
0,025	2,8
0,050	2,8

В присутствии 0,005 % бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена эта зависимость описывается экстремальной кривой с максимумом, соответствующим выходу 2,8 % масс. сульфонов при 100 °С (Рисунок 4.8).

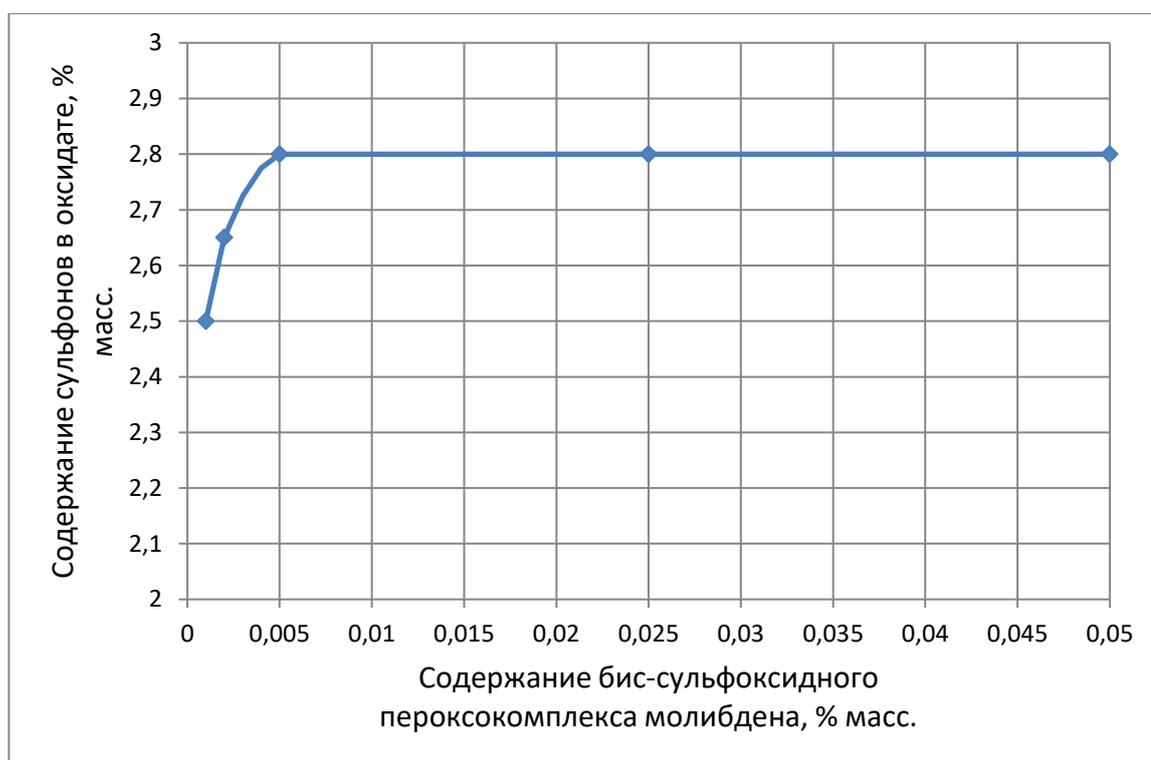


Рисунок 4.8 – Влияние бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена на образование сульфонов в оксидате.

Для определения расхода окислителя, обеспечивающего максимальную степень превращения соединений серы в сульфоны, рафинат окисляли при разном расходе пероксида водорода от 2 до 4 % масс. на сырьё в присутствии 0,005 % бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена при температуре 100 °С и длительности окисления 1 час (Рисунок 4.9).

Наибольший выход сульфонов наблюдается при достижении содержания окислителя 3 % масс. на сырьё. При большем расходе пероксида водорода выход сульфонов увеличивается незначительно.

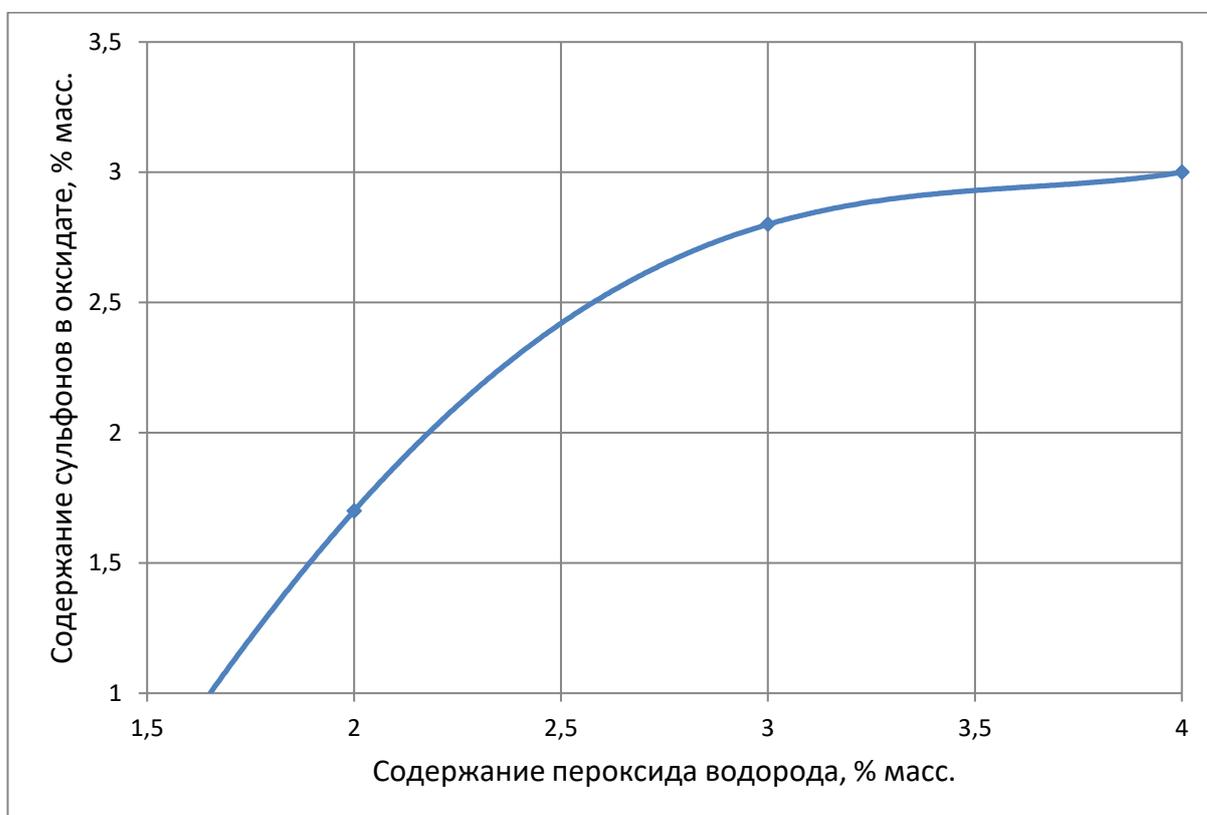


Рисунок 4.9 – Влияние количества пероксида водорода на образование содержания сульфонов в оксидате.

Влияние продолжительности окисления на выход сульфонов (Рисунок 4.10) в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена исследовали при температуре 100 °С и расходе перекиси водорода

3 % масс. на сырьё во временном диапазоне от 10 до 120 минут. Наиболее высокое содержание сульфонов в оксидате достигается при окислении в течение 60 мин.

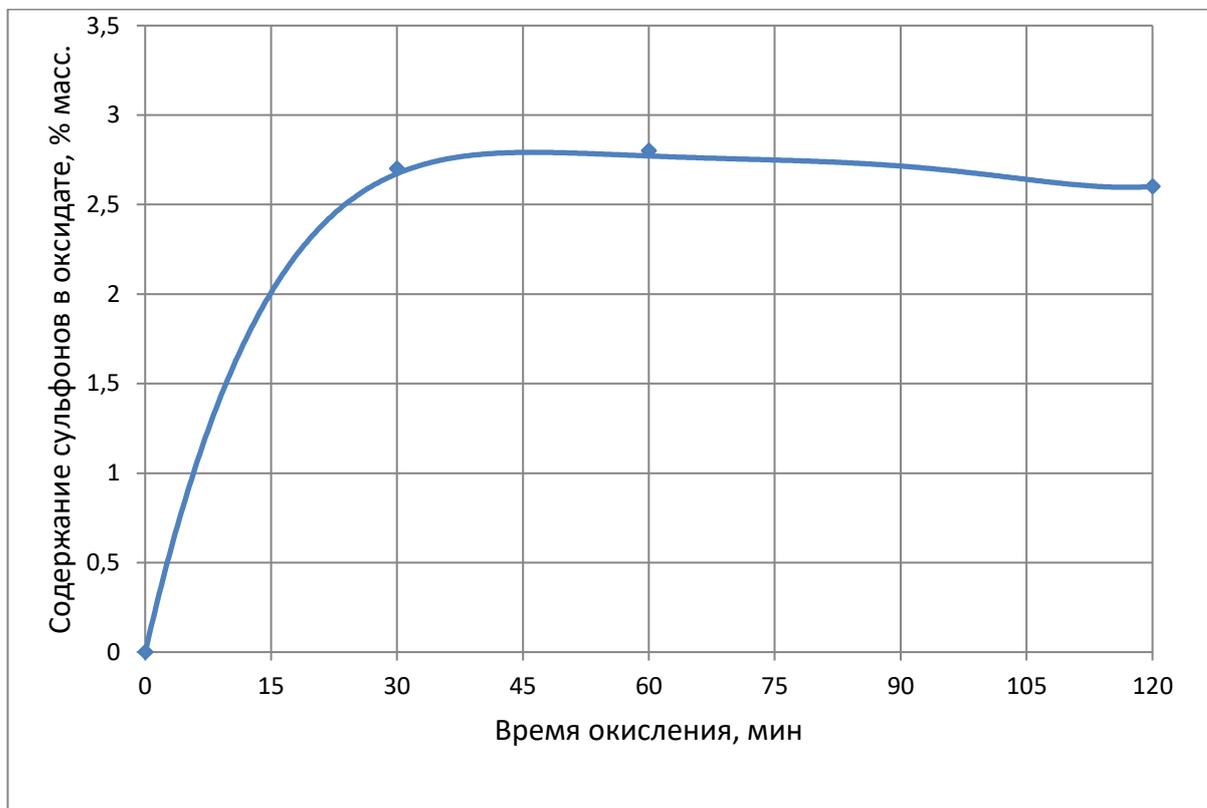


Рисунок 4.10 – Концентрационная кривая сульфонов в оксидате в зависимости от времени окисления

С целью изучения влияния катализатора на окисление углеводородов определили вязкость оксидата депарафинированного масла, полученного при депарафинизации с использованием соккинг-секции. Вязкость увеличилась всего на 0,2 сСт и составила 31,5 сСт при 50 °С. Таким образом, установлено, что при окислении депарафинированного средневязкого масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена вязкость оксидата повышается незначительно.

На основании полученных результатов определены оптимальные параметры режима окисления сераорганических соединений в рафинате оксидата депарафинированного средневязкого масляного дистиллята до сульфонов: скорость мешалки 600 оборотов в минуту, температура 100 °С; продолжительность окисления – 60 минут; расход пероксида водорода 3 % масс. и бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена 0,005 % на сырьё.

В промытом образце окисленного сырья, полученного с применением бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, методами спектрофотометрии по характерному максимуму поглощения при 331 нм в широком диапазоне температур молибден не обнаружен. Это позволяет регенерировать бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена и повторно использовать в замкнутом цикле промышленной установки окисления масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода.

Полученный оксидат очистили адсорбентом. В качестве адсорбента использовали технический силикагель АСК, который предварительно измельчили, отмыли от сульфатаиона и высушили при температуре 145-150 °С. В стеклянную колонку диаметром 30 мм засыпали 150 г адсорбента и пропустили через него 450 мл рафината оксидата депарафинированного масла (фракция 350-420 °С) при температурах 30 °С, 60 °С, 90 °С, отбирали снизу колонки по 150 мл очищенного продукта.

В каждой пробе определяли содержание общей серы. Кроме этого, после проведения эксперимента определили выход очищенного масла. Результаты экспериментов приведены в Таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Очистка оксидата рафината адсорбентом

Номер образца	Содержание общей серы, % масс. в образцах, полученных при температурах, °С		
	30	60	90
1	0,023	0,023	0,022
2	0,033	0,029	0,027
3	0,039	0,037	0,034
Средняя проба	0,032	0,030	0,028
Выход, % масс.	95,61	96,42	97,61

Адсорбционная очистка рафината оксидата депарафинированного масла позволяет получить базовое масло с содержанием серы не более 0,03 %.

По технологии в обратной последовательности, позволяющей снизить соотношение сырья к растворителю с 1:4 до 1:3 (об.), получены высокоиндексные масла с индексом вязкости 105.5 и экстракт с температурой застывания -27 °С. Выход калькулируемой продукции с учетом адсорбционной очистки повысился на 3,8 % по сравнению с технологией в прямой последовательности.

Проведены исследования по окислению сераорганических соединений деасфальтизата при участии пероксида водорода в присутствии муравьиной кислоты и бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена. Результаты окисления приведены в Таблице 4.27.

Из Таблицы 4.27 можно сделать вывод о явном преимуществе бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена перед муравьиной кислотой при применении в качестве катализатора в процессах окисления пероксидом водорода сераорганических соединений деасфальтизата.

Таблица 4.27 – Окисление сульфидов сераорганических соединений деасфальтизата пероксидом водорода

(температура 70 °С, продолжительность окисления 50 мин)

Катализатор	Оксидат деасфальтизата			
	Расход катализатора % масс. на сырье	Содержание сульфоксидной серы в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, % масс.
Муравьиная кислота	1,000	0,76	2,0	72,6
Бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена	0,005	1,00	0,2	96,1

У компрессорного масла КС-19, производимого в ОАО НК «Башнефть» (дочернее общество ПАО «НК» Роснефть) по ГОСТ 9243, содержание общей серы должно быть не более 1 %. Экстракцию деасфальтизата осуществляли с применением трехступенчатой схемы Нэша и Хантера. Экстракцию деасфальтизата проводили при температурах 68 °С, 73 °С, 78 °С. Экстракцию двух образцов оксидата деасфальтизата проводили при температурах: (*) первого образца 70 °С, 75 °С, 80 °С, (**) второго образца 68 °С, 75 °С, 82 °С с температурным градиентом экстракции 14 °С с учетом изменения КТР оксидата деасфальтизата в N-метилпирролидоне и уменьшения времени раздела фаз на 30 %. В Таблице 4.28 представлены показатели качества продуктов селективной очистки оксидата деасфальтизата N-метилпирролидоном с целью получения компрессорного масла КС-19.

Таблица 4.28 – Результаты селективной очистки деасфальтизата и оксидата N-метилпирролидоном

Показатели качества	Сырьё	Рафинат	Рафинат оксидата деасфальтизата		
			1:4	1:3*	1:3**
Соотношение сырья к растворителю (об.)	-	1:4	1:4	1:3*	1:3**
Выход рафината, % масс.	-	32,5	31,2	35,3	36,2
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4994	1,4851	1,4803	1,4856	1,4861
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	22,3	21,2	21,1	21,4	21,3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	914	881	884	884	885

Экстракцию двух образцов оксидата деасфальтизата проводили при температурах:

* первого образца 70°С, 75 °С, 80 °С, ** второго образца 68°С, 75°С, 82°С

Таблица 4.29 – Содержание серы в продуктах очистки N-метилпирролидоном деасфальтизата и оксидата

Сырьё	Продукт	Выход % масс.	Общей серы	Сульфидной	Сульфоксидной	Вязкость при 100 °С, сСт
Деасфальтизат		-	1,87	0,98	-	22,3
	Рафинат	32,52	1,15	0,60	-	-
	Экстракт	67,16	2,27	1,22	-	-
Деасфальтизат окисленный		-	1,87	Отс.	0,54	23,4
	Рафинат	31,24	0,58	Отс.	Отс.	-
	Экстракт	65,51	2,50	Отс.	0,58	-
Деасфальтизат окисленный*						23,4
	Рафинат	35,15	0,86	Отс.	Отс.	-
	Экстракт	64,85	2,46	Отс.	0,82	-
Деасфальтизат окисленный**						22,3
	Рафинат	36,21	0,62	Отс.	Отс.	-
	Экстракт	63,79	2,47	Отс.	0,62	-

* Кратность оксидата к растворителю (об.) 1:4.

** Кратность оксидата к растворителю (об.) 1:3

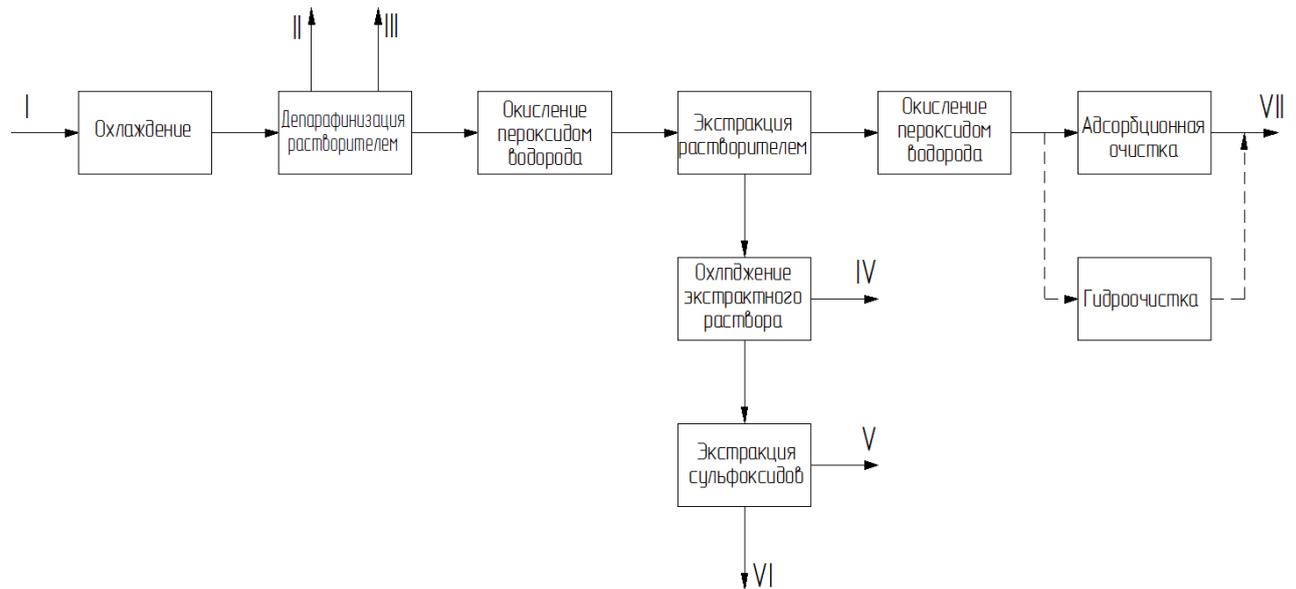
Как видно из данных Таблицы 4.29, в результате очистки оксидата деасфальтизата количество общей серы в рафинате уменьшается, даже при пропорции сырья : растворитель 1:3, в 1,9 раза, отсутствуют сульфиды, доля рафинатов повысилась более чем на 3 %. При этом рафинаты соответствуют требованиям ГОСТ 9243 на компрессорное масло. При использовании в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена улучшается селективность окисления, вязкость оксидата практически не изменилась.

Для повышения индекса вязкости и отбора масла депарафинизацию полученного рафината (второй образец) проводили с использованием соккинг-секции. Результаты приведены в Таблице 4.30.

Таблица 4.30 – Результаты депарафинизации рафината

Наименование показателей качества	Значение показателей
Депарафинированное масло	
Выход, % масс.	81,23
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	21,2
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	150,3
Индекс вязкости	95
Температура застывания, °С	-15
Содержание серы, % масс.	0,60
Церезин	
Выход, % масс.	15,12
Температура плавления, °С	62
Содержание масла, %	0,81
Содержание серы, % масс.	0,05
Цвет визуально	желтый
Слоп-вокс	
Выход, % масс.	4,02

По результатам проведённых исследований разработана технология производства масел в обратной последовательности, включающая в себя: депарафинизацию масляных дистиллятов и деасфальтизатов с использованием соккинг-секции; окисление депарафинированных масел при помощи пероксида водорода с использованием катализатора; селективную очистку полярным растворителем оксидатов депарафинированных масел; доокисление до сульфонов оставшихся в рафинате сераорганических соединений с использованием пероксида водорода; адсорбционную очистку или гидроочистку рафината от сульфонов (Рисунок 4.11). По предварительным исследованиям в процессе гидроочистки сульфоны гидрируются эффективнее, чем сульфиды.



I – масляный дистиллят; II – парафин, церезин; III – слоп-вокс; IV – нефтяной пластификатор; V – низкозастывающий экстракт с низким содержанием серы; VI – сернисто-ароматический экстракт; VII – базовое масло II группы.

Рисунок 4.11 – Технология производства современных базовых масел, нефтяных пластификаторов, низкозастывающих экстрактов и сернисто-ароматических экстрактов

Из Рисунка 4.11 видно, что основным преимуществом разработанной технологии является увеличение отборов целевых продуктов и извлечение сераорганических соединений из оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизатов в виде сернисто-ароматических экстрактов, представляющих собой концентрат сульфоксидов (Приложение 1).

4.5 Селективная очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» фенолом

С целью повышения эффективности очистки фенольной очистки масел, в соответствии с методикой, описанной в главе 2, исследовали критические температуры растворения масляных дистиллятов, деасфальтизата и оксидатов ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» в феноле и обводнённом феноле. КТР маловязкого масляного дистиллята и его оксидата в сухом и обводнённом феноле исследовали при соотношении сырья к растворителю 1:2, 1:3 и 1:4, при которых проводится селективная очистка маловязкого масляного дистиллята на промышленных установках селективной очистки фенолом масляного сырья. Результаты исследований представлены в Таблице 4.31.

Таблица 4.31 – КТР маловязкого масляного дистиллята и оксидата в феноле

КТР, °С	71,0	72,5	71,0
Сырьё : растворитель, об.	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	79,0	80,0	77,5
Сырьё : растворитель с 1 % воды, об.	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	86,0	86,0	83,5
Сырьё : растворитель с 2 % воды, об.	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	71,5	72,4	71,0
Оксидат : растворитель, об.	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	77,0	78,0	75,5
Оксидат : растворитель, с 1 % воды, об.	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	81,0	83,0	78,0
Оксидат : растворитель, с 2 % воды об.	1:2	1:3	1:4

Из данных, представленных в Таблице 4.31 видно, что окисление сераорганических соединений маловязкого масляного дистиллята позволяет понизить его КТР в зависимости от соотношения сырья к растворителю и его обводнённости на 5,5 °С. Установили, что селективную очистку маловязкого масляного дистиллята с использованием фенола 2 %-ной обводненности, при температуре экстракции 60 °С и температурном градиенте экстракции – 10 °С, необходимо проводить при температуре экстракции для оксидата маловязкого масляного дистиллята на 2 °С ниже, чем маловязкого масляного дистиллята.

Учитывая полученные результаты КТР средневязкого масляного дистиллята и его оксидата исследовали в более широком диапазоне соотношений сырья к растворителю. Результаты исследований представлены в Таблице 4.32.

Таблица 4.32 – КТР средневязкого масляного дистиллята в феноле

КТР, °С	39,0	57,0	68,0	80,0	82,0	80,0
Сырьё : растворитель, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	53,5	66,5	76,0	84,0	88,0	86,0
Сырьё : растворитель с 1 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	57,0	70,0	80,0	91,5	93,0	92,0
Сырьё : растворитель с 2 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	37,5	55,5	65,5	77,0	78,0	76,0
Оксидат : растворитель, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	53,0	65,0	73,0	82,5	85,0	83,5
Оксидат: растворитель с 1 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	55,0	69,0	76,5	87,0	89,0	85,0
Оксидат: растворитель с 2 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4

Исходя из полученных результатов, представленных в Таблице 4.32 видно, что окисление средневязкого масляного дистиллята снижает КТР сырья в зависимости от соотношения сырья к растворителю и его обводнённости на 1,5-5 °С.

Установленный факт снижения КТР позволяет проводить селективную очистку средневязкого масляного дистиллята с использованием фенола 2 %-ной обводненности при температуре экстракции 61 °С для оксидата, что на 4 °С ниже, чем для средневязкого масляного дистиллята.

Учитывая полученные результаты, определили КТР вязкого масляного дистиллята при соотношении сырьё : растворитель 1:2 в сухом феноле и феноле, содержащем 1, 2, 3 % воды. Результаты определения КТР вязкого масляного дистиллята и оксидата вязкого масляного дистиллята представлены в Таблице 4.33.

Таблица 4.33 – КТР вязкого масляного дистиллята в феноле

КТР, °С	83,0
Сырьё : растворитель, об.	1:2
КТР, °С	87,5
Сырьё : растворитель с 1 % воды, об.	1:2
КТР, °С	93,0
Сырьё : растворитель с 2 % воды, об.	1:2
КТР, °С	99,0
Сырьё : растворитель с 3 % воды, об.	1:2
КТР, °С	81,0
Оксидат : растворитель, об.	1:2
КТР, °С	86,5
Оксидат : растворитель с 1 % воды, об.	1:2
КТР, °С	91,0
Оксидат : растворитель с 2 % воды, об.	1:2
КТР, °С	94,0
Оксидат : растворитель с 3 % воды, об.	1:2

Из данных Таблицы 4.33 видно, что в зависимости от обводнённости растворителя – фенола КТР оксидата вязкого масляного дистиллята при соотношении сырьё : растворитель 1:2 понижается на 1,5-5 °С. При увеличении содержания воды феноле до 3 % КТР оксидата вязкого масляного дистиллята уменьшается на 5 °С по сравнению с КТР вязкого масляного дистиллята. Анализ КТР масляных дистиллятов и их оксидатов в обводнённом феноле свидетельствует о преимуществе селективной очистки оксидатов масляных дистиллятов, так как содержащиеся в оксидате сульфоксиды благоприятно влияют на избирательность растворителя при его обводнении.

Результаты определения КТР деасфальтизата и его оксидата в феноле представлены в Таблице 4.34.

Таблица 4.34 – КТР деасфальтизата в феноле

КТР, °С	65,5	89,5	96,0	106,5	109,0	106,0
Сырьё : растворитель, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	76,0	99,5	106,5	119,0	120,5	119,0
Сырьё : растворитель с 1 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	85,0	107,5	116,5	128,0	129,5	127,0
Сырьё : растворитель с 2 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	63,5	87,0	92,5	104,5	105,5	101,0
Оксидат : растворитель, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	72,5	95,5	100,5	111,0	116,0	113,0
Оксидат : растворитель с 1 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4
КТР, °С	80,0	102,5	106,5	118,0	123,0	130,0
Оксидат : растворитель с 2 % воды, об.	3:1	3:2	1:1	1:2	1:3	1:4

КТР оксидата деасфальтизата в зависимости от соотношения сырья к растворителю и его обводнённости фенола уменьшается на 1,5-10 % по сравнению с КТР деасфальтизата. В лабораторных условиях очистку оксидатов проводили сухим фенолом при температурах: 80 °С оксидата деасфальтизата и 83 °С деасфальтизата. КТР деасфальтизата в феноле так же, как и КТР масляных дистиллятов в феноле после окисления понижается, а при обводнении фенола КТР деасфальтизата и оксидата деасфальтизата повышаются.

Исследовали влияние окисления сераорганических соединений на однократную экстракцию маловязкого, средневязкого, вязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата фенолом с 2-мя % воды при температуре ниже критической температуры растворения на 15 °С. Результаты однократной экстракции маловязкого, средневязкого, вязкого масляных дистиллятов и деасфальтизата фенолом представлены в Таблице 4.35, из которой следует,

что предварительное окисление серасодержащих соединений масляного сырья приводит к увеличению выхода рафинатов на 2÷4 %, снижению их коэффициентов рефракции, что свидетельствует о возможности понижения температуры однократной экстракции.

Таблица 4.35 – Результаты однократной экстракции масляных дистиллятов, деасфальтизата и их оксидатов обводненным фенолом

Сырье	Температура экстракции, °С	Соотношение сырья к растворителю	Выход рафината, % масс.	Показатель рефракции рафината при 50 °С	Вязкость рафината при 100 °С, сСт	Температура плавления, °С
Оксидат маловязкого масляного дистиллята	60	1:2	57,41	1,4848	4,3	30
Маловязкий масляный дистиллят	60	1:2	55,22	1,4852	4,5	30
Оксидат средневязкого масляного дистиллята	65	1:2	59,97	1,4928	7,2	38
Средневязкий масляный дистиллят	65	1:2	56,12	1,4942	7,4	38
Оксидат вязкого масляного дистиллята	70	1:2,5	58,80	1,4962	8,0	48
Вязкий масляный дистиллят	70	1:2,5	55,21	1,4978	9,3	48
Оксидат деасфальтизата	85	1:3	55,52	1,4914	17,6	50
Деасфальтизат	85	1:3	53,53	1,4940	17,9	49

Исследовали селективную очистку масляных дистиллятов, деасфальтизата и их оксидатов ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». На ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» рафинаты после селективной очистки для получения требуемого качества направляются на установку гидроочистки. С целью получения качественных рафинатов без гидроочистки провели экстракцию оксидата маловязкого масляного дистиллята при температуре ниже КТР на 15 °С с температурным градиентом в 10 °С по схеме Нэша и Хантера. Учитывая, что на установке селективной очистки ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» используется фенол с 1,5-2,0 % воды, в экспериментах применяли фенол двух процентной обводнённости. Параметры и результаты процесса селективной очистки маловязкого масляного дистиллята, его оксидата представлены в Таблице 4.36.

Таблица 4.36 – Параметры и результаты процесса селективной очистки маловязкого масляного дистиллята, оксидата маловязкого масляного дистиллята

Показатели	Значение	
	Оксидат	Масляный дистиллят
Температура экстракции по ступеням, °С	48, 53, 58	50, 55, 60
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:2	1:2
Доля воды в феноле, % масс.	2,0	2,0
Выход рафината, % масс.	43,03	40,42
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4705	1,4730
Вязкость рафината, сСт		
при 100 °С	4,3	4,5
при 40 °С	25,5	26,1
Индекс вязкости	104	101
Температура плавления рафината, °С	30	29
Содержание серы, % масс.	0,21	0,61
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.	0,11

Из данных Таблицы видно, что коэффициент рефракции рафината, полученного из оксидата маловязкого масляного дистиллята при 50 °С, составляет 1,4705, что ниже коэффициента рефракции рафината маловязкого масляного дистиллята, полученного на промышленной установке с использованием селективной очистки и гидроочистки. На ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» коэффициент рефракции рафината при 50 °С после установки селективной очистки фенолом составляет 1,4731 и после гидроочистки составляет 1,4707. Содержание серы в рафинате из оксидата маловязкого масляного дистиллята составило 0,21 % масс., что на 0,4 % ниже, чем в рафинате из маловязкого масляного дистиллята. В результате проведённых исследований установлено, что селективная очистка оксидата масляного сырья обводнённым фенолом позволяет получить рафинат требуемого качества без использования процесса гидроочистки.

В следующей серии опытов с целью исследования влияния сульфоксидов на селективность растворителя очистку средневязкого масляного дистиллята, его оксидата, а также средневязкого масляного дистиллята с добавкой концентрата 1,5 % масс. сульфоксидов, проводили фенолом, содержащем 2 % масс. воды, как на промышленной установке, по схеме Нэша и Хантера в три ступени. Параметры и результаты процесса селективной очистки неокисленного, средневязкого масляного дистиллята, его оксидата, а также средневязкого масляного дистиллята с добавкой 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов представлены в Таблице 4.37.

Таблица 4.37 – Параметры и результаты процесса селективной очистки средневязкого масляного дистиллята, оксидата средневязкого масляного дистиллята

Показатели	Значение		
	Оксидат средневязкого масляного дистиллята	Средневязкий масляный дистиллят	Средневязкий масляный дистиллят с 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов
Температура экстракции по ступеням, °С	51, 56, 61	55, 60, 65	55, 60, 65
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:2	1:2	1:2
Доля воды в феноле, % масс.	2	2	2
Выход рафината, % масс.	39,41	36,61	38,33
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4780	1,4823	1,4805
Вязкость рафината, сСт: при 100 °С при 50 °С	6,6 29,2	6,7 30,6	6,6 -
Индекс вязкости	98	94	-
Температура плавления рафината, °С	39	38	38
Содержание серы, % масс.	0,57	1,18	0,85
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.	0,35	0,21

Аналогичная картина наблюдается и при очистке фенолом оксидата средневязкого масляного дистиллята. Рафинаты средневязкого масляного дистиллята сравнили с рафинатами, гидроочищенными и негидроочищенными ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», по коэффициенту рефракции при 50 °С. Коэффициент рефракции рафината гидроочищенного – 1,4796, негидроочищенного – 1,4833. Таким образом, очистка оксидата средневязкого масляного дистиллята и средневязкого масляного дистиллята с 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов позволяет

получать рафинаты с коэффициентами рефракции при 50 °С и содержанию серы ниже, чем у гидроочищенного рафината ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». При этом выходы рафинатов из оксидата средневязкого масляного дистиллята и средневязкого масляного дистиллята с 1,5 % концентрата сульфоксидов увеличились на 3,3 % масс. и 1,7 % масс. соответственно.

При селективной очистке вязкого масляного дистиллята применяли обводненный фенол (1 % масс. воды). Очистку проводили по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера при температурах 60 °С, 65 °С, 70 °С вязкого масляного дистиллята и при температурах 58 °С, 63 °С, 68 °С оксидата вязкого масляного дистиллята.

Таблица 4.38 – Параметры и результаты процесса селективной очистки деасфальтизата, оксидата деасфальтизата

Показатели	Значение	
	Оксидат	Вязкий масляный дистиллят
Температура экстракции по ступеням, °С	58, 63, 68	60, 65, 70
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:2,5	1:2,5
Доля воды в феноле, % масс.	1	1
Выход рафината, % масс.	40,01	36,78
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4848	1,4869
Вязкость рафината, сСт:		
при 100 °С	8,0	9,2
при 50 °С	38,2	47,5
Индекс вязкости	96	94
Температура плавления рафината, °С	38	37
Содержание серы, % масс.	0,65	1,23
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.	0,44

Из Таблицы 4.38 следует, что при очистке оксидата вязкого масляного дистиллята фенолом, содержащим 1 % масс. воды, показатели качества рафината улучшаются. Так, содержание серы уменьшается в два раза. При этом выход рафината увеличивается на 3,2 % масс.

Селективная очистка деасфальтизата и оксидата деасфальтизата проводилась чистым фенолом. Учитывая, что при экстракции окисленного сырья уменьшается время раздела фаз, проведён эксперимент с градиентом экстракции в 12 °С. Условия и результаты очистки представлены в Таблице 4.39.

Таблица 4.39 – Условия и результаты селективной очистки деасфальтизата и его оксидата

Показатели	Значение		
	Оксидат деасфальтизата	Оксидат деасфальтизата	Деасфальтизат
Температура экстракции по ступеням, °С	70, 75, 80	68, 74, 80	73, 78, 83
Кратность сырья к растворителю (об.)	1:3	1:2,5	1:3
Выход рафината, % масс.	40,29	43,11	37,02
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4795	1,4804	1,4810
Вязкость рафината при 100 °С, сСт	18,1	18,2	18,3
Температура плавления рафината, °С	49	49	49
Содержание серы, % масс.	0,71	0,88	1,12
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.	отс.	0,49

При экстракции оксидата деасфальтизата отборы рафината увеличились на 6 % по сравнению с рафинатом из деасфальтизата. Полученный рафинат соответствует требованиям ГОСТ 9243-75 на компрессорное масло КС-19.

4.6 Исследование КТР оксидата средневязкого масляного дистиллята в феноле, фурфуроле, ацетоне и N-метилпирролидоне, с целью повышения эффективности очистки

При селективной очистке масел полярными растворителями происходит физическое разделение масляной фракции на две части: рафинатный и экстрактный растворы. В экстрактный раствор в основном переходят нежелательные компоненты и незначительная часть масел. В качестве растворителей при селективной очистке масляного сырья используют различные органические соединения: при извлечении ароматических углеводородов – ди-, три-, тетраэтиленгликоли, сульфолан, фенол, фурфурол, ацетон, N-метилпирролидон и др. На свойства используемых для селективной очистки масляного сырья растворителей влияют полярность и химическая структура молекулы растворителя. Углеводородный радикал, соединенный с функциональной группой растворителя определяет дисперсионные взаимодействия молекул сырья и растворителя. При селективной очистке масляного сырья полярными растворителями очистки масел избирательными растворителями определяют КТР, температуру очистки, кратность растворителя к сырью. При добавлении незначительного количества растворителя в сырье он полностью растворяется в нём. С увеличением количества растворителя в масляном сырье образуются рафинатная и экстрактная фазы. В рафинатной фазе содержатся компоненты масляного сырья с небольшим количеством растворителя, экстрактная фаза содержит в основном полярный растворитель с экстрагированной частью масляного сырья. С ростом пропорций

растворителя к сырью происходит полное растворение масляного сырья в растворителе с образованием однородной фазы.

При повышении температуры двухфазной системы при определённом количестве растворителя при достижении КТР система превращается в однофазную. Н.И. Черножуков и Ю.А. Пинкевич приводят ряд связанных с КТР закономерностей [224]:

- а) с повышением концентрации в очищаемом дистилляте ароматических непредельных углеводородов понижается его КТР;
- б) более высокая температура кипения дистиллята (из одной нефти), соответствует более высокой КТР;
- в) КТР очищенного растворителем продукта (рафината) выше КТР сырья;
- г) повышение глубины очистки увеличивает разность КТР очищенной и неочищенной фракций.

На основании этих закономерностей селективную очистку масляного сырья полярным растворителем проводят при температуре, не выше КТР, в условиях двухфазной системы. Условия селективной очистки масляного сырья полярным растворителем на практике подбирают расчётным или опытным путем.

При проведении исследований и на практике нашли применение различные методы экстракции: однократный; многократный периодический; противоточный и др. Однократная экстракция сырья проводится смешением растворителя с сырьём, отстаивается, образовавшийся рафинатный раствор отделяют от экстрактивного раствора декантацией. В целях повторного использования растворитель, как из рафинатного раствора, так и из экстрактивного раствора, регенерируют. При многократном периодическом способе масляный дистиллят экстрагируют определёнными порциями растворителя, добавляя следующую порцию растворителя после отделения экстрактивного раствора. Качество рафината при многократной экстракции

выше, чем у рафината, полученного при однократной экстракции. Наиболее эффективным является метод противоточной экстракции, при котором масляный дистиллят непрерывно движется навстречу растворителю. Масляный дистиллят при контакте с растворителем эффективнее очищается от смолистых, сераорганических соединений и ароматических углеводородов, его КТР повышается. Оставшиеся в рафинате нежелательные компоненты, ухудшающие эксплуатационные свойства масел экстрагируются при более высокой температуре, поэтому при входе в экстрактор растворитель нагревают до температуры выше очищаемого масляного дистиллята. Для этого создаётся разность между температурами растворителя и очищаемого масляного сырья, которая называется температурным градиентом экстракции. При использовании различных растворителей и масляного сырья температурный градиент экстракции определяют экспериментальным путём. Температура низа экстракционной колонны обеспечивает требуемый выход рафината, а температура верха - качество рафината.

При очистке масляных дистиллятов и деасфальтизатов у полученных рафинатов снижаются содержание серы и коксуемость, улучшаются вязкостно-температурные свойства, цвет, повышается индекс вязкости. Полученный рафинат содержит в основном целевые алканоциклоалканы, а в экстракте концентрируются смолистые и ароматические углеводороды.

На промышленных установках при селективной очистке масляного сырья обеспечивают равномерное повышение температуры с низа экстракционной колонны вверх для четкого разделения целевых компонентов сырья от сераорганических смолистых и тяжёлых ароматических углеводородов. При увеличении кратности растворителя к масляному сырию повышается качество рафината, но при этом может уменьшиться выход целевого продукта. С уменьшением кратности

растворителя к сырью в рафинате остаются тяжелые ароматические и смолистые, гетероорганические соединения.

Для повышения избирательных свойств полярных растворителей к целевым компонентам масел в них вводят добавки. В качестве такой добавки к полярным растворителям в промышленности применяется вода, так добавление воды к фенолу повышает селективность фенола и уменьшает его растворяющие свойства. Вода образует водородные связи с растворителем. При введении 6-8 % масс. воды в фенол повышается выход рафината и незначительно снижается его индекс вязкости.

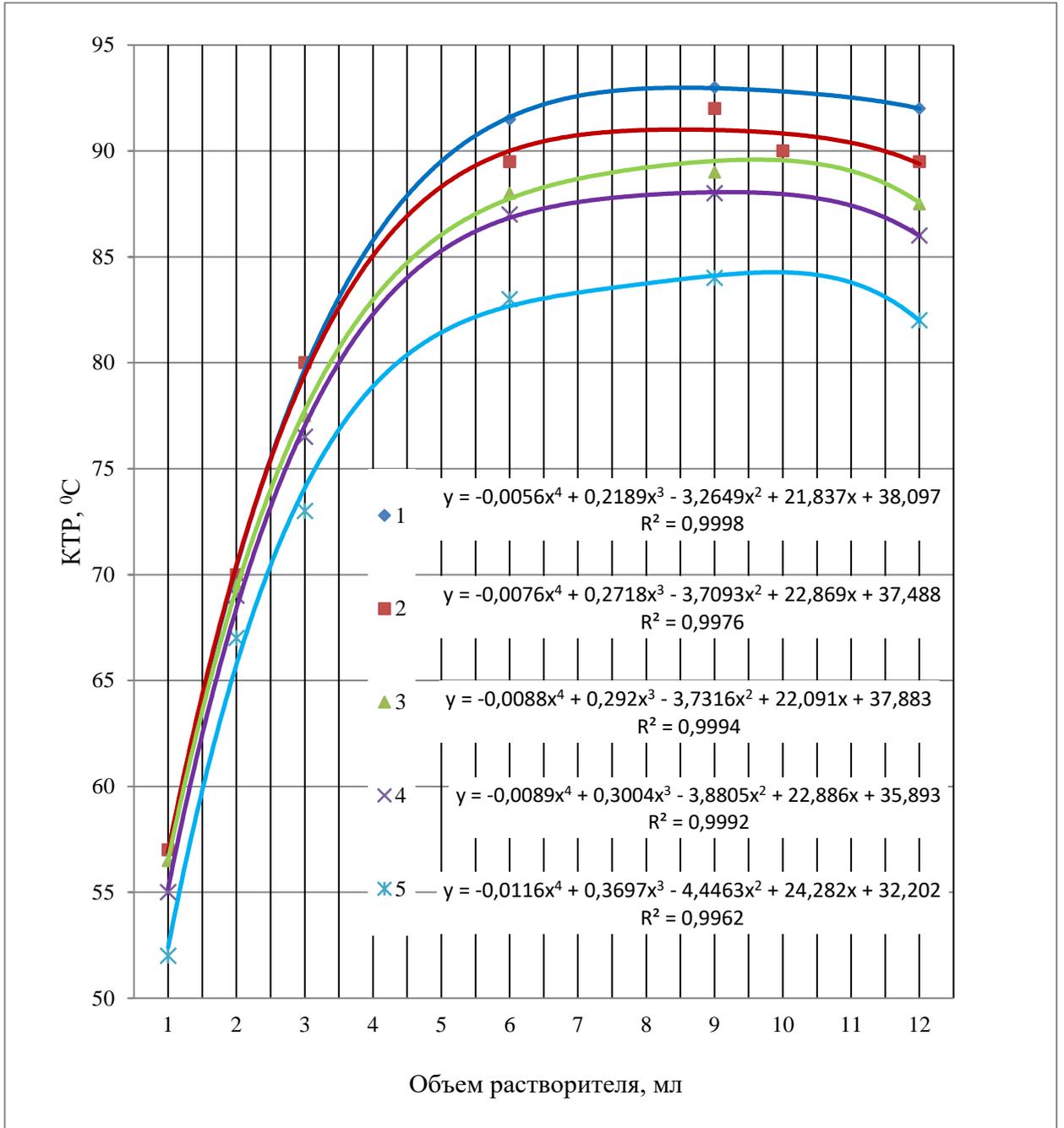
С целью изучения влияния сульфоксидов на процесс селективной очистки полярными растворителями масляного сырья, исследовали влияние сульфоксидов на КТР средневязкого масляного дистиллята и депарафинированного средневязкого масляного дистиллята в феноле с 2-мя % воды. В качестве добавки в масляный дистиллят использовали концентрат сульфоксидов, полученного из сернисто-ароматического экстракта окисленного маловязкого масляного дистиллята следующего состава, приведённого в Таблице 4.40.

Таблица 4.40 – Состав концентрата сульфоксидов маловязкого масляного дистиллята

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1017
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	18,1
Температура застывания, °С	-34
Содержание серы, % масс.	
- общей	11,32
- сульфоксидной	10,71

Предварительно приготовили два образца средневязкого масляного дистиллята с 0,5 % и 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов при постоянном перемешивании при температуре 70 °С в течение 30 мин. В соответствии с установленной методикой определили КТР средневязкого масляного дистиллята, средневязкого масляного дистиллята с 0,5 % и 1,5 % масс., концентрата сульфоксидов, оксидата средневязкого масляного дистиллята и депарафинированного средневязкого масляного дистиллята в феноле с 2 % масс. воды. Полученные результаты показаны на Рисунке 4.12.

Из Рисунка 4.12 видно, что траектории кривых КТР средневязкого масляного дистиллята, средневязкого масляного дистиллята с концентратом сульфоксидов, окисленного средневязкого масляного дистиллята и окисленного неочищенного депарафинированного масла в феноле с 2-мя % масс. воды, зависят от содержания сульфоксидов в масляных фракциях. С повышением концентрации сульфоксидов понижается КТР оксидата в феноле. При однократной экстракции окисленного средневязкого масляного дистиллята и средневязкого масляного дистиллята с 0,5 % и 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов, снижается время полного расслоения рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 % по сравнению с неокисленным средневязким масляным дистиллятом. Мало влияет на траекторию кривой КТР изменение углеводородного состава масляного дистиллята (кривая КТР депарафинированного средневязкого масляного дистиллята), хотя КТР после удаления основной части парафиновых углеводородов снижается почти на 5 °С. Установлено также, что с увеличением объёма растворителя при снижении концентрации сульфоксидов в растворе КТР средневязкого масляного дистиллята повышается до экстремальной точки, а затем незначительно снижается.



1 – средневязкий масляный дистиллят; 2 – средневязкий масляный дистиллят, содержащий 0,5 % концентрата сульфоксидов; 3 – средневязкий масляный дистиллят, содержащий 1,5 % концентрата сульфоксидов; 4 – оксидат средневязкого масляного дистиллята; 5 – оксидат неочищенного депарафинированного масла

Рисунок 4.12 – Кривые КТР для средневязкого масляного дистиллята

Провели экстракцию средневязкого масляного дистиллята с 1,5 % масс. концентрата сульфоксидов фенолом с 2 % масс. воды. Результаты экстракции представлены в Таблице 4.37, из которой видно, что в рафинате осталось 0,2

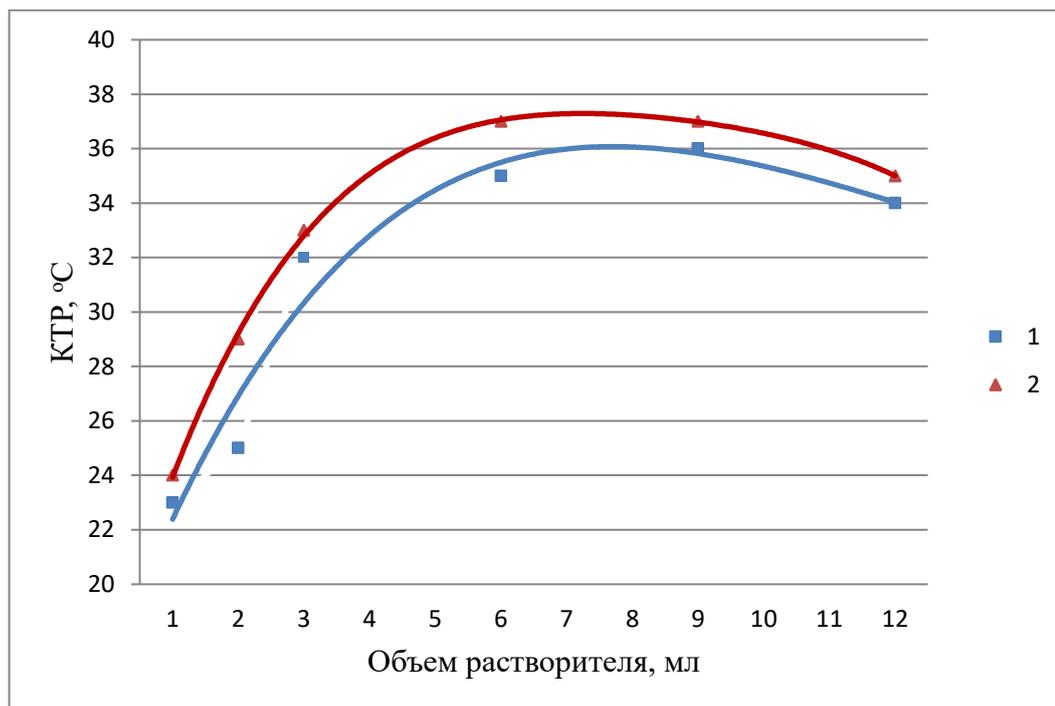
% масс. сульфидной серы, т.е. на 0,15 % масс. меньше, чем в рафинате средневязкого масляного дистиллята. Таким образом, экспериментально установлено, что существует определённое соотношение сульфоксидов и сульфидов, при котором сульфидная сера при очистке масляного сырья полярным растворителем полностью переходит в экстрактивный раствор. В результате проведённых исследований установлено, что из средневязкого масляного дистиллята, содержащего 1,19 % масс. сульфидной серы (Таблица 2.2) и содержащей 0,94 % масс. сульфоксидной серы после окисления пероксидом водорода 3 % масс. к сырью в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена 0,001 % масс. к сырью (Таблица 4.2) при экстракции обводнённым фенолом, оставшиеся в сырье сульфиды полностью удаляются из рафинатного раствора, переходя в экстрактивный раствор. Установив влияние сульфоксидов на извлечение сульфидной серы из масляного дистиллята, с целью снижения расхода пероксида водорода и катализатора, проведён эксперимент с вовлечением экстракта полученного после очистки оксидата масляного дистиллята в количестве 25 % масс. на сырьё в первую ступень трёхступенчатой экстракции необводнённым фенолом средневязкого масляного дистиллята, окисленного пероксидом водорода в количестве 2,4 % масс. на сырьё в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена. Результаты экстракции оксидата средневязкого масляного дистиллята ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» представлены в Таблице 4.41.

Таблица 4.41 – Условия проведения селективной очистки оксидата средневязкого масляного дистиллята и результаты

Наименование показателей	Средневязкий масляный дистиллят, окисленный пероксидом водорода, 2,4 % масс.
Температура экстракции по ступеням, °С	51, 56, 61
Кратность сырья к растворителю (об.)	1:2
Количество экстракта, вовлеченного в первую ступень экстракции, % масс.	20
Выход рафината, % масс.	39,71
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4780
Вязкость рафината при 100 °С, сСт	6,7
Содержание серы, % масс.	0,51
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.

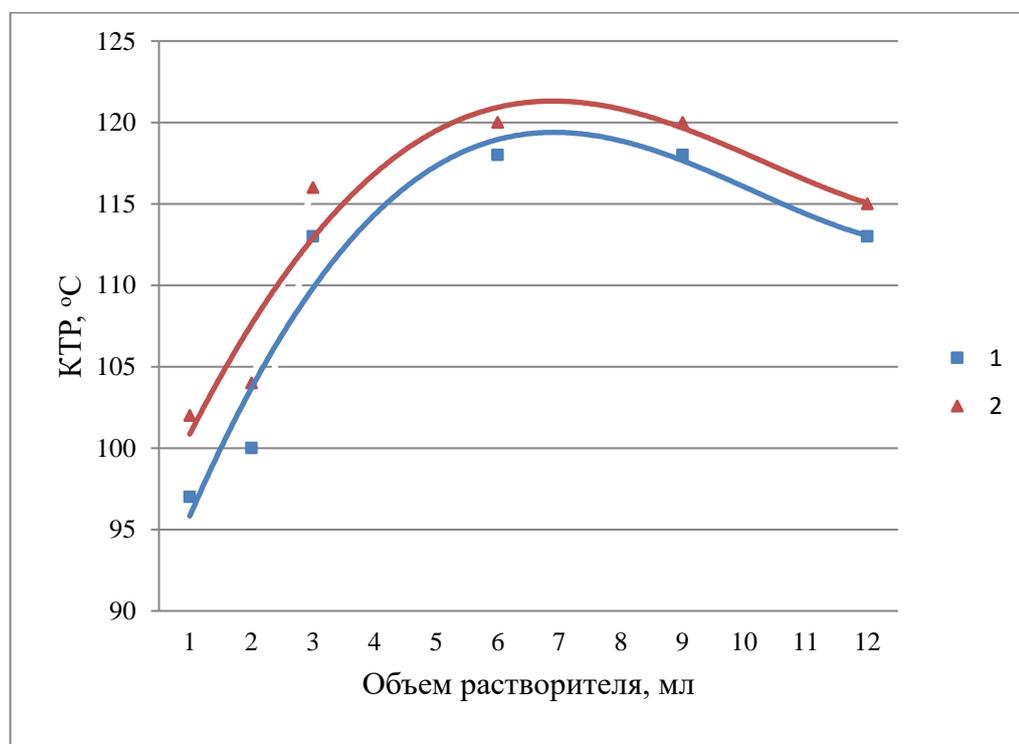
Из данных Таблицы 4.41 следует, что при снижении количества пероксида водорода на 20 % для окисления сырья при экстракции сухим фенолом и введения на первую ступень 25 % экстракта, содержащего сульфоксиды (для возбуждения рисайкла), сохраняется качество рафината и сульфидная сера в нём отсутствует. Полученные результаты позволяют проводить экстракцию оксидата средневязкого масляного дистиллята фенолом без его обводнения.

В ходе исследования КТР масляных дистиллятов и их оксидатов в ацетоне, феноле, фурфуроле и N-метилпирролидоне установили снижение КТР окисленных масляных дистиллятов в феноле и ацетоне на 1-5 °С и увеличение КТР оксидатов масляных дистиллятов в N-метилпирролидоне и фурфуроле на 4-7 °С по сравнению с КТР масляных дистиллятов в ацетоне, феноле, фурфуроле и N-метилпирролидоне (Рисунки 4.13, 4.14, 4.15). При этом КТР масляных дистиллятов и деасфальтизаторов в полярных растворителях зависит от их качества, углеводородного состава и сераорганических соединений, а также содержания воды.



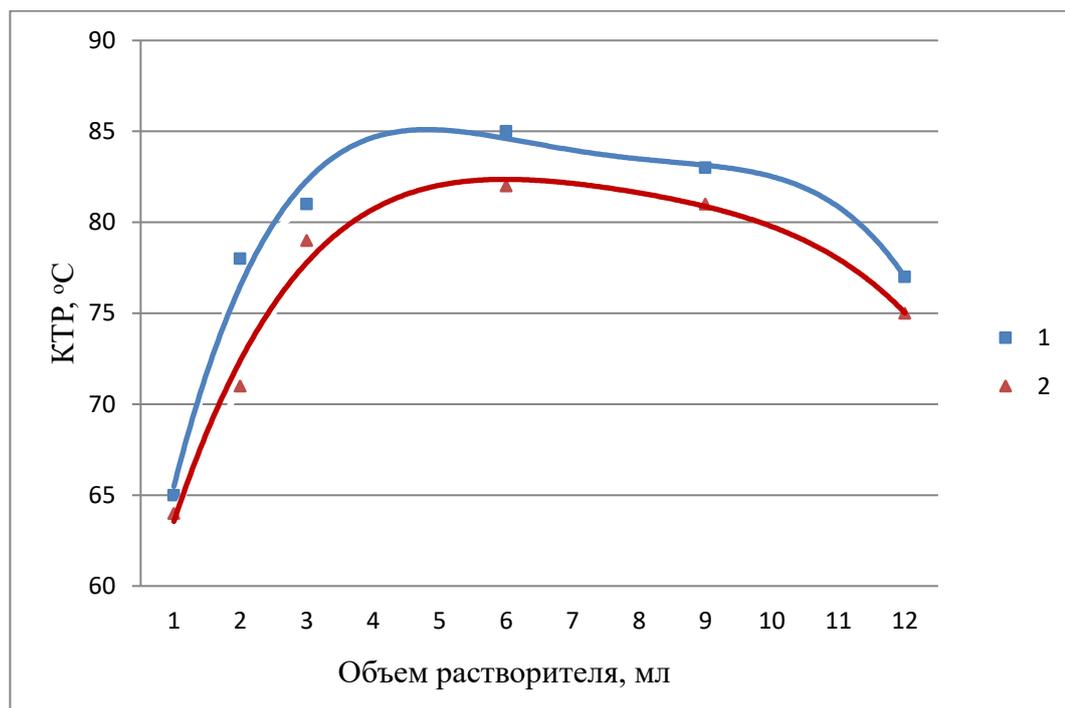
1 – оксидат маловязкого масляного дистиллята; 2 – маловязкий масляный дистиллят

Рисунок 4.13 – Кривые КТР маловязкого масляного дистиллята и его оксидата в ацетоне



1 – маловязкий масляный дистиллят; 2 – оксидат маловязкого масляного дистиллята

Рисунок 4.14 – Кривые КТР маловязкого масляного дистиллята и его оксидата в фурфуроле



1 – оксидат маловязкого масляного дистиллята; 2 – маловязкий масляный дистиллят

Рисунок 4.15 – Кривые КТР маловязкого масляного дистиллята и его оксидата в N-метилпирролидоне

На основании вышеизложенных теоретических положений и результатов исследований, влияние сульфоксидов на результаты экстракции автором диссертации объясняются тем, что сульфоксиды, содержащие сильные электронно-акцепторные группы SO и SO₂, вызывают поляризацию С-Н связи. При введении концентрата сульфоксидов, имеющих высокий дипольный момент (в 1,7 раза выше, чем у фенола) и большую избирательность, на молекулы полярных компонентов сырья в полярном феноле накладывается дополнительное электростатическое поле, под влиянием которого нарушаются связи между молекулами сырья и часть компонентов, особенно сераорганические соединения и смолы переходят в экстракционную фазу растворителя. Неодинаковая электронная плотность на отдельных участках полярной молекулы обуславливает её дипольный характер. Молекулы полярного растворителя и сульфоксидов в сумме

образуют сплошное электростатическое поле. Под влиянием этого поля молекулы полярных компонентов сырья с жесткими диполями переходят в фазу растворителя, ориентируясь между молекулами сульфоксидов и полярного растворителя.

Молекулы, обладающие дипольным моментом, стремятся к определенному (нехаотическому) взаимному расположению. Диполи разных молекул располагаются антипараллельно либо «в хвост», одна за другой, таким образом, чтобы положительный заряд одного диполя оказался ближе к отрицательному заряду другого. На Рисунке 4.16 показано, как молекула сырья ориентируется в растворителе в присутствии сульфоксидов. При этом сульфоксиды усиливают избирательность фенола, ацетона, фурфурола и N-метилпирролидона по отношению к гетеросоединениям, из сырья удаляются смолистые соединения, сераорганические соединения, причем сульфиды полностью переходят в экстракционную фазу при оптимальном количестве сульфоксидов в масляном сырье.

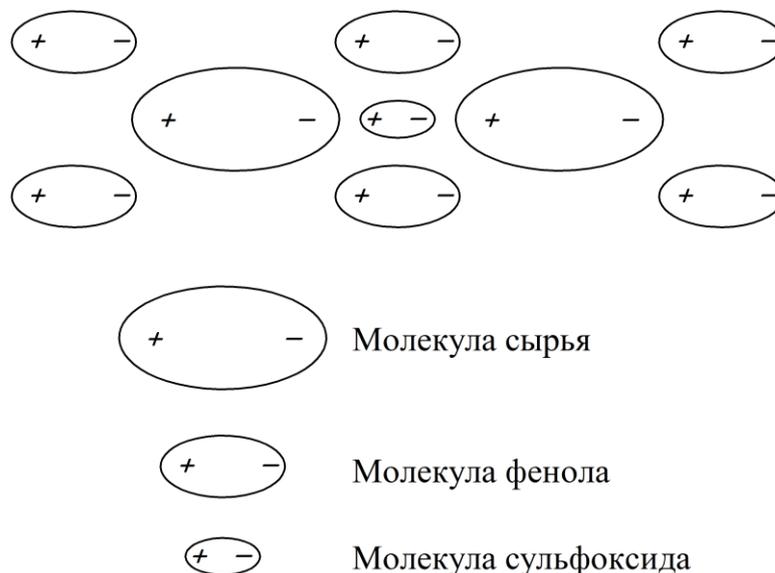


Рисунок 4.16 – Ориентация молекулы средневязкого масляного дистиллята между молекулами фенола и сульфоксидов

В данном случае имеет место и ориентационное взаимодействие молекул, как частный случай общего взаимодействия ван-дер-ваальсовых

сил, изученных Кеезомом. Он показал, что действие ориентационного взаимодействия тем больше, чем больше дипольный момент встречающихся молекул (дипольный момент молекулы равен произведению заряда на расстояние между «центрами тяжести» зарядов в дипольной молекуле). На взаимное распределение компонентов сырья между фазами влияют, кроме электростатического поля фенола и сульфоксидов и силы межмолекулярного взаимодействия в сырьевой фазе, а также температура. В данном случае температура и время расслоения фаз, которые с добавлением сульфоксидов, как видно из полученных данных, при соотношении сырьё : фенол 1:3, понижаются на 4 °С и 30 % соответственно. Кроме этого, сульфоксиды образуют с полярными молекулами сырья комплексные соединения, не растворяющиеся в рафинатной фазе при температуре на 10-15 °С ниже КТР в зависимости от свойств полярного растворителя, что подтверждается проведёнными экспериментами, имеющими большую практическую ценность. Находит объяснение и увеличение КТР окисленных масляных дистиллятов в N-метилпирролидоне и фурфуроле. В отличие от многих полярных растворителей N-метилпирролидон при селективной очистке масляных дистиллятов и деасфальтизаторов взаимодействует с ароматическими и гетероорганическими соединениями с участием ван-дер-ваальсовых сил и комплексообразования, вследствие наличия акцепторных свойств [166]. В присутствии сульфоксидов образуются ассоциаты, изменяющие молекулярную структуру раствора: полярный растворитель – сульфоксид – сырьё, что повышает КТР сырья в N-метилпирролидоне, фурфуроле и понижает КТР сырья в феноле и ацетоне. В ходе исследований установлено, что сульфоксиды частично подавляют отрицательное воздействие воды на растворяющую способность полярного растворителя, что видно из кривых КТР окисленного масляного сырья в обводненном феноле. Обращает на себя внимание снижение разницы КТР окисленного и неокисленного сырья с повышением пропорции растворитель : сырьё при снижении концентрации

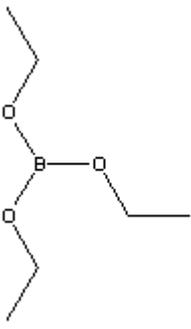
сульфоксидов в полярном растворителе. Так, максимальная разница КТР окисленного и неокисленного достигается при соотношении растворитель : сырьё в ацетоне 5:1, а в N-метилпирролидоне- 4:1. Это объясняется способностью N-метилпирролидона к донорно-акцепторному взаимодействию помимо молекул ароматических углеводов также со смолами, с сульфидами и сульфоксидами, способностью сохранять высокую избирательность по отношению к полярным компонентам масляного сырья.

Таким образом, экспериментально установлено, что сульфоксиды, повышая парциальную селективность между молекулами растворителя и полярными компонентами сырья за счет химического взаимодействия и вандер-ваальсовых сил, полностью переходят вместе с основной частью полярных компонентов сырья в экстрактную фазу. Зная влияние сульфоксидов на КТР масляных дистиллятов в полярных растворителях, можно регулировать фазовое равновесие в процессе очистки минеральных масел. Использование селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизаторов в сульфоксиды, их извлечение в виде сернисто-ароматических экстрактов, получение современных базовых масел, экологически чистых нефтяных пластификаторов, снижение энергетических затрат на технологических установках являются новым направлением в производстве современных минеральных масел.

4.7 Очистка масел фенолом с комплексообразующей добавкой

Алкилбораты, совмещаясь с фенолом, ацетоном, как и вода, снижают их растворяющую способность. При этом алкилбораты усиливают избирательность фенола и ацетона по отношению к гетеросоединениям, из сырья удаляются смолистые соединения и сераорганические соединения. Основные показатели качества триэтилбората приведены в Таблице 4.42.

Таблица 4.42 – Показатели качества триэтилбората

Показатели	Значение
Формула	$C_6H_{15}BO_3$
Структурная формула	
Плотность, кг/м ³	858
Молекулярная масса	145,9927
Температура вспышки, °С	11
Температура кипения, °С	117-118
Растворимость в воде	-

Противоточную очистку вязкого масляного дистиллята фенолом с 0,5 % триэтилбората (ТЭБ) проводили до достижения устойчивого равновесия. Целевые продукты – рафинат и экстракт отбирали с шестого ряда (Таблица 4.43). Предварительно было установлено, что оптимальное соотношение растворитель : сырьё – 2,5:1 (об.), температуры процесса – 60°С, 65°С, 70 °С.

Минимальный расход триэтилбората в фенол при селективной очистке, кратности растворителя к сырью 2,5:1 (об.), позволяет получать высокоиндексные рафинаты (Таблица 4.43). Депарафинизация этих рафинатов проходит при высоких скоростях фильтрования, полученные масла имеют низкое содержание серы (Таблица 4.44).

Таблица 4.43 – Условия и результаты селективной очистки оксидата вязкого масляного дистиллята фенолом с 0,5 % масс. триэтилбората

Показатели	Оксидат вязкого масляного дистиллята
Температура экстракции по ступеням, °С	60, 65, 72
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:2,5
Содержание ТЭБ в феноле, % масс.	0,50
Выход рафината, % масс.	40,31
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4782
Вязкость рафината при 100 °С, сСт	7,8
Индекс вязкости	95
Температура плавления рафината, °С	40
Содержание серы, % масс.	0,55
Содержание сульфидной серы, % масс.	отс.

Из данных Таблицы 4.43 следует, что замена воды в феноле триэтилборатом несколько улучшает степень очистки. Выход рафината при этом остался практически на том же уровне (Таблица 4.38).

Провели двухступенчатую депарафинизацию полученного рафината с рециркуляцией некондиционного фильтрата в систему кристаллизации (Таблица 4.44). «Соотношение растворителя и сырья на первой ступени – 3:1 (об.), на второй – 4:1 (об.). Растворитель: МЭК – 60 %, толуол – 40 %. Температура конечного охлаждения на первой ступени фильтрования – минус 20 °С, на второй ступени – минус 10 °С. Холодная промывка: на первой ступени – 100 %, на второй ступени – 70 % растворителя на сырье.» [178].

Таблица 4.44 – Результаты депарафинизации рафината фенольной очистки с триэтилборатом

Показатели	Значение показателей
Выход, % масс.	81,12
Плотность при 20 °С, кг/м ³	869
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4832
Вязкость при 100 °С, сСт	8,2
Индекс вязкости	92
Содержание серы, %	0,63

Из данных Таблицы 4.44 видно, что триэтилборат может быть использован в качестве комплексообразующей добавки в фенол при селективной очистке масляных дистиллятов и его оксидатов.

С целью исследования влияния триэтилбората на очистку средневязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном провели трёхступенчатую экстракцию в присутствии 0,5 % триэтилбората в N-метилпирролидоне в сравнении с трёхступенчатой очисткой. Результаты представлены в Таблице 4.45.

Таблица 4.45 – Содержание серы в продуктах очистки N-метилпирролидоном с 0,5 % масс. триэтилбората средневязкого масляного дистиллята

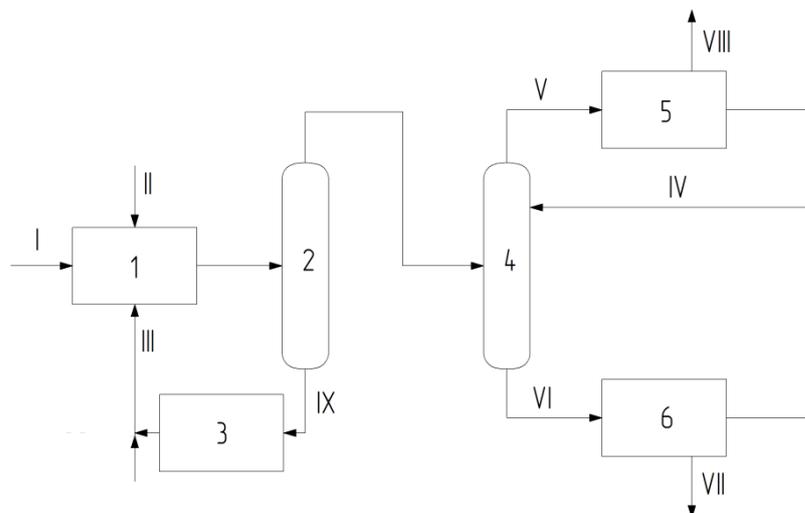
Сырьё	Продукт	Выход, % масс.	Общей серы, % масс.
Дистиллят		-	1,75
	Рафинат	38,5	0,54
	Экстракт	61,5	2,52
Дистиллят окисленный	Рафинат	39,8	0,34
	Экстракт	60,2	2,71

Из данных Таблиц 4.45 и 4.7 видно, что триэтилборат не улучшает результаты экстракции средневязкого масляного дистиллята и его оксидата N-метилпирролидоном. Это связано с высокой избирательной способностью N-метилпирролидона и его взаимодействием с ароматическими углеводородами, сераорганическими соединениями, смолами с участием Ван-дер-ваальсовых сил и комплексообразования, вследствие наличия акцепторных свойств, в отличие от фенола.

4.8 Принципиальная схема установки селективной очистки оксидата полярным растворителем

Процесс окисления масляного сырья водным раствором пероксида водорода в присутствии катализатора можно реализовать на промышленной установке селективной очистки с использованием избирательного растворителя: фенола, N-метилпирролидона.

Новая схема представляет собой традиционную установку, дополненную блоком окисления и отстаивания окисленного продукта от водной фазы. Принципиальная схема предложенного варианта установки селективной очистки представлена на Рисунке 4.17.



1 – узел смешения; 2 – окислительная колонна; 3 – блок регенерации катализатора; 4 – экстракционная колонна; 5, 6 – блоки регенерации растворителя; I – масляное сырьё; II – окислитель; III – катализатор; IV – растворитель; V – рафинатный раствор; VI – экстрактный раствор; VII – экстракт; VIII – рафинат; IX – водный раствор катализатора.

Рисунок 4.17 – Принципиальная схема установки селективной очистки оксидата

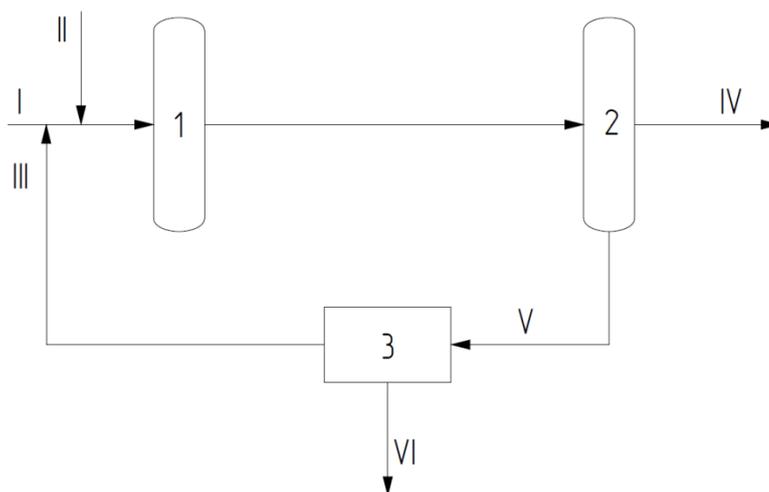
В предлагаемой технологии окисления масляного сырья пероксидом водорода имеется блок регенерации катализатора. Для регенерации муравьиной кислоты из водной фазы используется азеотропная ректификация, для регенерации ацетона применяется вакуумная ректификация, для регенерации бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена используется отстойник с центрифугой.

В соответствии с результатами исследований предлагаются следующие схемы установки окисления:

- в поточном смесителе смешиваются масляное сырьё, водный раствор пероксида водорода и муравьиная кислота, которая в дальнейшем регенерируется азеотропной ректификацией (Рисунок 4.18);

- в поточном смесителе смешиваются маловязкий или средневязкий масляный дистиллят, водный раствор пероксида водорода и ацетон, который в дальнейшем регенерируется в вакуумной ректификационной колонне (Рисунок 4.19).

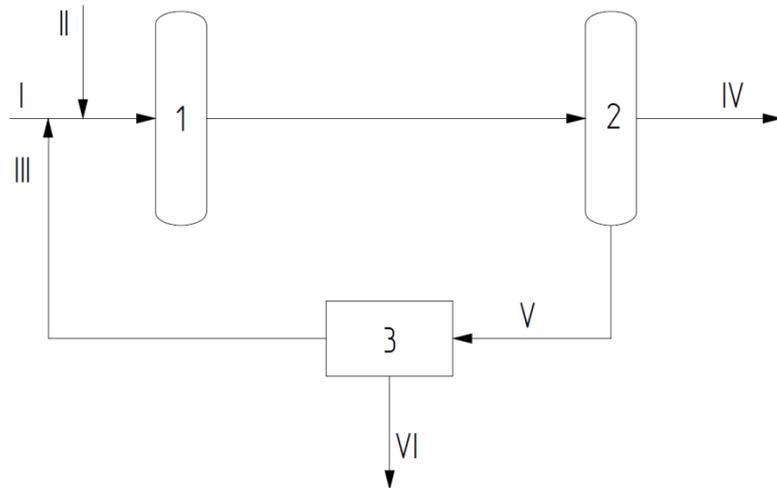
– в поточном смесителе смешиваются масляный дистиллят или деасфальтизат в качестве сырья, водный раствор перекиси водорода и бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена. Бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена возвращается в сырьё из отстойника и с экстрактом подается в низ экстракционной колонны (Рисунок 4.20).



1 – смеситель, 2 – емкость отстоя, 3 – блок азеотропной ректификации;

I – сырьё, II – водный раствор пероксида водорода, III – муравьиная кислота, IV – оксидат,
V – муравьиная кислота с водой, VI – вода.

Рисунок 4.18 – Узел окисления масляного сырья водным раствором пероксида водорода с использованием в качестве катализатора муравьиной кислоты

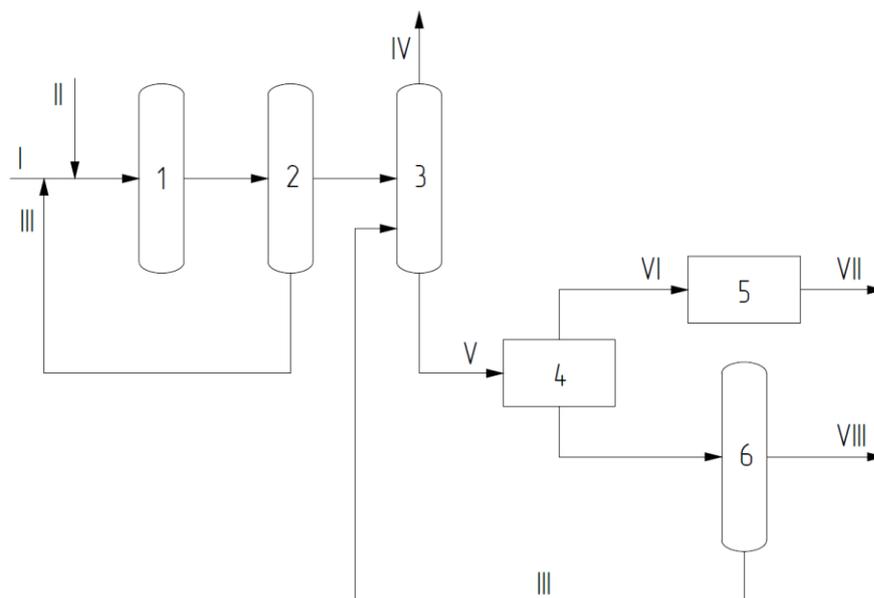


1 – смеситель, 2 – емкость отстоя, 3 – блок ректификации;

I – сырье, II – водный раствор пероксида водорода, III – ацетон, IV – оксидат,

V – ацетон с водой, VI – вода.

Рисунок 4.19 – Узел окисления масляных дистиллятов водным раствором пероксида водорода с использованием в качестве катализатора ацетона



1 – смеситель, 2 – отстойник, 3 – экстрактор, 4 – отделение вторичного рафинатного раствора, 5 – регенерация растворителя, 6 – отстойник;

I – сырьё, II – водный раствор пероксида водорода, III – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, IV – рафинатный раствор, V – экстрактивный раствор, VI – вторичный рафинатный раствор, VII – вторичный рафинат (нефтяной пластификатор), VIII – сернисто-ароматический экстракт.

Рисунок 4.20 – Узел окисления масляных дистиллятов и деасфальтизата водным раствором пероксида водорода в присутствии и при повторном использовании бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена

Представленные на Рисунках 4.18, 4.19, 4.20 узлы окисления масляного сырья водным раствором пероксида водорода, предлагаемые для промышленного внедрения, предусматривают регенерацию катализаторов окисления и их повторное использование.

4.9 Селективная очистка масляного сырья ацетоном

На российских НПЗ, а также за рубежом на установках селективной очистки масел используются фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

Из-за токсичности фенола его заменяют на реконструируемых и строящихся установках селективной очистки масел на N-метилпирролидон.

В связи с положительными результатами, полученными при селективной очистке окисленного масляного сырья, и повышения технико-экономических показателей работы промышленной установки, проведены исследования очистки оксидата ацетоном [9].

Ацетон растворяет высокоплавкие парафиновые углеводороды масляных дистиллятов ограниченно и достаточно хорошо арены, сераорганические соединения и смолы [9, 249].

Проведены однократная и трёхступенчатая экстракции средневязкого масляного дистиллята и его оксидата ацетоном.

Сначала была проведена однократная экстракция оксидата средневязкого масляного дистиллята при температуре 30 °С. Критическая температура растворения оксидата средневязкого масляного дистиллята составила 36 °С, что на 4 °С ниже, чем у средневязкого масляного дистиллята.

После однократной очистки оксидата средневязкого масляного дистиллята в рафинате уменьшились коэффициент рефракции, а также снизилась в 1,9 раза концентрация серы.

Дальнейшие эксперименты по экстракции средневязкого масляного дистиллята ацетоном проводили по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера.

После экстракции оксидата средневязкого масляного дистиллята ацетоном в три ступени выход рафината повысился в два раза по сравнению с выходом рафината при экстракции ацетоном по схеме Нэша и Хантера неокисленного средневязкого масляного дистиллята, а содержание серы снизилось в 2 раза при том же соотношении средневязкого масляного дистиллята к растворителю. При увеличении кратности разбавления средневязкого масляного дистиллята к растворителю выход рафината резко снижается. С целью исследования влияния воды и триэтилбората на экстракцию ацетоном средневязкого масляного дистиллята проведены однократная и трёхступенчатая экстракции. Условия и результаты

экстракции средневязкого масляного дистиллята и оксидата средневязкого масляного дистиллята в Таблицах 4.46 и 4.47.

Таблица 4.46 – Условия проведения и результаты однократной и трёхступенчатой экстракции средневязкого масляного дистиллята и его оксидата обводнённым ацетоном [139, 140]

Показатели	Значение			
	Оксидат			Средневязкий масляный дистиллят
Количество ступеней экстракции	1	3	3	3
Температура экстракции по ступеням, °С	27	25, 27, 29	25, 27, 29	28, 30, 32
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:3	1:3	1:4	1:3
Доля воды в ацетоне, % масс.	1	1	1	2
Выход рафината, % масс.	38,02	44,13	34,30	26,11
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4792	1,4764	1,4722	1,4753
Температура плавления, °С	30	30	3	31
Содержание серы, % масс.	0,81	0,54	0,40	1,52

Таблица 4.47 – Условия проведения трёхступенчатой экстракции средневязкого масляного дистиллята и его оксидата ацетоном с добавкой триэтилбората и результаты

Показатели	Значение	
	Оксидат средневязкого масляного дистиллята	Средневязкий масляный дистиллят
Количество ступеней	3	3
Температура экстракции по ступеням, °С	25,27,29	28, 30, 32
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:3	1:3
Доля ТЭБ в ацетоне, % масс.	0,50	0,50
Выход рафината, % масс.	45,03	26,02
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4762	1,4723
Температура плавления рафината, °С	29	31
Содержание серы в рафинате, % масс.	0,43	0,95

Из Таблиц 4.46 и 4.47 видно, что добавка триэтилбората в ацетон повышает выход рафината на 2 % масс. и снижает содержание серы в нём на 0,13 % масс.

Для определения эффективности экстракции оксидата средневязкого масляного дистиллята ацетоном сравнили результаты экстракции ацетоном и N-метилпирролидоном оксидата средневязкого масляного дистиллята. Результаты экстракции приведены в Таблице 4.48.

Таблица 4.48 – Результаты процесса экстракции N-метилпирролидоном и ацетоном средневязкого масляного дистиллята и его оксидата

Показатели	N-метилпирролидон		Ацетон	
	неокисленный средневязкий масляный дистиллят	оксидат средневязкого масляного дистиллята	неокисленный средневязкий масляный дистиллят	оксидат средневязкого масляного дистиллята
Отношение сырья к растворителю (об.)	1:4	1:3	1:3	1:3
Выход рафината, % масс.	38,42	40,21	21,97	44,03
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4649	1,4656	1,4755	1,4767
Содержание общей серы в рафинате, % масс.	0,55	0,34	1,34	0,56

Из данных, приведенных в Таблице 4.48, следует, что ацетон можно использовать взамен фенола при очистке лёгкого масляного сырья, он менее токсичен и относится к 4 классу опасности [214]. При очистке ацетоном с добавкой триэтилбората, окисленного пероксидом водорода средневязкого масляного дистиллята, в присутствии 1 % масс. ацетона к сырью, выход

рафината увеличивается и в нём снижается содержание серы (Таблица 4.47). Предварительное окисление масляного сырья позволяет проводить селективную очистку ацетоном предпочтительно маловязкого и средневязкого масляных дистиллятов. Ацетон – доступный, малотоксичный, низкотемпературный растворитель, не образующий в отличие от фенола азеотропной смеси с водой. Регенерируется при низких температурах из рафинатного и экстрактного растворов, что значительно снижает энергозатраты на установке.

На основании положительных результатов экстракции оксидата средневязкого масляного дистиллята ацетоном с комплексообразующей добавкой триэтилбората исследовали возможность получения нефтяного пластификатора из экстракта, показатели качества которого приведены в Таблице 4.49.

Таблица 4.49 – Показатели качества нефтяного экстракта

Наименование показателя	Значение
Вязкость при 100 °С, сСт	34,1
Плотность при 20 °С, кг/м ³	930
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,5340
Содержание ПАУ, % масс.	6,32
Содержание общей серы, % масс.	3,21
Содержание сульфидной серы, % масс.	1,73

Окисление экстракта проводили пероксидом водорода в присутствии 1 % масс. ацетона. Очистку оксидата экстракта проводили ацетоном с добавкой 0,5 % масс. триэтилбората по схеме Нэша и Хантера в три ступени. Соотношение сырья к растворителю 1:4. Результаты экстракции оксидата экстракта показаны в Таблице 4.50.

Таблица 4.50 – Результаты экстракции оксидата экстракта

Наименование показателей	Вторичный рафинат	Тяжелый экстракт
Выход, % масс.	66,92	33,08
Вязкость при 100 °С, сСт	29,2	37,9
Плотность при 20 °С, кг/м ³	925	1018
Рефракция при 20 °С	1,5295	1,5520
Содержание ПАУ, % масс.	3,52	9,11

Из данных Таблицы 4.50 видно, что полученный вторичный рафинат не удовлетворяет требованиям по содержанию ПАУ и превышает нормы, установленные для экологически чистых нефтяных пластификаторов, на 0,6 % масс. В связи с этим, для получения нефтяного пластификатора с содержанием ПАУ не более 2,9 % масс. во вторичный рафинат дополнительно ввели вязкое минеральное масло с содержанием ПАУ 0,8 % масс. Приготовленные три образца испытали в ЦЗЛ ОАО «Синтез-Каучук». Образцы анализировали на содержание ПЩА по методу IP 346. Согласно результатам анализа содержание ПАУ в образце № 1 составило 2,1 % масс., в образце № 2 – 3,2 % масс., в образце № 3 – 3,0 % масс., в масле ПН-6 – 9,1 % масс., в вязком минеральном масле – 0,8 % масс.

Образцы масел испытывали, как масло-наполнитель бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 АРКМ-15. Для испытаний в латекс каучука СКС-30 АРКМ-15, произведенный в цехе Е-1-9, вводили расчетное количество испытуемого масла. Предварительно в масле растворяли расчетное количество антиоксиданта ВС-1. В качестве контрольного образца использовали масло ПН-6к. Выделенные из латекса каучуки и их вулканизаты испытывались на основные физико-механические показатели по

ГОСТ 11138-78 (Приложение 2). Результаты испытаний каучуков приведены в Таблице 4.51.

Из данных Таблицы 4.51 следует, что:

– образцы масел (кроме образца масла ПН-6) снижают вязкость по Муни каучука в большей степени, чем контрольное масло ПН-6к;

– вулканизаты каучуков, содержащих испытуемые масла, отличаются от контрольного каучука (кроме образца масла ПН-6) пониженными значениями условной прочности, относительного и остаточного удлинения при разрыве, повышенными значениями эластичности по отскоку, в то время как закономерности изменения параметров вулканизации резиновой смеси в зависимости от образца масла не наблюдаются;

– образец №1 соответствует экологическим требованиям по содержанию ПАУ и может быть использован для приготовления изделий, соответствующих требованиям Директивы ЕС 76/769/ ЕЕС.

По результатам исследований предложена технология получения нефтяного пластификатора с содержанием ПАУ 2,9 % масс.

Таблица 4.51 – Качественные параметры лабораторных образцов каучуков СКС-30 АРК, содержащих испытуемые и контрольные нефтяные пластификаторы, вязкое минеральное масло

Наименование показателя	Контрольное масло ПН-6к		Пластификато р №1		Пластификатор №2		Пластификатор №3		Пластифик атор ПН-6		Вязкое минеральное масло	
Расчетная дозировка масла, % масс.	17,0		17,0		17,0		17,0		17,0		17,0	
Вязкость по Муни, усл. ед.	48		44		43		45		47		44	
Прочность при растяжении, кгс/см ²	238	246	217	222	223	222	207	193	236	238	225	207
Относительное удлинение при разрыве, %	470	440	430	400	450	400	380	323	460	428	420	357
Остаточное удлинение при разрыве, %	18,0	14,7	16,5	14,0	16,4	14,0	12,8	9,5	17,0	15,2	16,0	11,3
Эластичность по отскоку, %	32	32	35	35	35	35	37	37	33	33	36	35
Время вулканизации, мин	60	80	60	80	60	80	60	80	60	80	60	80
Содержание, % масс.:												
– ВС-1	0,27		0,24		0,25		0,33		0,29		0,22	
– масла	17,61		17,62		17,22		17,63		17,71		17,72	
– свободных органических кислот	4,73		5,02		5,21		5,10		5,03		4,98	
– мылоорганических кислот	0,28		0,28		0,20		0,23		0,40		0,43	
– летучих	0,02		0,02		0,02		0,05		0,05		0,05	
Вулканизационные параметры (резиновая смесь по ГОСТ 11138-78, 60 мин, 160 °С, реометр R100S, ±1 агс.)												
– M _L , Н×м	1,1		1,0		1,1		1,0		1,2		1,0	
– M _H , Н×м	4,5		4,5		4,6		4,6		4,7		4,5	
– t _s , мин	4,8		4,5		4,8		4,5		5,0		4,3	
– t ₅₀ , мин	12,0		11,6		12,6		11,3		10,9		11,3	
– t _{оп} , мин	27,5		29,0		31,0		25,3		24,5		26,0	
– R _v , мин ⁻¹	4,4		4,1		3,8		4,8		5,1		4,6	

Выводы:

1. Предварительное окисление пероксидом водорода в присутствии катализатора сераорганических соединений положительно сказалось на процессе селективной очистки масляных дистиллятов.

2. Селективная очистка окисленного масляного сырья из смеси западно-сибирских нефтей с высоким содержанием серы позволяет получить рафинаты требуемого качества с большим выходом при низком соотношении сырья к растворителю.

3. По результатам проведённых исследований предложена технология производства масел в обратной последовательности с предварительным окислением пероксидом водорода с применением в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, получения (с применением соккинг-секции) депарафинированного масляного дистиллята, экстракции полярным растворителем, доокислением оставшихся сераорганических соединений в рафинате до сульфонов, удалением их адсорбционной очисткой или гидроочисткой. По предварительно проведённым исследованиям в процессе гидроочистки, сульфоны гидрируются эффективнее, чем сульфиды.

4. В результате проведённых исследований ацетон с добавкой триэтилбората рекомендуется в качестве избирательного растворителя для очистки маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и экстракта.

5. При очистке оксидата средневязкого масляного дистиллята ацетоном с триэтилборатом выход рафината составляет 45 % масс., что на 23 % выше выхода рафината, полученного в результате очистки средневязкого масляного дистиллята.

6. Впервые установлено, что у оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизаторов КТР в феноле, ацетоне понижается на 3-5 °С, а в фурфуроле и N-метилпирролидоне повышается на 4-7 °С. При этом уменьшается время раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 %, что позволяет проводить экстракцию оксидатов масляных дистиллятов ацетоном, фенолом

и N-метилпирролидоном при градиенте экстракции 15 °С вместо 10 °С и повысить выход рафината на 6 % по сравнению с рафинатом из неочищенного депарафинированного масла.

7. Установлено, что триэтилборат повышает избирательность фенола и ацетона, позволяет проводить экстракцию оксидата вязкого экстракта ацетоном с получением, после компаундирования, рафината с вязким минеральным маслом -нефтяного пластификатора с содержанием ПАУ 2,9 % масс.

4.10 Исследование сернисто-ароматического экстракта

Селективное окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов пероксидом водорода в присутствии катализаторов позволяет выделить образующиеся сульфоксиды и сульфоны в виде сернисто-ароматических экстрактов, содержащих до 3,8 % масс. общей серы, что в 1,5-2 раза больше, чем в масляном сырье. С целью возможности использования маловязких низкозастывающих экстрактов в качестве сырья для получения ингибиторов парафиновых отложений, а также концентратов сульфоксидов из экстрактов для получения бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена были исследованы сульфиды к термическим и химическим воздействиям в процессе их окисления. Сначала из маловязкого масляного дистиллята 87 %-ным водным раствором серной кислоты извлекли сульфиды и окислили пероксидом водорода 30 %-ной концентрации. Получили сульфоксиды (с 11,3 % масс. сульфоксидной серы) с молекулярной массой – 240. Растворимость в воде – 4,8 г/л. Из-за низкой их термической стабильности исследовали групповой состав сульфоксидов и сульфидов, полученных восстановлением сульфоксидов. Реакция осуществлялась по методике для восстановления дибензилсульфоксида йодистоводородной кислотой [132].

На Рисунке 4.21 представлены хроматограммы исходных сульфидов, из которых получены сульфоксиды, и сульфидов, полученных восстановлением этих сульфоксидов.

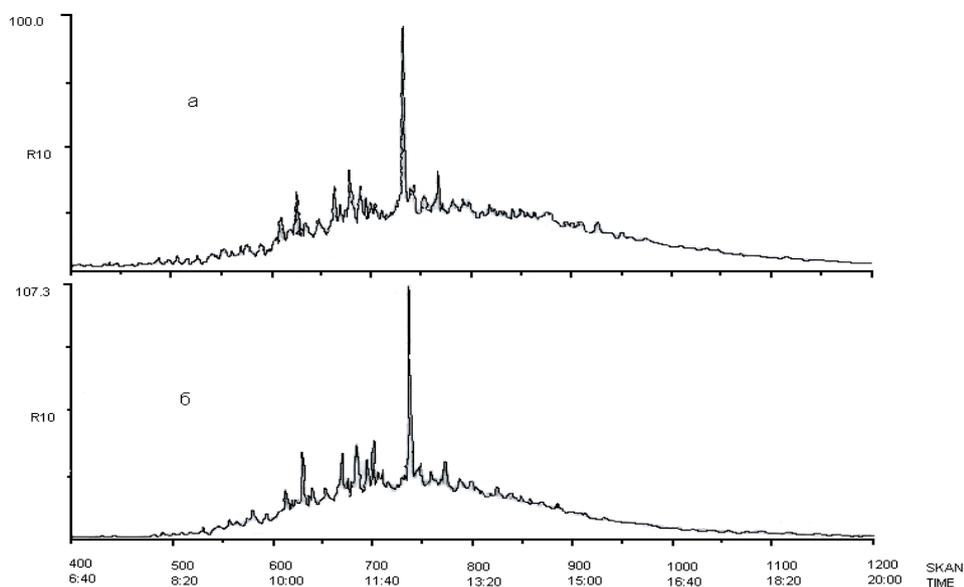


Рисунок 4.21 – Хроматограммы: (а) исходных сульфидов; (б) сульфидов, полученных восстановлением сульфоксидов фр. 300-400 °С.

На Рисунке 4.22 приведен масс-спектр соединения в максимальном пике хроматограмм. Молекулярная масса этого соединения – 212, его формула – $C_{13}H_{24}S$, т.е. это полиалкилбитиоциклоалкан.

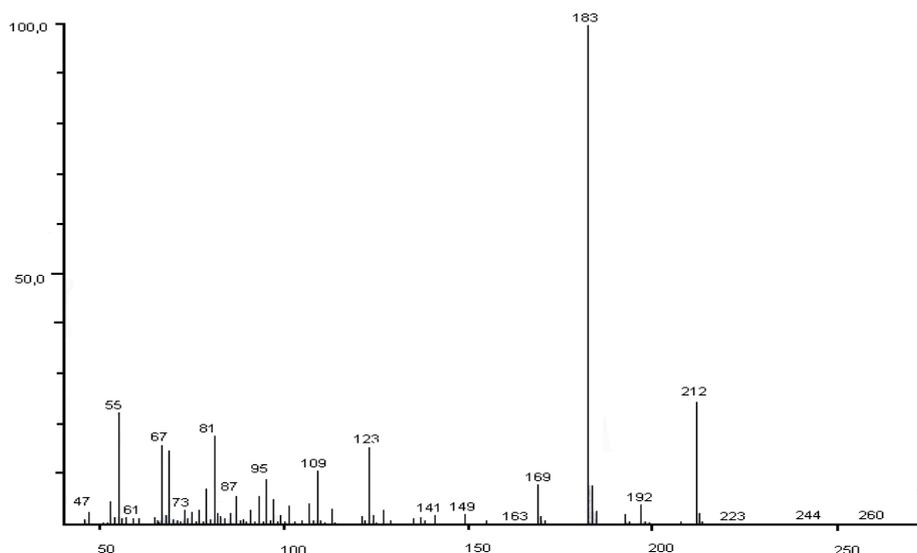


Рисунок 4.22- Масс-спектр полиалкилтиобиклоалкана – соединения в максимальном пике хроматограммы сульфидов, полученных из сульфоксидов фр. 300-400 °С.

Для сульфоксидов маловязкого масляного дистиллята был определен ориентировочный групповой состав, который определялся по соотношениям сумм интенсивности молекулярных ионов моно-, би-, три-, и тетрациклоалканов (Таблица 4.52).

Таблица 4.52 – Структурно-групповой состав сульфидов, %

Наименование показателей	ТиамONO-циклоалканы	Тиaби-циклоалканы	Тиатри-циклоалканы	Тиатетра-циклоалканы
Молекулярная масса	183	182	226	231
Исходные сульфиды	5	51	32	12
Сульфиды, полученные восстановлением сульфоксидов	6	50	33	11

Исследованием установлено, что при окислении сульфидов, изменения в их структуре не происходят и они представлены в основном би- и тритиоциклоалканами.

Нефтяные сульфоксиды применяются в роли экстрагентов в процессах производства радиоактивных и редких металлов: урана, ниобия, тория, гафния, рения, теллура, тантала, палладия, золота, различных редкоземельных элементов, то есть почти во всех технологиях, где экстрагентом является трибутилфосфат или аналогичные вещества. Нефтяные сульфоксиды в роли экстрагентов превосходят трибутилфосфат по эффективности [133].

Кроме того, стоимость нефтяных сульфоксидов ниже, чем трибутилфосфата, а их более высокая экстракционная способность дает известные технологические преимущества. Например, при использовании сульфоксидов сокращается число ступеней экстракции при этом уменьшается кислотность среды и увеличиваются в большинстве случаев коэффициенты разделения.

Благодаря высоким экстракционным свойствам нефтяные сульфоксиды широко используются для извлечения из водных растворов органических кислот и фенола [74, 165]. Нефтяные сульфоксиды обладают хорошей биологической активностью [225]. Они могут быть использованы в качестве вспенивателей, применяемые при флотации полиметаллических руд [39].

Предложено использовать нефтяные сульфоксиды в качестве собирателей при флотационном обогащении руд [247]. Обнаружено, что нефтяные сульфоксиды, используемые как собиратели при флотации медновисмутых, ртутных, сурьмяно-ртутных и цинкосодержащих руд, способны увеличить долю извлекаемых ценных компонентов на 4-6 % и уменьшить затраты флотационных реагентов.

В химической технологии концентраты сульфоксидов могут быть широко использованы в роли растворителей, пластификаторов органических стекол, волокон и поливинилхлорида и др. [295, 311]. По причине

значительной сорбционной емкости сульфоксидов по отношению к диоксиду серы (300 мг/г при 20 °С) и оксидам азота (380 мг/г при 20 °С) они используются для очистки различных газов. Хорошие результаты получены при очистке нефтяных дистиллятов экстрактивной ректификацией с фракцией нефтяных сульфоксидов с температурой выкипания 160-220 °С при 10 мм рт. ст. Разработано несколько вариантов процесса, различающихся местом отбора рафината и подходами к регенерации сульфоксидов [2].

Нефтяные сульфоксиды и созданные на их основе композиции находят все большее применение при добыче и переработке нефти [1, 244].

В связи с этим проведены исследования по получению из низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта из маловязкого масляного дистиллята, представляющего собой концентрат сульфоксидов в основы ингибитора парафиновых отложений.

«В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, налили 100 г депарафинированного масляного дистиллята с содержанием 1,92 % масс. общей серы. По каплям добавили 4 г пероксида водорода 30 % водного раствора и 0,005 % масс. бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена. Температура окисления 60 °С. Через 30 минут перемешивания углеводородный слой – оксидат – отделяли от водной фазы в делительной воронке. В оксидате определяли содержание сульфоксидной серы потенциометрическим титрованием.» [184]. Сульфоксидное число у оксидата составило 0,78 % масс.

«Селективную очистку сырья осуществляли следующим образом: в экстрактор, соответствующий третьей ступени, загружали 100 мл депарафинированного масляного дистиллята и 300 мл растворителя и перемешивали 5 минут, содержимое экстрактора отстаивали в течение 10 минут до разделения раствора на два слоя: верхний слой – раствор рафината и нижний слой – раствор экстракта. Экстрактный раствор отделяли с низа экстрактора.» [184]. Далее процесс проводили в пять рядов по

ступеням экстракции в соответствии со схемой Нэша и Хантера с температурой по ступеням экстракции для окисленного сырья 43 °С, 48 °С, 53 °С.

Полученные с рядов ступеней экстракции рафинатный и экстрактный растворы многократно отмывали от следов растворителя горячей водой (50-70 °С). Рафинат пропустили через бумажный фильтр для удаления следов воды. Анализы качества сырья, рафината и экстракта приведены в Таблице 4.53.

Таблица 4.53 – Результаты селективной очистки N-метилпирролидоном оксидата депарафинированного маловязкого масляного дистиллята

Показатели качества	Депарафинированный масляный дистиллят	Оксидат депарафинированного масляного дистиллята	Рафинат депарафинированного масляного дистиллята	Рафинат Оксидата депарафинированного масляного дистиллята
Соотношение сырья к растворителю (об.)	-	-	1:4	1:4
Выход рафината, % масс.	-	-	40,31	42,52
Рефракция при 50 °С	1,4905	-	1,4532	1,4521
Вязкость при 50 °С, сСт	8,4	8,6	7,7	7,7
Плотность при 20 °С, кг/м ³	894	898	839	837
Температура застывания депарафинированного дистиллята, °С	-48	-47	-46	-45
Содержание общей серы, % масс.	1,62	1,62	0,43	0,12
Содержание парафино-нафтеновых углеводородов, % масс.	52,41	52,42	57,51	58,70

Таблица 4.54 – Качество и выход низкозастывающего экстракта

Наименование показателя качества	Из депарафинированного масляного дистиллята	Из оксидата депарафинированного масляного дистиллята
Выход экстракта, % масс.	59,71	57,50
Температура застывания экстракта, °С	-41	-43
Вязкость экстракта при 100 °С, сСт	2,7	2,5
Содержание общей серы в экстракте, % масс.	2,43	2,73
Содержание парафино-нафтеновых углеводородов, % масс.	14,71	13,23

Полученный низкозастывающий экстракт исследовали с целью его использования в качестве ингибитора парафиновых отложений. Испытания образца низкозастывающего экстракта проводили по методу холодного стержня (РД 39-3-1273-8 п. 28). Перед испытанием поверхность металлического стержня была обработана полученным низкозастывающим экстрактом вместо ингибитора парафиновых отложений и охлаждена до температуры 19 °С. В качестве асфальто-смолистых парафиновых отложений использовали западно-сибирскую нефть. Добавляя парафины в сырую нефть, их содержание довели до 6 % и провели температурную обработку при 65 °С. Время взаимодействия нагретой парафинистой нефти с холодным стержнем составило 30 минут. На поверхности стержня общая масса парафиновых отложений составила 1,6 г, а удельная масса парафиновых отложений -0,042 г/см², а на обработанной полученным ингибитором поверхности стержня -0,95 г и 0,023 г/см² соответственно. Эффективность использования полученного образца в качестве ингибитора парафиновых отложений для западно-сибирской нефти составляет 40 %, что не уступает по эффективности известному ингибитору «Инпар-1».

С целью использования сернисто-ароматических экстрактов в качестве основы смазок проведены эксперименты по определению смазывающих свойств полученных шести образцов: 1 – низкозастывающий экстракт из депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 2 – низкозастывающий экстракт из оксидата депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 3 – неочищенный депарафинированный маловязкий масляный дистиллят; 4 – оксидат неочищенного депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 5 – рафинат из депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 6 – рафинат из оксидата депарафинированного маловязкого масляного дистиллята на четырёх шариковой машине трения ЧМТ-1. Результаты испытания образцов приведены в Таблице 4.55.

Таблица 4.55 – Смазывающие свойства сернисто-ароматических экстрактов депарафинированных масляных дистиллятов, рафинатов и их оксидатов

Наименование показателей	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6
Нагрузка сваривания, кгс	126	160	112	140	112	112
Критическая нагрузка, кгс	85	112	75	106	67	59
Индекс задира	27	45	21	38	20	18
Диаметр пятна износа при нагрузке 40 кг в течение 1 часа, мм	0,90	0,55	1,00	0,60	0,78	0,90

Анализ полученных результатов показывает, что углеводородный состав испытанных образцов, содержащих от 14,5 до 57,5 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов, и содержание общей серы от 0,12 до 2,7 % масс., мало влияют на их смазывающие свойства. В тоже время окисленные

образцы № 2 и № 4 обладают хорошими смазывающими свойствами, улучшающимися с увеличением содержания окисленных сераорганических соединений – сульфоксидов и сульфонов: повысились нагрузка сваривания на 12,7 %; критическая нагрузка на 14 %; индекс задира на 18 %; диаметр пятна износа уменьшился на 40 %. Для подтверждения определяющего влияния сульфоксидов и сульфонов на смазывающие свойства масляных основ провели эксперимент со смазкой для холодной обработки металлов давлением, содержащей 2,3 % масс. общей серы, состоящей из масляной основы индустриального масла, содержащей 0,95 % масс. серы. Смазка была «...окислена пероксидом водорода – 4 % масс. в присутствии 0,005 % бисульфоксидного пероксокомплекса молибдена при температуре 70 °С в течение 30 мин. Смазывающие свойства оксидата смазки испытывали на ЧМТ-1.» [186]. Результаты испытаний приведены в Таблице 4.56.

Таблица 4.56 – Физико-химические свойства и результаты испытания смазки и его оксидата

Характеристики	Показатели по составу	
	Смазка	Окисленная смазка
Вязкость при 50 °С, сСт	38,4	39,2
Кислотное число, мг КОН/г	0,12	0,14
Температура вспышки в открытом тигле, °С	203	202
Содержание механических примесей, %	0,01	0,01
Содержание серы, %	2,32	2,31
Корродирующее действие на металл	выдерживает	
Смазывающие и противозадирные свойства на ЧМТ-1		
Критическая нагрузка (Рк), кгс	141	160
Нагрузка сваривания (Рс), кгс	891	920
Индекс задира (Из)	94,8	114,0

Из Таблицы 4.56 видно, что индекс задира смазки после окисления увеличился на 20 %. На основании проведённых исследований и экспериментов установлено улучшение смазывающих свойств масляных основ и осернённых смазок путём селективного окисления, содержащихся в них сераорганических соединений до сульфоксидов и сульфонов, позволивших расширить технологические возможности смазок на тяжелонагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, тяжелонагруженных узлах трения [155].

Выводы:

1. Сераорганические соединения маловязкого масляного дистиллята сернистой нефти представлены циклическими сульфидами и их количество соизмеримо с углеводородами. Однотипность состава сульфидов позволяет использовать их для получения концентратов сульфидов, сульфоксидов и сульфонов.

2. Исследованием установлено, что при окислении сульфидов маловязкого масляного дистиллята, изменения в их структуре не происходят, и они представлены в основном би- и тритиоциклоалканами.

3. Полученный низкозастывающий экстракт из депарафинированного маловязкого дистиллята может быть использован для производства ингибитора парафиновых отложений.

4. Окисление сераорганических соединений нефти позволяет выделить их в виде сернисто-ароматических экстрактов в отличие от гидропроцессов, превращающих их в сероводород.

5. На основании проведённых исследований и экспериментов установлено улучшение смазывающих свойств масляных основ и осернённых смазок путём селективного окисления, содержащихся в них сераорганических соединений до сульфоксидов и сульфонов, позволяющих расширить технологические возможности смазок на тяжелонагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, тяжелонагруженных узлах трения.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОК, НЕФТЯНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И СЕРНИСТО- АРОМАТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ

5.1 Технология рациональной переработки вязкого масляного дистиллята с получением масел с низким содержанием серы, экологически чистых нефтяных пластификаторов и сернисто- ароматических экстрактов

«Известна технология получения базовых масел, наполнителей и пластификаторов каучука и резины по классической технологии [161]. Существуют также различные способы получения базовых масел, наполнителей и пластификаторов [184, 187]:

– основанные на окислении масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии катализатора, экстракции, депарафинизации рафината и получении базового масла с низким содержанием серы [184];

– основанные на двухступенчатом экстракционном разделении масляного дистиллята, в котором на первой ступени экстракции (экстракторе) селективный растворитель взаимодействует с сырьем с получением рафинатного и экстрактного растворов первой ступени и последующей регенерацией растворителя из этих растворов с получением рафината и экстракта первой ступени, который на второй ступени экстракции взаимодействует с новой порцией селективного растворителя с получением рафинатного и экстрактного растворов второй ступени и последующей регенерацией растворителя из этих растворов с получением рафината и экстракта второй ступени [81, 118, 173, 187].

Согласно данным источникам [161, 184, 187], получение базового масла осуществляется по классической схеме.» [192]

В разработанной технологии, на которую получен Патент РФ №2450045 «Способ получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины», известный классический набор процессов дополняется стадиями: отстоя экстрактного раствора при температурах 5-45 °С в зависимости от содержания ПАУ в сырье. В случае селективной очистки окисленного масляного сырья N-метилпирролидоном из-за повышения КТР температура отстоя экстрактного раствора повышается на 4-7 °С, что позволяет быстро охладить экстрактный раствор и выделить вторичный рафинат (псевдо-рафинатный раствор). «Отделившаяся фаза псевдо-рафинатного раствора направляется на смешение с экстрактным раствором селективной очистки депарафинированного масла, а затем на регенерацию растворителя с получением наполнителя и пластификатора каучука и резины, содержащего менее 2,9 % масс. ПАУ; стадии окисления депарафинированного масла и его экстракции с получением базового масла с содержанием серы 0,05-0,08 % масс.; адсорбционной очистки и гидроочистки, позволяющих довести содержание сераорганических соединений в базовом масле до 0,03 % масс.» [186, 192]

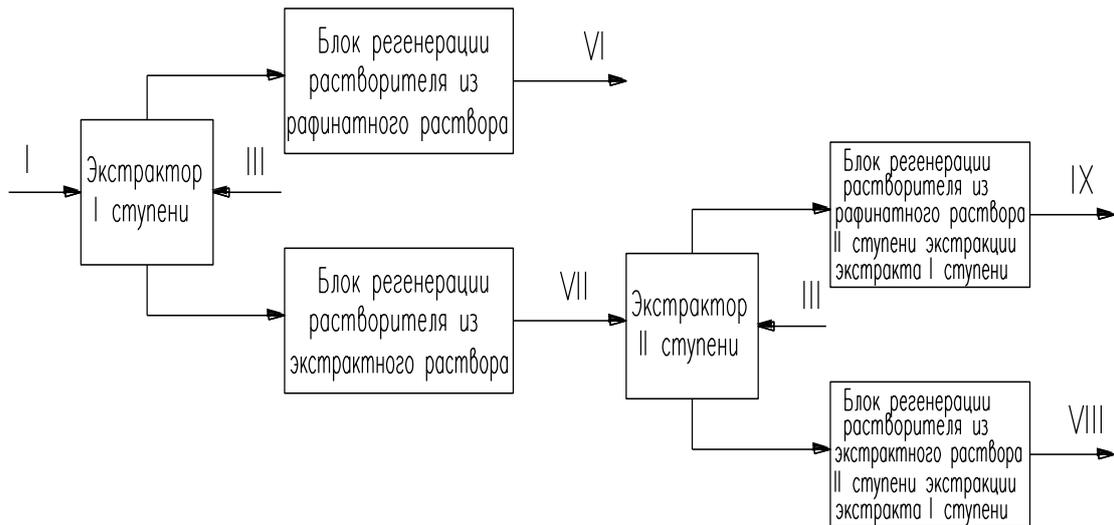
«На Рисунке 5.1 показана двухступенчатая схема разделения сырья с его очисткой селективным растворителем в экстракторе первой ступени с получением рафинатного и экстрактного растворов и их регенерацией (отделения растворителя) с получением рафината и экстракта. Экстракт затем смешивается с растворителем и разделяется в экстракторе второй ступени с получением экстрактного раствора второй ступени и рафинатного раствора второй ступени. После регенерации из экстрактного раствора растворителя получается экстракт, а после регенерации растворителя из рафинатного раствора получается наполнитель и пластификатор каучука и резины с содержанием ПАУ менее 2,9 % масс.

На Рисунке 5.2 показана схема получения масла с низким содержанием серы. Деасфальтизат окисляется, разделение сырья на рафинатный и экстрактный растворы проводится в экстракторе первой ступени, после

регенерации растворителя получается рафинат с низким содержанием серы и экстракт – нефтяной пластификатор.

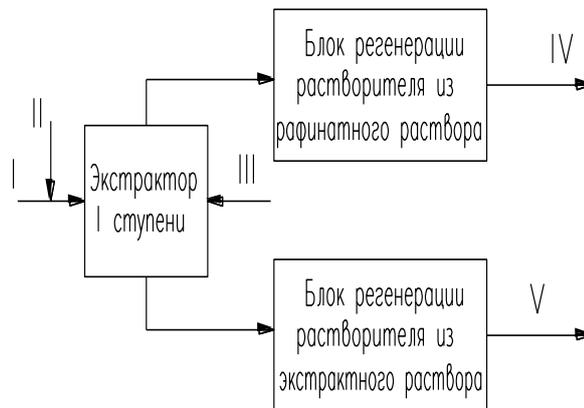
На Рисунке 5.3 показана разработанная схема (по результатам проведённых исследований) получения базового масла с содержанием серы 0,03 % масс., а также экологически чистого наполнителя и пластификатора каучука и резины с содержанием ПАУ менее 2,9 % масс.

Сырьё деасфальтизат в экстракторе первой ступени смешивается с растворителем и выводится в виде рафинатного и экстрактного растворов. После регенерации растворителя из рафинатного раствора получается рафинат, а экстрактный раствор охлаждается с получением псевдо-рафинатного раствора, который направляется на смешение с экстрактным раствором, полученным после экстракции окисленного депарафинированного масла. После регенерации из них растворителя получается нефтяной пластификатор и наполнитель каучука и резины. А рафинат после первой ступени экстракции депарафинируется, окисляется пероксидом водорода или другим окислителем в присутствии катализатора ацетона, растительного масла, металлов и др. при температуре 20–80 °С и подвергается экстракции в экстракторе второй ступени, из которого выводятся рафинатный и экстрактный растворы второй ступени. Из рафинатного раствора второй ступени регенерируется растворитель. Рафинат после адсорбционной очистки или гидроочистки содержит 0,03 % масс. серы.» [192]



I – сырье; III – растворитель; VI – рафинат первой ступени; VII – экстракт первой ступени; VIII – экстракт второй ступени; IX – рафинат второй ступени, наполнитель и пластификатор каучука и резины, ПАУ менее 2,9 %.

Рисунок 5.1 – Двухступенчатая схема разделения сырья



I – сырье; II – окислитель; III – растворитель;
IV – рафинат с низким содержанием серы; V – экстракт;

Рисунок 5.2 – Схема получения масла с низким содержанием серы

депарафинированному маслу. При депарафинизации- кратность растворителя к масляному сырью 4:1. Температура конечного охлаждения масляного сырья минус 24 °С. На блоке адсорбционной очистки использовалась в качестве адсорбента алюмосиликатная крошка при кратности адсорбента к сырью 0,3:1, температуре 80 °С. Время нахождения экстрактного раствора первой ступени в отстойнике составляет 30-60 минут.

Анализ качества полученных базового масла, наполнителя и пластификатора каучука и резины проводился на сертифицированном оборудовании.

Полученные результаты (Таблицы 5.1, 5.2, 5.3) показывают, что предлагаемый способ позволяет получить базовое масло, экологически чистый наполнитель и пластификатор каучука и резины.» [161]. По результатам проведённых исследований разработана технология получения базового масла с низким содержанием серы и экологически чистого нефтяного пластификатора (приложения 1, 2).

Таблица 5.1 – Показатели качества базового масла

Наименование показателей	По известному способу	По предлагаемому способу (из деасфальтизата)
Вязкость при 100 °С, сСт	19,3	19,1
Содержание серы, % масс.	0,40	0,03

В известном способе экстракт подвергается повторной экстракции, в то время как по запатентованному автором способу [192] экстрактный раствор после первой ступени очистки отстаивается и из экстрактного раствора при температуре 40-50 °С выделяется вторичный экстракт, после регенерации растворителя получается нефтяной пластификатор с низким содержанием ПАУ.

Таблица 5.2 – Показатели качества нефтяного пластификатора

Наименование показателей	По известному способу	По предлагаемому способу (из деасфальтизата)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	-	967
Вязкость при 100 °С, сСт	19,8	20,2
Содержание ПАУ по iP346 (DMSO), % масс.	2,50	0,74
Выход, % масс.	90,0 % от экстракта	40,0 % от экстракта

Таблица 5.3 – Показатели качества наполнителя и пластификатора

Наименование показателей	ПН-6 29 %	Нефтяной наполнитель и пластификатор каучука и резины (опытный) 29 %
Вязкость по Муни, усл. ед.	50	47
Прочность при растяжении, кг/см ²	229	223
	227	219
Относительное удлинение при разрыве	667	655
	607	606
Остаточное удлинение, %	19,5	18,5
	16,0	15,5
Время вулканизации, мин	60	60
	80	80
Содержание, % масс.:		
- антиоксиданта ВС – 1	0,30	0,28
- масла	29,32	29,01
- свободных органических кислот	4,98	4,80
- органических кислот	0,02	0,00
- летучих	0,04	0,09
Вулканизационные параметры (резиновая смесь по ТУ 2294-0,08-73776139-2009), 60 мин, 150 °С, ±1arc		
- Мl, Н*м -минимальный крутящий момент, соответствующий минимальному крутящему моменту на вулканизационной кривой, пропорциональный вязкоупругим свойствам резиновой смеси при температуре вулканизации, характеризует ее жесткость.	1,11	1,10

Продолжение Таблицы 5.3

Наименование показателей	ПН-6 29 %	Нефтяной наполнитель и пластификатор каучука и резины (опытный) 29 %
- M_n , Н*м -максимальный крутящий момент, соответствующий максимальному значению крутящего момента из вулканизационной кривой, пропорционален модулю сдвига резины при температуре вулканизации, характеризует жесткость резины в конце процесса вулканизации.	3,90	3,89
- T_s , мин – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 0,1 Н*м при амплитуде 1° и 0,2 Н*м при амплитуде 3° и 5°.	5,4	5,3
- $t_{оп}$, мин -оптимальное время вулканизации, за которое достигается получение оптимальных свойств вулканизатора, оно может отличаться от фактического оптимального времени, необходимого для достижения оптимума свойств	25,4	30,0
- R_y , мин ⁻¹ -показатель скорости вулканизации, пропорциональный средней крутизне растущей ветви вулканизационной кривой.	5,00	4,04

5.2 Технология получения смазки для холодной обработки металлов

«Улучшение эксплуатационных свойств смазки для холодной обработки металлов достигается использованием в качестве базовой масляной основы оксидата вакуумного газойля (нефтяная фракция 250-500 °С).» [150]

Окисление масляной основы проводили пероксидом водорода при температуре 60 °С в присутствии муравьиной кислоты [152, 156]. Выделившуюся в процессе реакции воду отделяли методом отстаивания. Показатели смазывающих свойств оксидата обезвоженного вакуумного газойля приведены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Показатели смазывающих свойств оксидата вакуумного газойля

Наименование показателей	Вакуумный газойль	Окисленный обезвоженный вакуумный газойль
Нагрузка сваривания, кгс	112	160
Критическая нагрузка, кгс	75	100
Индекс задира	21	42
Диаметр пятна износа, мм	0,90	0,50

Из Таблицы 5.4 можно заключить, что в результате окисления сераорганических соединений у вакуумного газойля значительно улучшились смазывающие свойства. Это связано с увеличением полярности газойля в связи с превращением при окислении сульфидов в сульфоксиды и сульфоны, о чем говорит высокое сульфоксидное число – 0,7 %.

«С использованием оксидата вакуумного газойля была приготовлена смазка с широкими технологическими возможностями на тяжело-нагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала [189]. В отличие от известного аналога ЛЗ-СОЖ-1Т [207]

содержит от 50 до 90 % масс. окисленную нефтяную фракцию 250-500 °С, моюще-диспергирующие и антиокислительные присадки, позволяющих обеспечить повышение термоокислительной стабильности, уменьшение осадкообразования при хранении, улучшить эксплуатационные свойства на тяжело нагруженных операциях металлообработки и особенно штамповке листового материала.» [150]

Физико-химические свойства разработанной смазки приведены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Физико-химические свойства смазки в сравнении с аналогом – смазкой ЛЗ-СОЖ-1Т

Наименование показателей	ЛЗ-СОЖ-Т	Смазка для холодной обработки металлов
Плотность при 20 °С, кг/м ³	915	905
Вязкость при 50 °С, сСт	29,0	39,1
Температура вспышки в открытом тигле, °С	159	180
Кислотное число, мг КОН/г	6,6	0,5
Содержание серы, масс., % масс.	8,03	4,12
Содержание воды, масс., % масс.	-	отс.
Содержание мех. примесей, % масс.	0,04	отс.
Осадкообразование при хранении в течение 3-х месяцев, % масс.	0,08	отс.

Как видно из данных Таблицы 5.5, кислотное число у новой смазки на 6,1 мг КОН/г ниже, чем у смазки ЛЗ-СОЖ-1Т.

«Испытания на выдавливание проводили на образцах из стали 08КП при скорости деформирования 2×10^{-3} м/с, относительной деформации 30 %. Эффективность смазки оценивали по снижению усилий деформирования и выталкивания.

Коэффициент трения при осадке кольцевых образцов оценивали по стандартной методике [101].

Оценку крутящего момента при формировании внутренней резьбы выдавливанием проводили с помощью оснастки на гайках из стали 08КП.

Нагрузка сваривания определялась по ГОСТ 9490 на машине трения ЧМТ-1. Оценку штампуемости листового материала проводили на машине ИА 5073-100 усилием 100 кН выдавливанием сферической лунки в соответствии с требованием ГОСТ 10510-80 (метод Эриксона) на образцах стали 08ЮОСВ толщиной 0,8 мм, диаметром 52 мм.» [150].

Результаты сравнительных испытаний смазок приведены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты сравнительных испытаний смазок

Наименование показателей	ЛЗ-СОЖ-1Т	Смазка для холодной обработки металлов
Усилие, кН: выдавливания	30	28
выталкивания	5,2	4,5
Коэффициент трения при осадке кольцевых образцов	0,04	0,03
Крутящий момент при выдавливании внутренней резьбы, Н*м	заклинило	2,1
Нагрузка сваривания, Н; (на ЧМТ-1)	1000	850
Глубина сферической лунки на машине ИА 5073-100 при усиллии прижатия 18 к*Н	10	16

Как следует из данных Таблицы 5.6, новая смазка показывает многофункциональные свойства, тогда как при выдавливании внутренней резьбы с использованием смазки ЛЗ-СОЖ-1Т происходит заклинивание инструмента в заготовке. По результатам исследований получен Патент РФ №2366691 «Смазка для холодной обработки металлов» [150, 189],

разработана технология производства смазки для холодной обработки металлов (приложения 8, 9).

5.3 Гидравлическое масло с улучшенными низкотемпературными свойствами на основе базового масла из оксидата маловязкого масляного дистиллята

Для разработки рецептуры гидравлического масла использовали маловязкую масляную основу, полученную в процессе селективного окисления маловязкого масляного дистиллята перекисью водорода с использованием в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, экстракции N-метилпирролидоном, глубокой депарафинизации полученного рафината в кетон-ароматическом растворителе, доокисления оставшихся сульфидов и тиофенов в депарафинированном масле пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена и адсорбционной очистки в лабораторных условиях. «В полученную низкозастывающую маловязкую масляную основу с кинематической вязкостью при 50 °С 3,6-4,3 сСт и вязкостью при минус 40 °С – 290-360 сСт, выкипающее в интервале 275-340 °С, с температурой застывания минус 53 °С, температурой вспышки 135 °С ввели присадки: полиметилсилоксан, ионол (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола), диалкилдитиофосфат цинка, тройной сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена молекулярной массы 30000-70000 и полиизобутилен с молекулярной массой 6000-20000 при следующем соотношении компонентов, % масс.:

- полиметилсилоксан- 0,001-0,005;
- ионол (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол) – 0,2-0,3;
- диалкилдитиофосфат цинка – 1,0-1,6;
- тройной сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена- 0,2-1,0;
- полиизобутилен – 1,0-5,0;

– дистилят базы трансформаторного масла – до 100.

Характеристика компонентов, входящих в состав гидравлического масла:

– полиметилсилоксан (ТУ 602718-72) – смесь полимеров метилсилоксанов линейной и циклической структуры мол. м. 2500-3500. Выпускается промышленностью по ОСТ 6.02.20-79 и используется в качестве противопенной присадки;

– ионол (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол) используется в качестве антиокислительной присадки;

– диалкилдитиофосфат цинка (ДФ-11) используют в качестве противоизносной и противокоррозионной присадки. В промышленности выпускается по ГОСТ 242.1680;

– тройной сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена представляет из себя твердую каучукоподобную массу, используемую в качестве загущающей присадки. В промышленности выпускается по ТУ 38.103252-9;

– полиизобутилен представляет из себя густую массу светло-коричневого цвета, выпускаемую в промышленности по ТУ 38.103257-85, используемую в качестве загущающе-депрессорной присадки.

За счет экспериментально подобранного сочетания присадок и базовой основы из оксидата маловязкого дистилята с указанными свойствами, получено масло с температурой застывания минус 63 °С, температурой вспышки 135 °С, кинематической вязкостью при минус 40 °С не более 1670 сСт и вязкостью при 50 °С – не менее 10 сСт.» [179]

Выбранное соотношение компонентов позволило получить гидравлическое масло с уникальными свойствами.

Получение гидравлического масла проводилось следующим образом: в реактор, оснащенный перемешивающим устройством и масляным обогревом, загружались низкозастывающая маловязкая масляная основа и присадки в соответствии с подобраным экспериментальным путём

Приготовленные образцы гидравлических масел были испытаны в лабораторных условиях. Далее проведены испытания указанного масла, содержащего различные соотношения присадок.

Результаты испытаний в сравнении с аналогами приведены в Таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Результаты испытания гидравлического масла

Показатель	Норма для ВМГЗ	Прототип	Значение показателя для образца						
			1	2	3	4	5	6	7
Кинематическая вязкость, сСт при 50 °С при -40 °С	≥ 10 ≤ 1600	10 2300	10,2 1556	10,0 1596	11,2 1555	10,0 1390	12,1 1670	12,3 1695	10,0 1530
Индекс вязкости			160	163	162	156	163	165	160
Кислотное число масла без присадок, мг КОН/г	0,05	-	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Плотность при 20 °С, кг/м ³	865	-	855	855	855	856	855	855	854
Температура, °С вспышки застывания	133 -60	136 -60	142 -63	150 -62	150 -62	151 -62	151 -59	152 -60	150 -63
Цвет, ед. ЦНТИ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание, % водорастворимых кислот и щелочей механических примесей воды	отсутствие								
	отсутствие								
	отсутствие								
Зольность, %	$\leq 0,20$	0,20	0,13	0,15	0,15	0,17	0,13	0,15	0,17
Испытание на коррозию (3 г при 100 °С) пластинок из электролитической меди	выдерживает								
Изменение массы резины УИМ-1 после воздействия масла (72 г при 80 °С), %	4-7,5	7,5	7,0	6,9	6,8	7,0	6,7	6,8	6,5

В Таблице 5.8 для сравнения приведены характеристики гидравлического масла ВМГЗ по ТУ 38.101479-88 и известного гидравлического масла.

Из данных Таблицы видно, что образец гидравлического масла №7, приготовленный на низкозастывающей маловязкой масляной основе, превосходит известное гидравлическое масло по низкотемпературным свойствам, в частности, температура застывания его составляет минус 63 °С и низкотемпературная кинематическая вязкость 1530 сСт при минус 40 °С. Образцы гидравлических масел, включая образец №7, полученный селективным окислением без процесса гидроочистки, обладают хорошей совместимостью с резиновыми уплотнителями в амортизаторах.

Таким образом, базовая основа, полученная с использованием селективного окисления пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, полностью заменяет базовое масло, полученное с использованием гидроочистки. Получено гидравлическое масло «...с температурой застывания минус 63 °С отвечающее требованиям, предъявляемым современным автомобилестроением, в частности, может быть использовано для работы объемных гидроприводов строительных, дорожных и других наземных машин, работающих в условиях севера при рабочих температурах масла от минус 55 °С до минус 63 °С в зависимости от типа насоса, а также превосходит известное гидравлическое масло по низкотемпературным свойствам, а также обладает хорошей совместимостью с резиновыми уплотнителями в амортизаторах.» [179]. На гидравлическое масло получен Патент РФ № 2147031 «Гидравлическое масло».

5.4 Композиция смазки для редукторов

«Композиция предназначена для смазывания тяжело нагруженных тяговых редукторов локомотивов и редукторов сельскохозяйственной, промышленной и дорожной техники с менее нагруженными узлами трения, для снижения коэффициента трения, предотвращения износа деталей и увеличения срока службы оборудования.

Известны полужидкие смазки, используемые в тяговых редукторах локомотивов с зубчатыми передачами:

ЦИАТИМ-208 (ГОСТ 16422-70), СТП-Л, СТП-3 (ТУ 38.УСССР 201232-76), Трансол-200 (ТУ 38.УСССР 20352-84), ОСП-Л, ОСП-3 (ТУ У 23.2-30802090-027:2004) [18].

Смазки ЦИАТИМ-208 и Трансол-200 относятся к категории мыльных (литиевых, полужидких) и они дороже битумных смазок СТП-Л и СТП-3 и используются в конструктивно сложных редукторах. В конструктивно простых редукторах тепловозов используются более дешевые битумные смазки, такие как СТП-Л, СТП-3, ОСП-Л и ОСП-3 [175], которые обладают высокими противоизносными, противозадирными и адгезионными характеристиками.

Смазки ОСП-Л и ОСП-3, кроме смазывания зубчатых передач редукторов, тяговых редукторов тепловозов, применяются в качестве смазки редукторов сельскохозяйственной техники, промышленных предприятий, дорожной и строительной техники с менее тяжелыми условиями работы

Смазки СТП-3, СТП-Л, ОСП-Л и ОСП-3 являются близкими к аналогам разработанной композиции. СТП-3, СТП-Л содержат массовых процентов: осерненный Октол-600 (сополимер изо- и нормального бутиленов, молекулярной массой 600) – 35; битум БН-IV – 15; гудрон масляный – 20; масло МВП вязкостью 6,5-8 сСт – 30 [175]. ОСП-3 и ОСП-Л отличаются от СТП-3 и СТП-Л в основном отсутствием противозадирных присадок.

Однако высокие нагрузки и резкие перепады температур в узле трения при эксплуатации техники, особенно в зимних условиях, быстро снижают трибологические свойства всех этих смазок, и соответственно, их ресурс работы.

Другими недостатками при получении битумных смазок СТП-Л и СТП-3 являются сложные технологии и рецептура. Осернение Октола-600

производят при температуре 160 °С, при которой выделяется сероводород, загрязняющий окружающую среду.

Разработанная композиция смазки обладает повышенными трибологическими свойствами и термостойкостью (при высоких и низких температурах) в широком вязкостном диапазоне и имеет следующий состав:

- гудрон – 60-75 % масс. и масло – 38-23 % масс. (окисленные);
- катализатор (растительное масло 1 % масс.);
- противоизносная присадка ЦД-7 – 0,5-1 % масс.

Для тяжело нагруженных редукторов следующего состава:

- гудрон – 60-75 % масс., масло веретенное АУ–32-18% масс. (окисленные);
- катализатор (растительное масло);
- сера 1-3 % масс.;
- моющая и нейтрализующая присадка С-3001-3 % масс.;
- ЦД-7 0,5-1 % масс.;
- антипенная присадка ПМС-200А 0,003 % масс.

В отличие от аналога [175], разработанная композиция смазки содержит продукты осернения смеси гудрона и веретенного масла окисленной пероксидом водорода, воздухом в присутствии катализатора растительного масла при экспериментально установленных режимах.

При приготовлении образцов полужидкой смазки, ближайшего аналога ОСП-3, в реактор-мешалку с внешним обогревом загружали расчетное количество веретенного масла АУ и гудрона, нагревали смесь до температуры 100-125 °С и при постоянном перемешивании подавали окислитель (пероксид водорода, воздух), в качестве катализатора окисления использовали растительное масло в количестве 1 % масс. к сырью. Перемешивали в течение двух часов и охлаждали до температуры 70-80 °С, вводили расчетное количество присадок, перемешивали в течение часа, анализировали.

Аналогично готовили образцы полужидкой смазки для тяжело нагруженных узлов трения, аналога СТП-3. В реактор-мешалку с внешним обогревом загружали расчетное количество масла АУ, гудрона и серы, нагревали полужидкую смесь до 100 °С и подавали окислитель (пероксид водорода, воздух) и 1 % масс. растительного масла. Окисление и осернение смеси вели в течение двух часов при температурах 125-135 °С, затем охлаждали до 80 °С, добавляли остальные компоненты, перемешивали и анализировали.» [195]

Исследовали влияние окисления на эксплуатационные свойства смазки. Рецепт и результаты испытаний приготовленных образцов смазок (относительно ОСП-3 и СТП-3) приведены в Таблицах 5.9, 5.10, 5.11, 5.12.

Таблица 5.9 – Рецепт приготовления образцов смазок

Содержание компонентов, % масс.	Образец 1 Приготовленный по известной рецептуре (ОСП-3)	Образец 2 Приготовленный по предлагаемой рецептуре	Образец 3 Приготовленный по предлагаемой рецептуре
Растительное масло (катализатор окисления)	-	1,000	1,000
Битум нефтяной БН-IV	60,000	-	-
Гудрон масляный	-	60,000	60,000
Масло АУ	39,000	37,997	38,497
С-300	-	0,500	1,000
ЦД-7	1,000	0,500	0,500
ПМС-200А	-	0,003	0,003

Таблица 5.10 – Результаты испытаний приготовленных образцов смазок

Наименование показателей	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Метод испытаний
Внешний вид	Однородная мазь от темно-коричневого до черного цвета			Визуально
Зольность, %	1,01	0,82	1,10	ГОСТ 1461
Коррозионное воздействие на металл	выдерживает			ГОСТ 9.080
Массовая доля воды, %	0,40	0,31	0,32	ГОСТ 2477
Массовая доля механических примесей, %	0,08	0,05	0,05	ГОСТ 6479
Вязкость условная при 100 °С, градусы условные	10	9	10	ГОСТ 6258
Трибологические характеристики, определяемые на ЧМТ-1 при температуре (20±5) °С: - индекс задира, Н, - показатель износа при осевой нагрузке 392 Н, мм, - нагрузка сваривания, Н, - нагрузка критическая, Н, - показатель износа при осевой нагрузке 392 Н и температуре 100 °С, мм. - нагрузка сваривания при температуре 100 °С, Н	350 0,65 2000 750 0,85 1500	350 0,50 2800 680 0,55 2820	400 0,45 2890 700 0,50 2890	ГОСТ 9490

Таблица 5.11 – Рецептuru приготовленных образцов

Содержание компонентов, % масс.	Образец 4	Образец 5	Образец 6
	Приготовленный по известной рецептуре (СТП-3)	Приготовленный по предлагаемой рецептуре	Приготовленный по предлагаемой рецептуре
	35 % осерненного сополимера изо- и n-бутиленов	1 % растительного масла	1 % растительного масла
Битум нефтяной БН-IV	15,000	-	-
Гудрон масляный	20,000	75,000	60,000
Масло МВП, АУ	35,000	22,497	32,997
Сера	-	1,000	3,000
С-300	-	1,000	3,000
ЦД-7	1,000	0,500	1,000
ПМС-200А	-	0,003	0,003

Таблица 5.12 – Результаты испытаний приготовленных образцов смазок

Наименование показателей	Образец 4	Образец 5	Образец 6	Метод испытаний
Внешний вид	Однородная загущенная жидкость черного цвета			Визуально
Микропенетрация, мм/ 10 при 50 °С	25	27	25	ASTM 1403
Коррозионное воздействие на металл	выдерживает			ГОСТ 9.080
Массовая доля воды, %	Отс.	Отс.	Отс.	ГОСТ 2477
Содержание серы, % масс.	1,1	1,1	3,0	ГОСТ 1437
Вязкость условная при 25 °С, мин.	7,2	7,0	9,1	ГОСТ 11503
Трибологические характеристики, определяемые на ЧМТ-1 при температуре (20±5) °С: - индекс задира, Н, - показатель износа при осевой нагрузке 392 Н, мм, - нагрузка сваривания, Н, - нагрузка критическая, Н, - показатель износа при осевой нагрузке 392 Н, мм. - нагрузка сваривания при температуре 150 °С, Н	608 0,65 3400 980 0,70 2450	628 0,50 3600 1000 0,60 3000	688 0,45 4500 1235 0,55 4500	ГОСТ 9490

Из данных Таблиц 5.9, 5.11 видно, что «...после окисления низкозастывающего маловязкого минерального масла с гудроном и добавления моющей и противоизносной присадки у предлагаемой смазки улучшаются смазывающие свойства. С повышением температуры в узле трения ЧМТ-1 до 100 °С при нагрузке 392 Н показатель износа стального шарика практически не изменился, что косвенно свидетельствует о высокой термостойкости полученной смазки. Из данных Таблиц 5.10, 5.12 видно, как в результате совместного окисления и осернения масляной основы, повысились смазывающие свойства смазки и сохранился высокий показатель смазывающей способности – нагрузка сваривания при работе узла трения при 150 °С. В тоже время смазка, приготовленная по примеру 3, имеет показатель

нагрузки сваривания при температуре 150 °С – 2450 Н, что на 550 Н ниже, чем по примеру 2 и худшие смазывающие свойства. Кроме этого, аналог смазки после хранения при низкой температуре ухудшил свои смазывающие свойства по показателям нагрузки сваривания на 130 Н и индексу задира на 70 Н. Это объясняется выпадением части диспергированной серы из смазки в образце после охлаждения, нагрева и повторного охлаждения. Разработанная смазка не ухудшила свои смазывающие свойства, так как сульфоны углеводородной основы обладают хорошими растворяющими и диспергирующими способностями по отношению к сере и присадкам. Сераорганические соединения- сульфиды и часть тиофенов, содержащихся в масле и гудроне, окисляясь, превращаются при температуре 100 °С и более в сульфоны, которые придают основе (гудрону и маслу) высокую термостойкость (низкий износ узла трения при температуре 100 °С и высокая нагрузка сваривания при температуре 150 °С на предлагаемых смазках и хорошей растворяющей способностью к сере и присадкам). Термостойкость смазки проявляется при работе узла трения при высоких температурах и высоких нагрузках в основном из-за преобразования сераорганических соединений масляной основы в сульфоны с высокими температурами кипения, которые придают ей высокую растворяющую способность к сере и присадкам.» [195]. По результатам исследований получен патент РФ №2502791 «Композиция смазки для редукторов и способ её получения», разработаны технология, технические условия и организовано производство редукторных смазок СТП и ОСП (Приложения 3, 4, 5, 6, 7).

5.5 Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением

«Известны смазочные композиции для холодной обработки металлов давлением [104, 302].

Использование известных смазок на операциях штамповки не обеспечивает требуемое качество поверхности обрабатываемой детали.

Разработанная смазочная композиция решает техническую задачу повышения качества обрабатываемой поверхности металла. Техническим

результатом при использовании этой смазки является повышение её противозадирных свойств.

Указанный выше технический результат достигается тем, что смазочная композиция для холодной обработки металла давлением, содержащая минеральное масло и серасодержащую присадку, согласно рецептуре дополнительно содержит сложный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракций C_{10} - C_{16} и осерненные альфа-олефины фракций C_{16} - C_{28} в качестве серасодержащей присадки при следующем соотношении компонентов:

- осерненные альфа-олефины фракций C_{16} - C_{28} – 10-40 % масс.,
- сложный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракций C_{10} - C_{16} – 10-20 % масс.

Минеральное масло – остальное.» [177]

Сerasодержащая присадка запатентована, Патент РФ №2148617 «Способ получения серасодержащих присадок» [180].

При приготовлении смазочной композиции использовали в качестве минерального масла индустриальное масло по ГОСТ 20799 и серасодержащую присадку, физико-химические показатели которой приведены в Таблице 5.13.

«Смазочную композицию готовили следующим образом. В термостатированный реактор, снабженный мешалкой, загружали минеральное масло. При температуре в реакторе 60-70 °С и при непрерывном перемешивании вводили сложный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракций C_{10} - C_{16} и серасодержащую присадку.» [177]

По разработанной технологии были приготовлены образцы смазок, представленные в Таблице 5.14.

Полученные образцы испытывали по сравнению с известной смазкой-прототипом (Таблица 5.15, состав 7).

«Составы смазок 1-7 испытывали по ГОСТ 9420-75 на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1. При испытании на ЧМТ-1

использовали шарики по ГОСТ 3722-81 из стали марки ХШ 15 по ГОСТ 1801-78 диаметром 12,7 мм, степень точности -20.

На четырехшариковой машине трения исследовали противозадирные свойства смазок. Оценочными показателями служили нагрузка сваривания (P_c), характеризующая предельную работоспособность смазочного материала в условиях испытания, критическая нагрузка (P_k) и индекс задира (I_3), характеризующие способность смазочного материала предотвратить задиры трущихся поверхностей.» [177]

Результаты испытаний и физико-химические свойства испытуемых образцов смазочных композиций представлены в Таблице 5.15.

Как следует из данных, представленных в Таблице 5.15, «...применение предлагаемой смазочной композиции повышает P_k со 100 кгс до 168-178 кгс, P_c с 780 кгс до 1000 кгс, I_3 с 86 до 114, что и обуславливает повышение качества обрабатываемой поверхности металла.

Испытание смазочных композиций, где компоненты взяты в соотношениях, выходящих за пределы предлагаемых, показали, что уменьшение их количества ухудшает качество обрабатываемой поверхности, появляются задиры и налипание» [177] (Таблица 5.15, состав б).

Таблица 5.13 – Показатели качества серасодержащей присадки

№	Показатель	Значение	Метод определения
1.	Вязкость при 50 °С, сСт	27,0-35,0	ГОСТ 3900-85
2.	Удельная плотность при 20 °С, кг/м ³	940-980	ГОСТ 3900-85
3.	Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	190	ГОСТ 4333-87
4.	Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,05	ГОСТ 59.85-79
5.	Содержание серы, % масс, не менее	20,00	ГОСТ 1431-85
6.	Содержание механических примесей, % масс., не более	0,05	ГОСТ 6370-83
7.	Коррозионное воздействие на сталь марки 40 или 45	Не корродирует	ГОСТ 9.080-77

Таблица 5.14 – Составы смазочных композиций

№ композиции	Компонентный состав, % масс.		
	Сложный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракций C ₁₀ -C ₁₆	Серосодержащая присадка	Минеральное масло
1.	20	10	До 100
2.	10	10	До 100
3.	15	30	До 100
4.	10	40	До 100
5.	20	40	До 100
6.	8	8	До 100

Таблица 5.15 – Физико-химические свойства и результаты испытаний смазочных композиций

№ п/п	Характеристики	Показатели по составу						
		1	2	3	4	5	6	7
1.	Вязкость при 50 °С, сСт	38,4	38,4	37,5	36,2	35,3	39,1	49,0
2.	Кислотное число, мг КОН/г	0,12	0,06	0,09	0,06	0,12	0,05	-
3.	Температура вспышки в открытом тигле, °С	203	202	202	203	204	202	172
4.	Содержание механических примесей, % масс.	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	отс.	0,88
5.	Содержание серы, % масс.	2,31	2,60	6,92	9,23	9,21	1,82	1,30
6.	Содержание хлора, % масс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	18,50
7.	Корродирующее действие на металл	выдерживает						
8.	Смазывающие и противозадирные свойства на ЧМТ-1:							
	Рк, кгс	141	150	168	178	178	85	100
	Рс, кгс	891	942	942	1000	>1000	531	891
	Из	94,8	105,0	105,0	114,0	112,0	93,0	93,0

Из данных Таблицы 5.15 видно, что «...разработанная смазочная композиция для холодной обработки металла давлением имеет более высокие смазочные свойства: более высокие нагрузки сваривания; критическую нагрузку; индекс задира и обеспечивает хорошее качество штампованных изделий по сравнению с известной смазкой. Смазочная композиция обладает хорошими санитарно-гигиеническими свойствами, стабильна при хранении и применении, обеспечивает высокое качество обработки металлов на операциях штамповки и стабильность технологического процесса.» [159, 177]. На смазочную композицию получен Патент РФ № 2136727 «Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением».

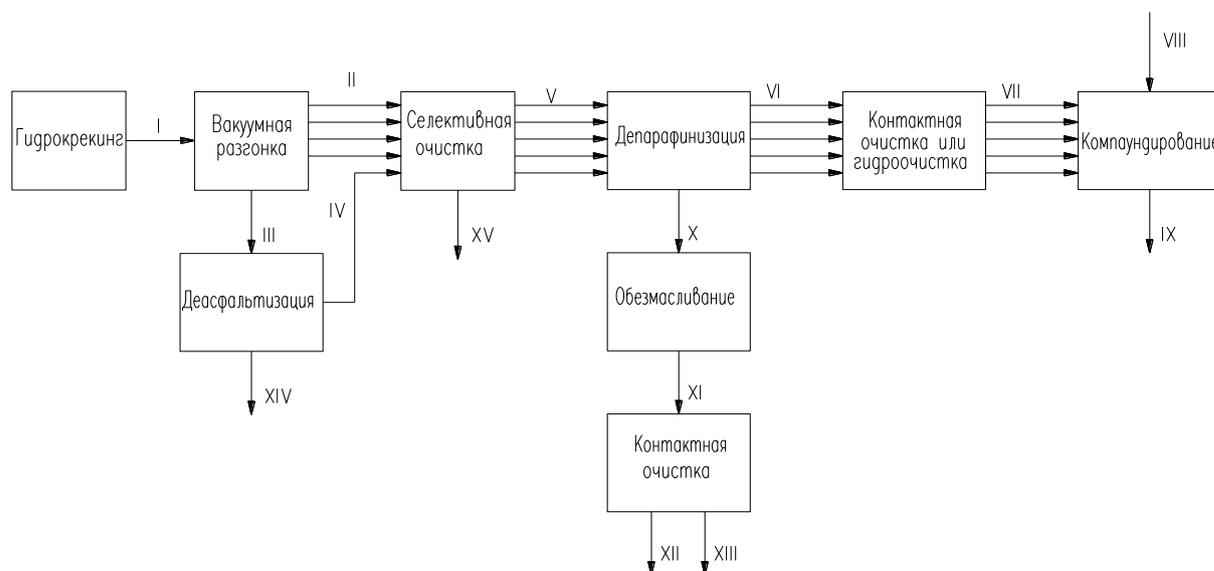
Кроме этого обращает на себя внимание увеличение индекса задира на 11 % у образца №2 по сравнению с образцом №1. Образец №2 получен окислением пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена осернённого образца смазки №1, что наглядно подтверждает улучшение смазывающих свойств окисленной осернённой масляной основы. Обнаруженный эффект (отражённый в Таблицах 4.56 и 5.14) используется при получении редукторных смазок ОСП и СТП производимых в ООО «Уфанефтебитум».

5.6 Предложения по организации производства базовых масел с низким содержанием серы на нефтеперерабатывающих заводах

По результатам проведенных исследований (с участием автора) вакуумный остаток установки «Гидрокрекинг» ПАО АНК «Башнефть», предлагается использовать для получения базовой основы масел II-III группы на масляном производстве ПАО АНК «Башнефть» (Рисунок 5.4).

Значительное преимущество окислительного обессеривания заключается в возможности производства из высокосернистых нефтей базовых масел на отечественных нефтеперерабатывающих заводах с традиционным набором процессов селективной, адсорбционной, контактной очистки, гидроочистки, деасфальтизации и депарафинизации. Предлагаемая

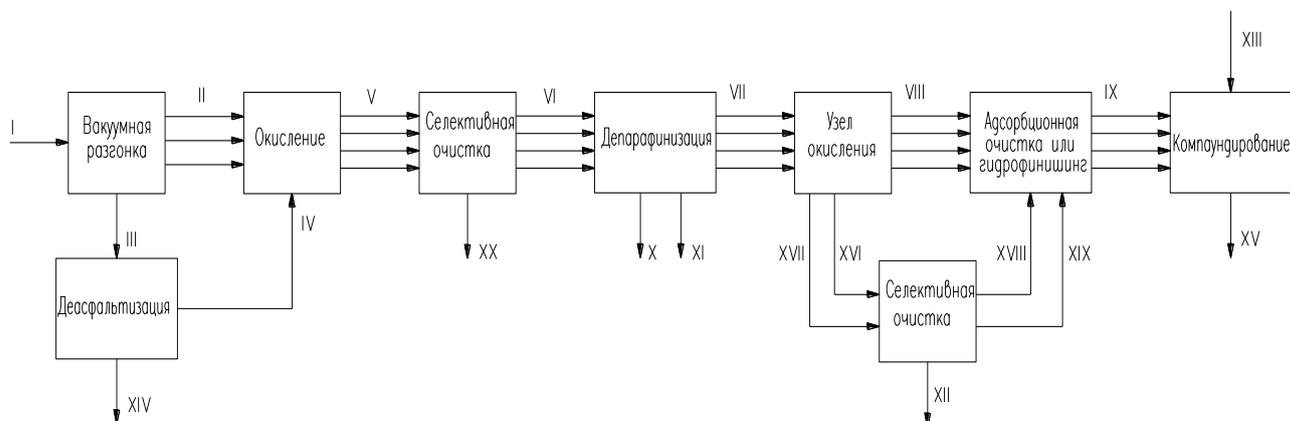
технология не требует дефицитных импортных реагентов и катализаторов, сложного оборудования и осуществляется при минимальных затратах на реконструкцию. Получаемый в результате очистки оксидатов масляного сырья сернисто-ароматический концентрат может применяться для производства сульфоксидов и ингибиторов парафиновых отложений. В рафинате масляного сырья (полученном в результате окисления и селективной очистки) отсутствует сульфидная сера, а содержащиеся в рафинате тиофены, тиофаны, смолы, которые составляют до 30 % от присутствующих в масляных дистиллятах сераорганических соединений, окисляются до сульфонов и удаляются адсорбционной очисткой или гидроочисткой. Это дает возможность получить базовую основу с содержанием серы менее 0,03 % масс. [158].



I – остаток гидрокрекинга; II – масляные дистилляты; III – вакуумный остаток; IV – деасфальтизат; V – рафинаты; VI – деп. масла; VII – базовые масла; VIII – присадки; IX – товарные масла; X – гачи; XI – парафины, церезины, защитный воск; XII – пищевые парафины; XIII – церезины, защитный воск; XIV – асфальт; XV – экстракты.

Рисунок 5.4 – Предлагаемая технология производства масел и парафинов из остатка гидрокрекинга ПАО АНК «Башнефть»

Принципиальная схема производства базовых масел II группы на отечественных нефтеперерабатывающих заводах представлена на Рисунке 5.5.



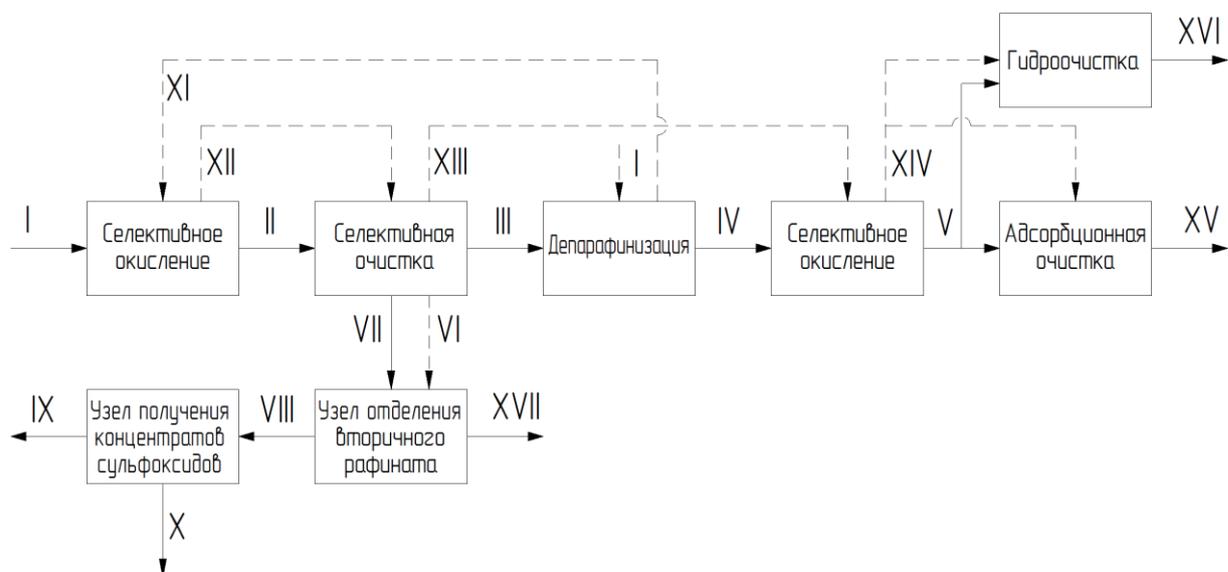
I – мазут; II – масляные дистилляты узкого фракционного состава; III – гудрон;
 IV – деасфальтизат; V – окисленные масляные дистилляты; VI – рафинаты; VII – деп.
 масла; VIII – базовые масла; IX – присадки; X – гачи; XI – парафины, церезины, защитный
 воск; XII – пищевые парафины; XIII – церезины, защитный воск; XIV – асфальт;
 XV – концентраты сульфоксидов; XVI – товарные масла.

Рисунок 5.5 – Предлагаемая технология производства масел и парафинов из мазута на ПАО АНК «Башнефть»

На Рисунке 5.6 представлена схема получения современных нефтепродуктов с использованием селективного окисления масляного сырья.

Существует возможность применения экстракта с низким содержанием серы в качестве сырья установок каталитического или термического крекинга.

Технология селективного окисления и обессеривания служит цели рациональной переработки сернистых и высокосернистых нефтей, увеличения объема производства современных масел, нефтяных пластификаторов и выделения сераорганических соединений в виде сернисто-ароматических экстрактов [158].



I – масляный дистиллят (деасфальтизат); II – оксидат масляного дистиллята;
 III – рафинат; IV – депарафинированное масло; V – оксидат-1; VI –экстрактный раствор окисленного неочищенного депарафинированного масла; VII – экстрактивный раствор окисленного масляного дистиллята; VIII – сернисто-ароматический экстракт;
 IX – концентрат сульфоксидов (сырье для получения катализатора бис-сульфоксидного пероксикомплекса молибдена); X – экстракт с низким содержанием серы; XI – неочищенное депарафинированное масло; XII – оксидат неочищенного депарафинированного масла; XIII – рафинат из оксидата депарафинированного масла; XIV – оксидат депарафинированного рафината; XV – базовое масло-1; XVI – базовое масло-2; XVII – нефтяной пластификатор.

Рисунок 5.6 – Принципиальная технологическая схема переработки масляных дистиллятов и деасфальтизата

5.7 Техничко-экономическая оценка эффективности производства базового остаточного масла с использованием селективного окисления пероксидом водорода сераорганических соединений, содержащихся в деасфальтизате

Технология селективного окисления сульфидов деасфальтизата в сочетании с процессами экстракции и депарафинизации позволяет увеличить выход базового масла. В этом случае отпадает необходимость финишной гидроочистки базового масла и превращения части его в газ, бензиновые и дизельные фракции.

С учётом основ проектирования современных нефтеперерабатывающих заводов, в технико-экономическом обосновании рассмотрены два варианта производства базовых масел на НПЗ (в ценах 2023г.):

1 вариант

- деасфальтизация гудрона → окисление пероксидом водорода сераорганических соединений деасфальтизата → селективная очистка оксидата деасфальтизата N-метилпирролидоном → депарафинизация рафината;

2 вариант

- деасфальтизация гудрона → селективная очистка деасфальтизата N-метилпирролидоном → депарафинизация рафината → гидроочистка депарафинированного масла.

В обоих вариантах в качестве товарных нефтепродуктов получают масла I группы. Ниже в Таблице 5.16 сравнивается материальный баланс этих вариантов.

Таблица 5.16 – Материальный баланс производства масел по вариантам

Показатели	I вариант		II вариант	
	тыс. т	% масс.	тыс. т	% масс.
1. Деасфальтизация				
Взято:				
Гудрон	500,000	100,00	500,000	100,00
Получено:				
Деасфальтизат	150,000	30,00	150,000	30,00
Асфальт	348,500	69,70	348,500	69,70
Потери	1,500	0,30	1,500	0,30
2. Окисление пероксидом водорода				
Взято:				
Деасфальтизат	150,000	100,00		
Получено:				
Оксидат	149,985	99,99		
Потери	0,015	0,01		
3. Селективная очистка				
Взято:				
Оксидат	149,985	100,00		
Деасфальтизат			150,000	100,00
Получено:				
Рафинат ост.	88,821	59,22	83,250	55,50
Экстракт	61,149	40,77	66,735	44,49
Потери	0,015	0,01	0,015	0,01
4. Депарафинизация				
Взято:				
Рафинат ост.	88,821	100,00	83,250	100,00
Получено:				
Компонент ост.	71,057	80,00	66,600	80,00
Петролатум	17,622	19,84	16,500	19,82
Потери	0,142	0,16	0,150	0,18
5. Гидроочистка				
Взято:				
Компонент ост.			66,600	100,00
Водород			0,333	0,50
Итого			66,933	100,50
Получено:				
Компонент ост. г/очищ			63,403	95,20
Газ отгон (сухой газ + сероводород)			0,533	0,80
Нафта (35-170 °С)			0,799	1,20
Дизтопливо (170-360 °С)			1,532	2,30
Потери			0,666	1,00

Эксплуатационные расходы определены следующим образом:

– расходные показатели по вспомогательным материалам и энергетическим затратам приняты по данным типовых проектов;

– заработная плата основного производственного персонала определена, исходя из численности персонала и его среднемесячной заработной платы;

– единый социальный налог и отчисления на страхование от несчастных случаев определены в размере 30,7 % от ФОТ;

– амортизация принята в размере 11 % от стоимости основных фондов;

– текущий ремонт принят в размере 3 % от стоимости основных фондов;

– общепроизводственные расходы приняты в размере 18 % от стоимости передела:

– внутризаводская перекачка принята по данным действующих заводов.

Капитальные вложения определены по отчету и справочнику «Технико-инвестиционные показатели современных нефтеперерабатывающих установок. Перспективные направления переработки нефти на мировом рынке» (выпуск 2).

Технико-экономические показатели вариантов представлены в Таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Техничко-экономические показатели

Наименование показателя	Ед. изм.	1 вариант	2 вариант	откл. в % масс.
Производительность по исходному сырью (гудрону)	тыс. т	500,000	500,000	0,0
Производительность по базовому маслу остаточному	тыс. т	71,057	63,403	-10,8
Капитальные вложения в основное производство	млн. руб	5 453,31	5 991,64	9,9
Удельные капитальные вложения на 1 т базового масла	руб/т	76 746,00	94 501,00	23,1
Цена масла остаточного	руб/т	51 000,00	51 000,00	0,0
Себестоимость базового остаточного масла	руб/т	35 026,14	38 501,17	9,9
Прибыль от реализации масла остаточного	руб/т	15 973,86	12 498,83	-21,8

В Таблицах 5.18-5.33 представлены калькуляции себестоимости нефтепродуктов и расчеты эксплуатационных затрат по технологическим установкам масляного производства ПАО АНК «Башнефть».

Таблица 5.18 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке деасфальтизация гудрона ПАО АНК «Башнефть» (производительность по сырью 500 000 т)

1 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Гудрон	500 000	9 400,00	4 700,00	Деасфальтизат (30 %)	150 000	17 391,88	2 608,78
2. Потери безвозвратные (0,3 %)	1 500			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	498 500			Асфальт (69,7 %)	348 500	9 400,00	3 275,90
3. Эксплуатационные затраты			1184,68				
Всего	498 500	4 345,04	5 884,68	Всего	498 500	4 345,04	5 884,68

Таблица 5.19 – Расчет эксплуатационных расходов по установке деасфальтизации гудрона ПАО АНК «Башнефть»
(производительностью по сырью 500 000 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Фр. пропановая собст. выработки	т	0,0037	5 799,88	21,46	1 850	10 729,78
Итого:	кг			21,46		10 729,78
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0,017	11 593	197,08	8 500	98 540,50
пар	Гкал	0,2591	1 617	418,96	129 550	209 482,35
электроэнергия	кВт*ч	24,2	3,8	91,96	12 100 000	45 980,00
вода техническая	м ³	13,8	2,5	34,50	6 900 000	17 250,00
воздух КИП и А	нм ³	4,1305	0,9	3,72	2 065 250	1 858,73
инертный газ	нм ³	0,0007	8 714	6,10	350	3 049,90
Итого:				752,32		376 161,48
III. Заработная плата основного производственного персонала				19,49		9 744,00
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				5,98		2 991,41
V. Амортизация				945,64		472 821,98
VI. Текущий ремонт				257,9		128 951,45
VII. Общепроизводственные расходы				360,5		180 252,02
VIII. Внутризаводская перекачка				6,06		3 030,00
ИТОГО:				2369,36		1 184 682,10

Таблица 5.20 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов на стадии окисления сульфидов деасфальтизата (производительностью 150 000 т)

1 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Деасфальтизат	150 000	17 391,88	2 608,78	Оксидат	149 985	19 943,62	2 991,24
2. Потери безвозвратные (0,01 %)	15			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	149 985						
3. Эксплуатационные затраты			382,46				
Всего	149 985		2 991,24	Всего	149 985		2 991,24

Таблица 5.21 – Расчет эксплуатационных расходов нефтепродуктов на стадии окисления сульфидов деасфальтизата (производительностью 150 000 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Пероксид водорода в пересчете на 100 %	т	0,024	26 000	624,00	3 600	93 600,00
Ацетон	т	0,001	49 000	49,00	150	7 350,00
Итого:	кг			673,00		100 950,00
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0	11 593	0,00	0	0,00
пар	Гкал	0,152	1 617	245,78	22 800	5 603,88
электроэнергия	кВт*ч	14,3	3,8	54,34	2 145 000	116 559,30
вода техническая	м ³	15	2,5	37,50	2 250 000	84 375,00
воздух КИП и А	нм ³	0	0,9	0,00	0	0,00
инертный газ	нм ³	0	8 714	0,00	0	0,00
Итого:				197,08		206 538,18
III. Заработная плата основного производственного персонала						
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				7,37		1 105,20
V. Амортизация						
VI. Текущий ремонт						
VII. Общепроизводственные расходы				388,02		58 202,93
VIII. Внутризаводская перекачка						
ИТОГО:				2 549,74		382 461,56

Таблица 5.22 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке селективной очистки (производительностью 149 985 т)

1 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Оксидат	149 985	19 943,62	2 991,24	Рафинат ост. (59,22 %)	88 821	29132,44	2 587,57
2. Потери безвозвратные (0,01 %)	15			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	149 970			Экстракт (40,77 %)	61 149	9 400,00	574,80
3. Эксплуатационные затраты			171,13				
Всего:	149 970		3 162,37	Всего	149 970		3 162,37

Таблица 5.23 – Расчет эксплуатационных расходов по установке селективной очистки (производительностью 149 985 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
N-метилпирролидон	кг	0,3	205	61,50	44 995,5	9 224,08
Итого:	кг			61,50		9 224,08
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0,0356	11 593	412,71	5 339	61 895,03
пар	Гкал	0,09	1 617	145,53	13 499	21 827,88
электроэнергия	кВт*ч	25	3,8	95,00	3 749 625	14 248,58
вода техническая	м ³	8	2,5	20,00	1 199 880	2 999,70
вода химочищенная	т	0,0112	7,5	0,08	1 680	12,60
воздух КИП и А	нм ³	6	0,9	5,40	899 910	809,92
инертный газ	нм ³	0,0022	8 714	19,17	330	2 875,62
Итого:				697,90		104 669,32
III. Заработная плата основного производственного персонала				18,92		2 837,72
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				6,75		871,18
V. Амортизация				55,85		20 941,65
VI. Текущий ремонт				15,23		5 710,68
VII. Общепроизводственные расходы				85,61		25 965,83
VIII. Внутризаводская перекачка				6,06		908,91
ИТОГО:				610,98		171 129,37

Таблица 5.24 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке депарафинизации остаточного рафината (производительность по сырью 88 821 т)

1 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Рафинат ост.	88 821	29 132,44	2587,57	Компонент ост. (80 %)	71 057	35026,14	2 488,85
2. Потери безвозвратные (0,16 %)	142			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	88 679			Петролатум (19,84 %)	17 622	29 132,44	513,37
3. Эксплуатационные затраты			414,65				
Всего	88 679		3 002,22	Всего	88 679		3 002,22

Таблица 5.25 – Расчет эксплуатационных расходов по установке депарафинизации (производительность по сырью 88 821 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Реагенты со стороны	т					5 471,72
Реагенты собст. выработки и толуол						1 766,53
Итого:	кг			0		7 238,25
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0	11 593	0,00	0	0,00
пар	Гкал	1	1 617	1 617,00	88 821	143 623,56
электроэнергия	кВт*ч	190	3,8	722,00	16 876 012	64 128,85
вода техническая	м ³	30	2,5	75,00	2 664 634	6 661,59
вода химочищенная	т	0	7,5	0,00	0	0,00
воздух КИП и А	нм ³	0,0213	0,9	0,02	1 892	1,70
инертный газ	нм ³	0	8 714	0,00	0	0,00
Итого:				2 414,02		214 415,69
III. Заработная плата основного производственного персонала						
				46,57		4 136,40
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев						
				14,30		1 269,87
V. Амортизация						
				1 095,88		97 336,85
VI. Текущий ремонт						
				298,88		26 546,40
VII. Общепроизводственные расходы						
				711,20		63 169,82
VIII. Внутризаводская перекачка						
				6,06		538,26
ИТОГО:				4 668,40		414 651,54

Таблица 5.26 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке деасфальтизации гудрона (производительность по сырью 500 000 т)

2 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Гудрон	500 000	9 400,00	4 700,00	Деасфальтизат	150 000	17 391,88	2 608,78
2. Потери безвозвратные	1 500			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	498 500			Асфальт	348 500	9 400,00	3 275,90
3. Эксплуатационные затраты			1184,68				
Всего:	498 500		5 884,68	Всего	498 500		5 884,68

Таблица 5.27 – Расчет эксплуатационных расходов по установке деасфальтизации гудрона (производительностью по сырью 500 000 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Фр. пропановая собст. выработки	т	0,0037	5 799,88	21,46	1 850	10 729,78
Итого:	кг			21,46		10 729,78
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0,017	11 593	197,08	8 500	98 540,50
пар	Гкал	0,2591	1 617	418,96	129 550	209 482,35
электроэнергия	кВт*ч	24,2	3,8	91,96	12 100 000	45 980,00
вода техническая	м ³	13,8	2,5	34,50	6 900 000	17 250,00
воздух КИП и А	нм ³	4,1305	0,9	3,72	2 065 250	1 858,73
инертный газ	нм ³	0,0007	8 714	6,10	350	3 049,90
Итого:				752,32		376 161,48
III. Заработная плата основного производственного персонала				19,49		9 744,00
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				5,98		2 991,41
V. Амортизация				945,64		472 821,98
VI. Текущий ремонт				257,90		128 951,45
VII. Общепроизводственные расходы				360,50		180 252,02
VIII. Внутривоздушная перекачка				6,06		3 030,00
ИТОГО:				2 369,36		1 184 682,10

Таблица 5.28 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке селективной очистки (производительностью 150 000 т)

2 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Деасфальтизат	150 000	17 391,88	2 608,78	Рафинат ост. (55,5 %)	83 250	25 857,36	2 152,62
2. Потери безвозвратные (0,01 %)	15			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	149 985			Экстракт (44,49 %)	66 735	9 400,00	627,31
3. Эксплуатационные затраты			171,15				
Всего:	149 985		2 779,93	Всего	149 985		2 779,93

Таблица 5.29 – Расчет эксплуатационных расходов по установке селективной очистки (производительностью 150 000 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
N-метилпирролидон	кг	0,300	205	61,50	45 000	9 225,00
Итого:	кг			43,5		9 225,00
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0,0356	11 593	412,71	5 340	61 906,62
пар	Гкал	0,09	1 617	145,53	13 500	21 829,50
электроэнергия	кВт*ч	25	3,8	95,00	3 750 000	14 250,00
вода техническая	м ³	8	2,5	20,00	1 200 000	3 000,00
вода химочищенная	т	0,0112	7,5	0,08	1 680	12,60
воздух КИП и А	нм ³	6	0,9	5,40	900 000	810,00
инертный газ	нм ³	0,0022	8 714	19,17	330	2 875,62
Итого:				697,90		104 684,34
III. Заработная плата основного производственного персонала				18,92		2 838,00
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				5,81		871,27
V. Амортизация				139,63		20 943,75
VI. Текущий ремонт				38,08		5 711,25
VII. Общепроизводственные расходы				173,13		25 969,25
VIII. Внутризаводская перекачка				6,06		909,00
ИТОГО:				1141,01		171 151,86

Таблица 5.30 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по установке депарафинизации остаточного рафината (производительностью по сырью 83 250 т)

2 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Рафинат ост.	83 250	25 857,36	2 152,62	Компонент ост. (80 %)	66 600	31751,08	2114,62
2. Потери безвозвратные (0,18 %)	150			2. Побочная продукция			
Итого без потерь	83 100			Петролатум (19,82 %)	16 500	25 857,36	426,65
3. Эксплуатационные затраты			388,64				
Всего:	83 100		2 541,27	Всего	83 100		2541,27

Таблица 5.31 – Расчет эксплуатационных расходов по установке депарафинизации (производительностью по сырью 83 250 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Реагенты со стороны	т					5 128,51
Реагенты собст. выработки и толуол						1 655,73
Итого:	кг			0		6 784,24
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0	11 593	0	0	0,00
пар	Гкал	1	1 617	1 617,00	83 250	134 615,25
электроэнергия	кВт*ч	190	3,8	722,00	15 817 500	60 106,50
вода техническая	м ³	30	2,5	75,00	2 497 500	6 243,75
вода химочищенная	т	0	7,5	0,00	0	0,00
воздух КИП и А	нм ³	0,0213	0,9	0,02	1 773	1,60
инертный газ	нм ³	0	8 714	0,00	0	0,00
Итого:				2 414,02		200 967,10
III. Заработная плата основного производственного персонала				46,57		3 876,95
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				14,30		1 190,22
V. Амортизация				1 095,88		91 231,60
VI. Текущий ремонт				298,88		24 881,35
VII. Общепроизводственные расходы				711,20		59 207,66
VIII. Внутризаводская перекачка				6,06		504,50
ИТОГО:				4 668,39		388 643,63

Таблица 5.32 – Калькуляция себестоимости нефтепродуктов по гидроочистке масляных фракций (производительностью 66 600 т)

2 вариант

Наименование затрат	Количество, т	Цена, руб/т	Сумма, млн. руб	Наименование продукции	Количество, т	Себестоимость, руб/т	Сумма, млн. руб
1. Взято:				1. Основная продукция			
Компонент ост.	66 600	31 751,08	2 114,62	Г / оч. компонент (ост. 95,2 %)	63 403	38 501,17	2 441,09
Водород	333	18 165,00	6,05				
Итого	66 933	14 450,80	2 120,67	2. Побочная продукция			
				Газ отгон (сухой газ + сероводород)	533	9 400,00	5,01
2. Потери безвозвратные (1 %)	666			Нафта (35-170 °С) (1,20 %)	799	9400,00	7,51
Итого без потерь	66 267			Диз. топливо (170- 360 °С) (2,3 %)	1 532	9 400,00	14,40
3. Эксплуатационные затраты			347,34	Итого:	2 864		26,92
Всего:	66 267		2 468,01	Всего:	66 267		2 468,01

Таблица 5.33 – Расчет эксплуатационных расходов по установке гидроочистки масляных фракций (производительностью по сырью 66 600 т)

Наименование статей	Ед. изм.	На 1 т сырья			На весь объем	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
I. Вспомогательные материалы						
Катализатор алюмокобальтмолибденовый	кг	0,022	1 634,22	35,95	1465,2	2 394,46
Щелочь	кг	0,24	67	16,08	15984	1 070,93
Моноэтаноламин	кг	0,042	74	3,11	2797,2	206,99
Этиленгликоль	кг	0,003	96,7	0,29	199,8	19,32
Итого:				55,43		3 691,70
II. Энергетические затраты						
топливо	т	0,005	11 593	57,97	416	4 822,69
пар	Гкал	1,01	1 617	1 633,17	84 083	135 962,21
электроэнергия	кВт*ч	174,93	3,8	664,73	14 562 923	55 339,11
вода техническая	м³	15,37	2,5	38,43	1 279 553	3 198,88
Итого:				2 394,29		199 322,89
III. Заработная плата основного производственного персонала				40,38		2 702,67
IV. Единый социальный налог и отчисления на социальное страхование от несчастных случаев				12,40		829,72
V. Амортизация				1 106,82		74 082,95
VI. Текущий ремонт				199,96		13 383,90
VII. Общепроизводственные расходы				790,68		52 922,49
VIII. Внутривзаводская перекачка				6,03		403,60
ИТОГО:				5 189,37		347 339,92

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны технологии селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов с получением базовых масел с содержанием серы не более 0,03 % масс., нефтяных пластификаторов с содержанием ПАУ не более 2,9 % масс. и сернисто-ароматических экстрактов, с использованием которых разработан базовый проект технологии установки селективной очистки с предварительным окислением сырья.

2. В результате исследований впервые установлена эффективность и обобщены основные закономерности окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов: бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена и рапсовое масло, в присутствии которых глубина превращения сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата в сульфоксиды составила 74–98,0 % масс.

3. Впервые предложено окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритами натрия, кальция и гипохлоритными сточными водами с использованием в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей брома и хлора, предложено решение по рациональному использованию гипохлоритных сточных вод.

4. Разработана технология получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта путем депарафинизации масляных дистиллятов по совмещенной схеме в три ступени фильтрации с выводом фильтрата третьей ступени отдельным потоком и возвратом фильтрата второй ступени в сырье с последующей очисткой депарафинированного масла N-метилпирролидоном.

5. Предложена термодинамическая интерпретация растворимости парафинов, позволяющая определить температуру помутнения твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях; увеличить отбор и повысить качество целевого продукта; снизить балансовое количество

окисляемого масляного сырья за счет селективной очистки предварительно депарафинированного средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции.

6. Впервые установлено влияние окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата на критическую температуру растворения их в феноле, ацетоне, фурфуроле и N-метилпирролидоне. В присутствии сульфоксидов КТР масляных дистиллятов в феноле и ацетоне снижается на 3-5 °С, а в N-метилпирролидоне и фурфуроле повышается на 4-7 °С, уменьшается время раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 20-30 %, что позволяет проводить экстракцию оксидатов масляных дистиллятов при повышенном температурном градиенте экстракции 15 °С и повысить выход рафината на 6 % масс. по сравнению с рафинатом из неочищенного депарафинированного масла.

7. Установлено улучшение трибологических и антикоррозионных свойств смазок на основе окисленных масляных и осернённых масляных фракций, разработаны смазочные материалы с широкими технологическими возможностями на тяжело нагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, тяжело нагруженных узлах трения, заключающееся в селективном окислении сульфидов масляного сырья в сульфоксиды и сульфоны.

8. В соответствии с технико-экономическими расчётами процесс селективного окисления сераорганических соединений деасфальтизата с получением базовых масел обеспечивает увеличение выхода базового остаточного масла на 10,9 % масс. и снижение себестоимости более, чем на 22 %, и увеличение прибыли более чем на 20%.

9. Разработаны технологии получения базовых масел, нефтяных пластификаторов, сернисто-ароматических экстрактов и смазок. Организовано промышленное производство смазок для тяжело нагруженных редукторов и обработки металлов давлением.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.с. 1242504 СССР, МПК С09К 3/00, Е21В 37/06. Состав для удаления асфальто-смолистых и парафиновых отложений. / С.Ф. Люшин, М.Н. Галямов, Л.А. Морева, В.А. Рагулин (СССР). – № 3638564/23-26; заявл. 02.09.1983; опубл. 07.07.1986, Бюл. № 25.
2. А.с. 1407928 СССР, МПК С07С 147/00, С10G 21/22. Способ получения селективного растворителя сероорганических соединений. / А.В. Курочкин, А.П. Золотарев, Н.Г. Вахитова, С.И. Хорошева, Ю.Е. Никитин, М.Н. Стекольников, А.Х. Шарипов, Р.М. Масагутов, Ю.И. Муринов (СССР). – № 4105365/31-04, заявл. 02.06.1986; опубл. 07.07.1988, Бюл №25.
3. А.с. 206579 СССР, МПК С07С 317/00, С07С 315/02, С07В 33/00, С07В 45/04. Способ получения сульфоксидов. / Е.Н. Караулова, Г.Д. Гальперн, Т.А. Бардина, А.С. Харитонов (СССР). – № 1124965/23-4, заявл. 09.01.1967; опубл. 08.12.1967, Бюл №1.
4. А.с. 235021 СССР, МПК С07С 317/14, С07С 315/02, С07В 45/04. Способ получения сульфонов / В.Н. Кулаков, М.Ф. Бондаренко, С.М. Максимов, М.А. Гальперина, Н.А. Казбулатова (СССР). – № 1047880/23-24, заявл. 06.01.1966; опубл. 16.01.1969, Бюл №5.
5. А.с. 739069 СССР, МПК С07С 315/02. Способ получения сульфоксидов / А.В. Машкина, Г.В. Варнакова, Н.П. Кирик, Л.М. Загряцкая, З.А. Сулейманова, Р.М. Масагутов, А.Х. Шарипов (СССР). – № 2542574/23-04, заявл. 14.11.1977; опубл. 05.06.1980, Бюл №21.
6. Абрамов В.И. Опыт промышленного использования схемы подачи растворителя, обогащенного кетоном, на разбавление дистиллятного сырья при депарафинизации масел / В.И. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: 1979. – №3. – С. 21-23.

7. Абрамович С.С. Влияние ультразвука на процесс депарафинизации масел / С.С. Абрамович, Р.М. Ишмаева, Н.И. Черножуков // Химия и технология топлив и масел. – 1965. – №3. – С. 29-34.

8. Агаев С.Г. Выделение твердых парафинов из тяжёлых нефтяных фракций в электрическом поле. / С.Г. Агаев, А.А. Савченков // Нефть и газ. – Тюмень. Изд-во высших учебных заведений: 2022. – №3. – С. 83-93

9. Азнабаев Ш.Т. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти: справочное пособие. / Ш.Т. Азнабаев, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин; под ред. П.Л. Олькова – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 85 с.

10. Айвазов Б.В. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. / Б.В. Айвазов, Л.И. Рябова, Т.А. Шилах – Т.ІХ. – М., «Высшая школа». – 1972. – С.335-343.

11. Акопян А.В. Обессеривание светлых дистиллятов путём окисления и ректификации газового конденсата / Акопян А.В., Поликарпова П.Д., плотников Д.А., Есева Е.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. //Нефтехимия/ – М: 2019, – Т.59, – №6-2, – С. 781-787.

12. Акопян А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов: дис. канд. тех. наук: 02.00.13 / Акопян Аргам Виликович. – Москва. 2015. – С. 228.

13. Акопян А.И. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода (обзор). / А.И. Акопян, Е.А. Есева // Нефтехимия. – М: 2020 – Т.60. – №5. – С.586-599.

14. Александрова Э.А. Влияние поверхностно-активных веществ на температуры кристаллизации и застывания парафина в растворителях различной природы. / Э.А. Александрова, Б.Л. Александров, Ж.Т. Хадисова, Л.Ш. Махмудова // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 4 (632). – С. 33-38.

15. Аль-Азуки Ахмед Аднан Хайдер. Эффективные композиции модификатор-растворитель для процесса депарафинизации минеральных

масел.: автореф. дис. канд. техн. наук.: Аль-Азуки Ахмед Аднан Хайдер. – Минск, 2021.

16. Альтшулер А.Е. Производство смазочных масел / А.Е. Альтшулер и др. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 190 с.

17. Анисимов А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Анисимов, А.В. Тараканова // Российский химический журнал. – 2008. – т. LII. – № 4. – С.32-40

18. Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник, изд. 2-е перераб. и доп. / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова и др.; под ред. В.М. Школьников – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с., ил.

19. Антонов С.А. Изучение химического состава узких фракций масляного дистиллята смеси сернистых нефтей в процессе селективной очистки N-метилпирролидоном / С.А. Антонов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, Ю.В. Еремина, М.В. Бабинцева, И.И. Занозина // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: 2012. – №8. – С. 61-64.

20. Антонов С.А. Состав и свойства рафинатов селективной очистки сернистых нефтей. / С.А. Антонов, Т.Н. Сафонова, Н.Н. Томина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №3. – С. 3-7

21. Антонова Т.В. Превращения нефтяных компонентов при озонлизе: автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.13 / Антонова Татьяна Валерьевна – Томск: ИХН СО РАН, 1999. – 24 с.

22. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. / В.Л. Антоновский – М.: Химия, 1972. – 135 с.

23. Ануфриев Р.В. Влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства и состав нефтяных дисперсных систем: дисс. канд. хим. наук: 02.00.13 / Ануфриев Роман Викторович – Томск, 2017. – С. 160.

24. Аршинский М.И. Освоение и внедрение методов контроля качества моторных масел производства АО «АНХК» по эксплуатационным характеристикам. // Журнал Символ науки. – 2017. – №01-2/2017. – С.41-49.

25. Асылбаев Д.Ф. Обессеривание дизельной фракции под воздействием ультразвукового поля: дисс. канд. техн. наук: 05.17.08 / Асылбаев Дамир Фуатович – Москва, 2011. – С.138.

26. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. / С.А. Ахметов – Уфа – Издательство «Гилем» – 2002 – с. 672.

27. Багаутдинов Д.Т. Совершенствование производства смазочных масел и защитного воска с применением неполярных добавок: дис. канд. тех. наук / Багаутдинов Диас Туриянович – УГНТУ – 1987.

28. Бадыштова К.М. Альтернативное сырье для производства парафиново-церезиновых композиций / К.М. Бадыштова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – №3. – С. 13.

29. Балтенас Р.Б. Моторные масла / Р.Б. Балтенас, А.С. Сафонов, А.И. Ушаков. – Санкт-Петербург: Альфа-Лаб, – 2000. – 272 с.

30. Башкирцева Н.Ю. Нефтеперерабатывающий комплекс мира / Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – №6. – С.63-68.

31. Биккулов А.З. Влияние воды на свойство фенола как избирательного растворителя / А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1964. – №3. – С. 3-7.

32. Биккулов А.З. К вопросу о механизме действия избирательных растворителей при экстракции масляного сырья / А.З. Биккулов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1966. – №8. – С. 8-12.

33. Бобруйская Т.С. Детализованное исследование структурно-группового состава сульфидов средней фракции южно-узбекистанской нефти. / Т.С. Бобруйская, Л.Р. Барыкина, Е.С. Бродский, Е.Н. Караулова, Г.Д. Гальперн // В кн.: Тезисы докладов 12 научной сессии по химии и технологии

органических соединений серы и сернистых нефтей. – Уфа – 1971. – С. 332-333.

34. Бобруйская Т.С. Окисление сульфидов перекисью водорода в уксусном ангидриде и в уксусной кислоте. / Т.С. Бобруйская // Нефтехимия. – 1966. – Т.6. – №3. – С.480-484.

35. Большаков Г.Ф. Ингибиторы коррозии и механизм их действия. / Г.Ф. Большаков – М. – 1971.

36. Большаков Г.Ф. Исследование состава золы углеводородных топлив / Г.Ф. Большаков // Химия и технология топлив и масел. – 1964. – №10. – С. 48-52.

37. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти / Г.Ф. Большаков – Новосибирск, Наука. – 1986. – С. 68-69.

38. Бондаренко М.Ф. Выделение сераорганических соединений из нефтяных дистиллатов экстракцией парными растворителями. / М.Ф. Бондаренко, Н.К. Ляпина, А.С. Понькина // В кн.: Докл. нефтехимической секции. – Уфа – 1971. – вып.6. – С. 62.

39. Бочаров В.А. Применение нефтяных сульфоксидов в качестве вспенивателей при флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, Л.И. Багина, И.И. Ручкин, Ю.Е. Никитин, А.Р. Капина, А.Х. Шарипов // Изв. СО АН СССР сер. хим. наук. – 1973. – Вып.3. – № 7. – С. 93.

40. Бродский Е.С. Масс-спектрометрическое исследование некоторых органических сульфидов и тиофенов, выделенных из арланской нефти / Е.С. Бродский, В.С. Никитина, Н.К. Ляпина // Нефтехимия. – 1970. – т.10. – № 1. – С.120-123.

41. Будник В.А. Каталитическое окисление дистиллятных фракций с целью удаления сернистых соединений / В.А. Будник, Т.М. Гарифуллин, В.В. Зольников // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №12. – С. 36-40.

42. Варламова Е.О. Анализ процессов получения базовых масел / Е.О. Варламова, О.В. Анищенко // Молодой ученый. – 2018. – № 21 (207). – С. 24-26.

43. Варнакова Г.В. Парциальное окисление кислородом сульфидов и сульфоксидов, катализируемое хлоридом меди в растворе ацетона. / Г.В. Варнакова, Л.М. Загряцкая, З.А. Сулейманова, Р.М. Масагутов, А.Х. Шарипов, В.Н. Яковлева, Л.В. Власова, Н.П. Кирик, А.В. Машкина // В кн.: Каталитический синтез органических соединений серы. – Изд. ин-та катализа СО АН СССР – Новосибирск – 1979. – С.66-69.

44. Варшавер Е.М. Производство масел с применением избирательных растворителей и его технико-экономические показатели. / Е.М. Варшавер, Л.К. Вассерман, Ю.В. Думский – М., ЦНИИТЭнефтехим – 1972. – 79 с.

45. Варшавер Е.М. Увеличение производительности и углубление отбора масла из сырья на действующих установках депарафинизации / Е.М. Варшавер // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – №10. – С. 52-61.

46. Васильевых Н.Я. Резиновая промышленность России - от настоящего, через прошлое - к будущему / Н.Я. Васильевых, В.С. Гришин // Журнал Промышленное производство и использование эластомеров. – Москва. 2015. – №1 – С. 3-8

47. Верховых А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы. / А.А. Верховых, А.К. Вахитова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета – 2016. – Т.19. – №8. – С. 37-42.

48. Виробянец Р.А. Сульфоны из дизельного топлива. / Р.А. Виробянец, В.К. Гоник, Л.Ф. Афанасьева, Р.Д. Шагидуллин, Н.В. Тептина, В.П. Тутубалина // В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. – Изд. Высшая школа, М. – 1968. – т.8. – С. 401-405.

49. Власов Ю.А. Требования, предъявляемые к автомобильным маслам. / Ю.А. Власов, В.Р. Фукс, К.Н. Чечулин // Журнал Проблемы современной науки и образования. – 2016. – С.23-27.

50. Гайле А.А. Перспективные методы разделения и очистки нефтепродуктов с использованием селективных растворителей (обзор). / А.А. Гайле, В.Н. Клементьев // Известия Санкт-Петербургского государственного технического университета. – 2018. – №46. – С.39-45.

51. Гайле А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. Учебное пособие. Изд. 2-е, испр. и доп. / А.А. Гайле – СПб.: Химиздат, 2018. – С. 432.

52. Гайнуллина Л.Р. Влияние индивидуальных сульфидов на стабильность против окисления трансформаторного масла и его электрические показатели. / Л.Р. Гайнуллина // Журнал Проблемы региональной энергетики. – 2021. – №4. (52). – С.23-30.

53. Гайнуллина Л.Р. Сераорганические соединения масляной фракции арланской нефти. / Л.Р. Гайнуллина, В.П. Тутубалина, Х.Э. Харлампи. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №10. – С. 67-69.

54. Гайнуллина Л.Р. Структурно-групповой состав сероорганических соединений Бавлинской нефти. Исследование структурно-группового состава нефтяных сераорганических соединений методами масс-спектрометрии и молекулярной спектроскопии / Л.Р. Гайнуллина, В.П. Тутубалина // Вестник Московского университета. – Серия 2. – Химия. – 2020. – Т.61. – №5. – С. 383-387.

55. Гальперн Г.Д. Исследование адсорбции сульфоксидов из разбавленных растворов. / Г.Д. Гальперн, Т.С. Бобруйская, Е.С. Бродский // В кн.: Труды института нефти. – Изд. АН СССР, М., – 1959. – С.51-57.

56. Гимаев Р.Н. Акустическая технология в нефтехимической промышленности. / Р.Н. Гимаев – Издательство «Дом печати», – Казань, 2001. – 152 с.

57. Голубев О.В. Адсорбционно-каталитические системы для удаления серы, мышьяка и хлора из нефтяных фракций: дисс. канд. хим. наук: 02.00.13 / Голубев Олег Владимирович – Москва, 2021. – С.119.

58. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения. / И.А. Голубева // НефтеГазоХимия. – 2016. – С.22-27.

59. Гольдберг Д.О. Контроль производства масел и парафинов. / Д.О. Гольдберг – М.: Химия – 1964. – 246 с.

60. Гольдберг Д.О. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. / Д.О. Гольдберг, С.Э. Крейн – М., Химия – 1972. – 232 с.

61. Гончаров А.В. Влияние химического состава высокосернистых нефтяных остатков и условий крекинга на превращения их компонентов: дисс. канд. наук / Гончаров Алексей Викторович – Томск, 2023. – С.130.

62. ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. – Введ. 1977-07-01 – М.: Стандартиформ, 1976 – С. 3-4.

63. ГОСТ 1431-85. Нефтепродукты и присадки. Метод определения серы сплавлением в тигле. – Введ. 1987-01-01 – М.: Стандартиформ, 1985.

64. ГОСТ Р 55394-2013. Масла смазочные базовые неиспользованные и нефтяные фракции, не содержащие асфальтенов. Определение полициклических ароматических соединений методом экстракции диметилсульфоксидом и измерением показателя преломления. – Введ. 2014-01-01 – М.: Стандартиформ, 2013.

65. Государственные стандарты СССР. Нефтепродукты. Методы испытаний. Ч.1 – М.: Изд-во стандартов, 1977.

66. Градов О.М. Изучение воздействия ультразвука на вязкостно-температурные свойства нефтей различного компонентного состава. / О.М. Градов, М.С. Муллакаев, Г.И. Волкова // Теоретические основы химической технологии. – 2015. – Том 3. – № 3. – С. 23-28.

67. Грушова Е.И. Совершенствование технологии получения базовых масел и парафинов получения масел и парафинов. / Е.И. Грушова, О.В. Карпенко, О.В. Лобкович // Труды БГТУ. – Серия 2. – 2015. – №4. – С.126-129.

68. Грязнов Б.В. Влияние условий разбавления и охлаждения на фильтрацию рафинатов масляных фракций / Б.В. Грязнов, Е.В. Вознесенская, Н.Г. Орлова // Химия и технология топлив и масел. – 1965. – №6. – С. 29-34.

69. Гуреев А.А. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. / А.А. Гуреев, Е.П. Серегин, В.С. Азеев – М.: Химия – 1984. – 48 с.

70. Гурьянова Е.И. Химия сераорганических соединений содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т.4. / Е.И. Гурьянова, В.И. Васильева – М.: Химия. Гостоптехиздат. – 1961. – С. 24-34.

71. Дарст Т. Общая органическая химия. / Т. Дарст – пер. с английского под ред. Д. Бартона, В.Д. Оллиса – М.: Химия, – 1983. – 253 с.

72. Дебабов В.Г. Микробная десульфуризация моторного топлива / В.Г. Дебабов // Биотехнология. – 2009. – № 6. – С. 8-15

73. Долгоносов А.М. Описание донорно-акцепторной связи с помощью теории обобщенных зарядов. / А.М. Долгоносов // М.: Журнал неорганической химии – 2019. – Т. 64. – №4. – С.389-396.

74. Егуткин Н.Л. Окисленные нефтяные дистилляты как экстракт фенола из водных растворов / Н.Л. Егуткин, И.П. Малая, А.Х. Шарипов, Ю.Е. Никитин // Нефтехимия. – 1984. – Т.24. – № 1. – С. 134.

75. Елашева О.М. Экологические аспекты реализации отходов нефтедобычи с целью расширения ресурсов нефтяного сырья. / О.М. Елашева, Л.Н. Смирнова // Национальная ассоциация ученых. – 2015. – №7.

76. Емекеев А.А. Окисление сульфидов нефти до сульфоксидов в присутствии полярных растворителей: дис. канд. техн. наук. / А.А. Емекеев – Казань – 1986. – 142 с.

77. Жердева Л.Г. Химический состав и эксплуатационные свойства масел. / Л.Г. Жердева, Б.Б. Кроль – М.: Гостоптехиздат – 1957.

78. Жолнеркевич В.И. Совершенствование экстракционной технологии производства минеральных масел. / В.И. Жолнеркевич, Е.И. Грушова, А.А. Аль-Разуки, Ю.А. Горащук // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 9. – С. 1118-1124.

79. Жуков Н.Д. Испытание фильтровальных тканей для процессов депарафинизации масел и обезмасливания парафина / Н.Д. Жуков, Б.З. Вотлохин, А.Н. Переверзев, Р.А. Мартиросов, А.Н. Леонидов // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: 1981. – №2. – С. 17-19.

80. Загидуллин С.Х. Исследование метастабильных состояний рафината фенольной очистки остаточных масел в системе с селективными растворителями метилэтилкетон-толуол с целью оптимизации процесса депарафинизации / С.Х. Загидуллин, В.В. Пережогин, К. Грамлих // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – №10. – С.39-42.

81. Заглядова С.В. Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов / С.В. Заглядова, С.А. Антонов, И.А. Маслов, М.В. Китова, К.Б. Рудяк, Т.Д. Лейметер // М.: Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 726-736.

82. Загряцкая Л.М. Окисление сульфидов нефти в пенно-эмульсионном режиме / Л.М. Загряцкая, Р.М. Масагутов, А.Х. Шарипов, М.Ф. Бондаренко, Т.П. Бурмистрова, Р.Ш. Латыпов, А.А. Хитрик, З.А. Киреева // Нефтехимия. – 1974. – т. 14, – № 5. – С.765-769.

83. Зарифьянова М.З. Получение нефтяных сульфонов из средне-дистиллятных фракций Ашальчинской сверхвязкой нефти / М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, Х.Э. Харлампыди, З.З. Хайруллина // Казань. Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №11. – С.59-64.

84. Зарифьянова М.З. Термическая стойкость нефтяных сульфонов. / М.З. Зарифьянова, Г.Г. Исламова, З.З. Хайруллина, Х.Э. Харлампыди //

Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2022. – Т. 95. – № 8. – С. 1036-1044.

85. Зарифьянова М.З. Экстракция сульфоксидов из оксидатов дизельных фракций изопропиловым спиртом. / М.З. Зарифьянова, С.Д. Вафина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – С. 83-87.

86. Знойко С.А. Методы анализа продуктов органического синтеза: Учеб. пособие / С.А. Знойко, Т.В. Тихомирова – Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. – 2018. – С.151

87. Золотарев П.А. Очистка и депарафинизация масел. / П.А. Золотарев, П.Л. Ольков – Уфа – 1972. – 144 с.

88. Золотарев П.А. Очистка минеральных масел: учебное пособие. / П.А. Золотарев – Уфа: Уфимский нефтяной институт – 1980. – С.82.

89. Зубер В.И. Деасфальтизация и обессеривание нефти регенерируемым комплексом. / В.И. Зубер, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2017. – № 10. – С. 26-29.

90. Зубер В.И. Технология получения экологически чистого нефтяного пластификатора из газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга. / В.И. Зубер, И.Р. Нигматуллин // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» – Печатная Москва – 2021. – № 8 – С. 17-20.

91. Исламгулова Н.З. Универсальный индикатор для определения качества и оригинальности моторных масел Москва. / Н.З. Исламгулова, В.Р. Нигматуллин, И.М. Файзрахманова // Сборник: Современная наука: теоретический и практический взгляд. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. – 2020. – с. 56-60.

92. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. / Л.П. Казакова, С.Э. Крейн – М.: Химия – 1978. – 320 с.

93. Каличевский В.А. Современные методы производства масел. / В.А. Каличевский – М.: Гостоптехиздат – 1947.

94. Кальсина М.П. Опыт работы установки глубокой депарафинизации с применением в составе растворителя метилэтилкетона / М.П. Кальсина и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: 1976. – №7. – С. 61-62. п

95. Камьянов В.Ф. Озонолиз нефтяного сырья. / В.Ф. Камьянов, В.Ф. Лебедев, П.П. Сивиратов – Томск: МГП «Раско» – 1997. – 258 с.

96. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть 3. Производство нефтяных смазочных материалов / В.М. Капустин, Б.П. Тонконогов, И.Г. Фукс – «Химия». – 2014. – 324 с.

97. Каракашев Г.Г. Влияние перепада давления на фильтрацию парафинсодержащих суспензий. / Г.Г. Каракашев, А.Н. Переверзев // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: 1978. – №2. – С. 43-44.

98. Каракуц В.Н. Опыт работы установки селективной очистки масел на малотоксичном растворителе N метилпирролидон. / В.Н. Каракуц, Р.Г. Нигматуллин // Современное состояние производства и применение смазочных материалов. – Фергана – 1994.

99. Караулова Е.Н. Методы получения сульфоксидов из средних фракций сернистых нефтей (групповое выделение сульфидов в виде сульфоксидов). / Е.Н. Караулова, Т.А. Бардина, Г.Д. Гальперн – В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. – Изд. Наука, М. – 1969. – С. 95-106.

100. Караулова Е.Н., Гальперн Г.Д., Бардина Т.А. Новый способ получения и выделения сульфоксидов (перхлоратно-эмульсионное окисление сульфидов). / Е.Н. Караулова, Г.Д. Гальперн, Т.А. Бардина – Докл. АН СССР – 1967. – т. 173. – № I. – С.104 106.

101. Каргин В.Р. Теория обработки металлов давлением: Учебное пособие / В.Р. Каргин, Б.В. Каргин – Самара: Издательство Самарского университета. – 2019. – С. 112.

102. Карибов Т.Т. Современные гидрокаталитические процессы в производстве масел. / Т.Т. Карибов, Н.В. Азаренков // Вестник магистратуры. – 2020. – №5-5 (104). – С.21-24.

103. Катасонова О.Н. Экстракционное выделение соединений серы из сырых нефтей в поточном режиме. / О.Н. Катасонова, Е.Ю. Савонина, Т.А. Марютина // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т.75. – №2. – С. 109-115.

104. Квятковская Т.А. Влияние вязкости нефтяной основы на технологические свойства масляных СОЖ. / Т.А. Квятковская и др. // Сб. Повышение качества смазочных материалов и эффективности их применения. – М. 1997. – С. 105-108.

105. Кичкин Г.И. Метод удаления сернистых соединений из фракций ароматических углеводородов / Г.И. Кичкин, А.С. Великовский // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – № 5. – С.59.

106. Классен И.А. Эволюция и роль процесса депарафинизации в нефтепереработке. / И.А. Классен, К.М. Абдильдина, Ж.Е. Закиров // Тюмень: Нефть и газ. – 2022. – №6(132). – С.85-90.

107. Коваленко Е.Ю. Ароматические углеводороды и Гетероорганические соединения масляных компонентов тяжёлой нефти / Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ Тюмень – 2014. – №1. – С. 84-90.

108. Козлов Л.М. Исследование процесса экстракции сульфонов 2-нитро-пропанолом-1 / Л.М. Козлов, И.Н. Дияров, В.Г. Козин, Н.А. Лутфуллина, Н.И. Диярова // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 1. – С. 16-18.

109. Колесник И.О. Процесс селективной очистки масляного сырья N метипирролидоном / И.О. Колесник // Мир нефтепродуктов. – 2003. – № 2. – С. 4.

110. Косырева М.А. Основные технологии переработки нефтегазового сырья. Учебное пособие. / М.А. Косырева, С.Г. Стахеев, Н.А. Третькова – Екатеринбург. Издательство Уральского университета. – 2022. – С.108.

111. Красногорская Н.Н. Экстракция средних нефтяных фракций. / Н.Н. Красногорская, А.Р. Габдикеева, А.Э. Грушевенко, Р.Н. Хлесткин – М.: Химия – 1982. – 72 с.

112. Криони Н.К. Смазочные материалы в машинах и при лезвийной обработке. / Н.К. Криони, М.Ш. Мигранов – М.: ООО «Издательство инновационное машиностроение» – 2018. – 203 с.

113. Круглов С.С. Совершенствование кристаллизатора дискового типа для процессов производства нефтяных масел: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.02.13 / Круглов Сергей Сергеевич – Уфа. УГНТУ. – 2016. – С.23

114. Лариков В.И. Применение избирательных растворителей в процессах депарафинизации и обезмасливания. / В.И. Лариков, Ю.Н. Рощин, А.Н. Переверзев, С.П. Соколова // Переработка нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим – 1977. – 40 с.

115. Латыпова Ф.М. Выделение сульфидных концентратов из природного нефтяного сырья. / Ф.М. Латыпова // Булатовские чтения. Сборник статей. – 2018. – С.151-154.

116. Лацина Д.Р. Повышение свойств пластичных смазочных материалов применением углекаркаса. / Д.Р. Лацина, В.Р. Нигматуллин, И.М. Файзрахманова // Сборник: Современная наука: теоретический и практический взгляд. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. – Москва. – 2020. – С. 61-64.

117. Липантьев Р.Е. Адсорбция сульфидов из масляной фракции Арланской нефти. / Р.Е. Липантьев, В.П. Тутубалина, Х.Э. Харлампида // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 11. – С. 45-47.

118. Литвинова Т.П. Пластификаторы для резинового производства: Тем. обзор. / Т.П. Литвинова – М.: ЦНИИТЭнефтехим – 1981.

119. Лужнов Ю.М. Смазка и смазочные материалы. Учебно-методическое пособие. / Ю.М. Лужнов, Ю.Н. Калачёв, В.Д. Александров – Москва. МАДИ. – 2019. – С.40.

120. Лукьяница В.Г. Окислительные потенциалы органических соединений / В.Г. Лукьяница, Г.Д. Гальперн // Известия АН СССР, отд. хим. наук. – 1956. – №1. – С. 130.

121. Лутфуллина Н.А. Исследование процесса экстракции сульфонов безводным этиленхлоргидрином. / Н.А. Лутфуллина, И.Н. Дияров, В.Г. Козин, Л.М. Козлов, Э.М. Тимеркаева // Изв. высших учебных заведений. Хим. и химическая технология – 1979. – т.22. – вып.2. – С.215-218.

122. Люлинская Я.Л. Сераорганические органических соединения нефти и методы их очистки. / Я.Л. Люлинская, Н.С. Гагарин // Мировая наука – М.: 2020. – № 11 (4). – С. 418-420.

123. Ляпина Н.К. Исследование сераорганических соединений нефтяных дистиллятов: дис. док. хим. наук. / Ляпина Нафиса Кабировна – Уфа – 1982. – 307 с.

124. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. / Н.К. Ляпина – М.: Наука – 1984.

125. Мазитова Ф.Н. Исследование сернистых соединений арланского дизельного топлива. / Ф.Н. Мазитова, В.К. Гоник, Н.А. Игламова, Е.Е. Сидорова // Нефтепереработка и нефтехимия. Межвуз. Сб.: Казань – 1975. – Вып. 3 – С.52-53.

126. Мазитова Ф.Н. Исследование сернистых соединений ромашкинского дизельного топлива. / Ф.Н. Мазитова, В.К. Гоник, Н.А. Игламова, Е.Е. Сидорова // В кн.: Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии. – ИОФХ ШАН СССР – Казань – 1972. – С. 135-138.

127. Мазитова Ф.Н. Нефтяные сульфоны из сернистых соединений дизельных фракций арланской и ромашкинской нефти / Ф.Н. Мазитова, Н.А. Игламова, Р.П. Кондратьева // Нефтехимия. – 1976. – т. 16. – № 4. – С.630-634.
128. Манг Т. Справочник «Смазочные материалы. Производство, применение» / Т. Манг, У. Дрезель. – ЦОП Профессия. – 2010. – С. 292.
129. Марушкин Б.К. Основы статики диффузионных процессов фракционирования. / Б.К. Марушкин – Уфа: Издательство Уфимского нефтяного института. – 1981. – 82 с.
130. Марушкина В.А. Исследования по совершенствованию технологии очистки минеральных масел: автореф. дис. канд. техн. наук. / В.А. Марушкина – Уфа – 1980. – 24 с.
131. Мигранов А.М. Диагностирование узлов трения по анализу состояния смазочных материалов. / А.М. Мигранов, В.Р. Нигматуллин // Журнал «Сборка в машиностроении». – Москва – №4 – с.176-180.
132. Минаков Д.А. Детальный углеводородный анализ нефтепродуктов методом хромато-масс-спектрометрии. / Д.А. Минаков, Л.А. Карцова, А.М. Захарова, И.Л. Гринштейн, О.В. Минакова // Москва. Журнал аналитической химии. – 2021. – Т.76. – №7. – С. 623-633.
133. Михайлов В.А. Место сульфоксидов и сульфидов в ряду нейтральных экстрагентов и возможные области их применения / В.А. Михайлов, В.Г. Торгов, А.В. Николаев // Изв. СО АН СССР. – 1973. – № 7. – С.3.
134. Мищенко А.Ф. Эффективность сочетания процессов селективной и гидрогенизационной очистки дистиллятного и остаточного сырья из смеси сернистых нефтей / А.Ф. Мищенко, К.М. Бадыштова, А.А. Чесноков и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1981.– №8. – С. 16-20.

135. Мудаева Л.Р. Процесс низкотемпературной депарафинизации с применением кетон-ароматических растворителей. / Л.Р. Мудаева, Т.Э. Абаев, Д.Н. Агаев // Вестник магистратуры. – 2018. – №12-5(87). – С. 4-9.

136. Мустафин Х.В. Технология производства нефтяных сульфоксидов: дис. канд. техн. наук: 05.17.04. / Мустафин Харис Вагизович – Казань. – 2000. – С. 134.

137. Мухаметзянов И.З. Исторические этапы и перспективы развития теоретических основ производства присадок к моторным маслам: дис. канд. наук / Мухаметзянов Искандер Зинурович – Уфа. – 2021. – С.144.

138. Мухаметова Р.Р. Влияние окисления масляных дистиллятов на качество рафинатов селективной очистки N-метилпирролидоном / Р.Р. Мухаметова, В.Р. Нигматуллин // Нефтегазовое дело. – 2006. – Т.5. – №2. – С.39-42.

139. Мухаметова Р.Р. Использование ацетона в процессах селективной очистки масляных дистиллятов. / Р.Р. Мухаметова, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Интенсификации нефтехимических процессов. Материалы конференции VII международной конференции. – Нижнекамск: Изд. Российское хим. общества им. Д.И. Менделеева – 2005. – С. 180.

140. Мухаметова Р.Р. Разработка технологии получения малосернистых базовых масел окислительной десульфуризацией и селективной очисткой: дис. канд. тех. наук.: 05.17.07. / Мухаметова Регина Рафаиловна – Уфа – 2006. – 115 с.

141. Мухаметова Р.Р. Селективная очистка окисленных масляных фракций из сернистых и высокосернистых нефтей / Р.Р. Мухаметова, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Актуальные проблемы нефтехимии. Материалы II Российской научно-технической конференции – Уфа: Реактив. – 2005. – С. 189.

142. Мухленов И.П. Динамика взвешенного слоя жидкости в газе. / И.П. Мухленов // ЖПХ – 1957. – т.30. – № 12. – С.1751.

143. Нигматуллин В.Р. Влияние окисления масляных дистиллятов на качество рафинатов селективной очистки N-метилпирролидоном. / В.Р. Нигматуллин // Нефтегазовое дело – 2006. – Т.5 – №2. – С.39-42.

144. Нигматуллин В.Р. Высокий потенциал классических процессов получения масел – селективная очистка и депарафинизация. / В.Р. Нигматуллин // Мир нефтепродуктов. – 2005. – №2. – С. 16-17.

145. Нигматуллин В.Р. Двухстадийная очистка масляных фракций от сульфидов / В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, А.Х. Шарипов // Нефтехимия. – 2007. – т. 47. – № 2. – С. 143-146.

146. Нигматуллин В.Р. Диагностика двигателя внутреннего сгорания по анализу моторного масла. / В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин – Уфа: Издательство ГУП РБ Уфимский полиграфкомбинат – 2011. – 296 с.

147. Нигматуллин В.Р. Институт нефтехимпереработки в области производства масел – рациональная переработка сернистых и высокосернистых нефтей с получением высококачественных базовых масел, парафинов, нефтяных пластификаторов, масляных теплоносителей, концентратов сераорганических соединений. / В.Р. Нигматуллин // Нефтегаз – 2005. – 85 с.

148. Нигматуллин В.Р. Комплексная переработка маловязкого масляного дистиллята. / В.Р. Нигматуллин, П.Л. Ольков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – №3 – с.32-33

149. Нигматуллин В.Р. Контроль качества и диагностика в отраслях промышленности и транспорта. / В.Р. Нигматуллин, В.Ю Шолом – Уфа. ООО «Издательство «Белая река» – 2018. – 449 с.

150. Нигматуллин В.Р. Окисленный вакуумный газойль как базовая основа смазки для холодной обработки металлов / В.Р. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – №3. – С. 39-40.

151. Нигматуллин В.Р. Окислительная десульфуризация в производстве базовых масел. / В.Р. Нигматуллин – Уфа: ГУП ИНХП РБ – 2010. – 56 с.

152. Нигматуллин В.Р. Окислительное обессеривание масляных дистиллятов / В.Р. Нигматуллин, Р.Р. Мухаметова, И.Р. Нигматуллин. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С.10-11.

153. Нигматуллин В.Р. Очистка масляных фракций от сульфидов. / В.Р. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №2. – С. 14-19

154. Нигматуллин В.Р. Повышение высокотемпературных свойств смазок. / В.Р. Нигматуллин – Уфа: УГНТУ, Сборник трудов по материалам Международной научно-практической конференции – Том 2. – 2013. – С. 171-173.

155. Нигматуллин В.Р. Повышение экономической эффективности применения смазочных материалов в тяжелонагруженном редукторе тепловоза. / В.Р. Нигматуллин // Всероссийская научно-практическая конференция. «Социальное предпринимательство и корпоративная социальная ответственность в современных условиях». Теория и практика. – Уфа – 2015 г. – с.144-149.

156. Нигматуллин В.Р. Получение дизельного топлива с низким содержанием серы. / В.Р. Нигматуллин, А.Х. Шарипов // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2012 – № 3. – с. 14-17.

157. Нигматуллин В.Р. Предварительная очистка утяжелённой вакуумной дизельной фракции реагентом на основе хлористого алюминия перед её гидроочисткой / В.Р. Нигматуллин, А.Ф. Ахметов, Р.Ф. Галиев // Международная научно-практическая конференция "Булатовские чтения" 31 марта 2017 – Краснодар. – С. 123-126.

158. Нигматуллин В.Р. Рациональная переработка масляных дистиллятов с получением современных базовых масел и нефтяных

пластификаторов. / В.Р. Нигматуллин // Первый Международный форум «Большая химия» – Уфа – 26-28 мая 2011 г.

159. Нигматуллин В.Р. Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением. / В.Р. Нигматуллин, С.Н. Козлов // XX Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием. – Самара: Самарский государственный технический университет. – 2023. – С.152-156.

160. Нигматуллин В.Р. Совершенствование процессов производства парафинов и церезинов и разработка математической модели растворимости твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях: дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / Нигматуллин Виль Ришатович – УГНТУ – 2000. – С. 142.

161. Нигматуллин В.Р. Технология получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины / В.Р. Нигматуллин // Вестник академии наук республики Башкортостан – Уфа – Том 17 – №1 – с.14-19.

162. Нигматуллин В.Р. Улучшение гидрофобных свойств пленкообразующей композиции / В.Р. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2011. – № 8. – С. 35-36.

163. Нигматуллин В.Р. Цифровая система мониторинга техники по анализу качества смазочных материалов. / В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Журнал «Мир нефтепродуктов». – Москва – 2021. – №4 – с.54-59.

164. Нигматуллин Р.Г. Обезмасливание гачей с использованием ионообразного модификатора – сульфата железа. / Р.Г. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – №2. – С. 34-35.

165. Нигматуллин Р.Г. Повышение экономической эффективности применения смазочных материалов в нагруженном узле тепловоза / Р.Г.

Нигматуллин // Сборник статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции. – Издательство «Аэтерна» – 2015 – С. 144-149.

166. Нигматуллин Р.Г. Селективная очистка масляного сырья. / Р.Г. Нигматуллин, П.А. Золотарев, Н.Р. Сайфуллин, Г.Г. Теляшев, А.С. Меджибовский // М.: Нефть и газ. – 1998. – С. 133-144.

167. Нигматуллин Р.Г. Совершенствование технологий производства масел, парафинов и расширение ассортимента нефтепродуктов. / Р.Г. Нигматуллин – УГНТУ – 1999.

168. Никитин В.И. Механика жидкостей и газов. Учебное пособие. / В.И. Никитин – Самара. Самарский гос.техн. ун.-т. – 2017. – С.63.

169. Нугуманов Р.М. Исследование сероорганических соединений углеводородной фракции более 200 °С Илишевской нефти. / Р.М. Нугуманов, М.Ф. Абдуллин, В.К. Мавродиев, Л.А. Баева, М.А. Парфенова, Н.К. Ляпина // В сборнике: НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2016. Материалы международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 147-148.

170. Нуманов И.У. Исследование гетероатомных компонентов нефтей таджикской депрессии и некоторых их синтетических аналогов. / И.У. Нуманов – Ташкент – 1971. – 431 с.

171. Ольков П.Л. Комплексная переработка маловязкого рафината. / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, Т.В. Белова // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – №5. – с. 11-13.

172. Ольков П.Л. Повышение эффективности селективной очистки масляных дистиллятов фурфуролом. / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев // Башкирский химический журнал. – Уфа. – 2007. – Том 14. – №4. – С. 51-53.

173. Осьмушников В.А. Разработка технологии получения неканцерогенных масел-пластификаторов и исследование их влияния на свойства шинных резин: дис. канд. тех. наук: 05.17.07 / Осьмушников Владимир Александрович – 2019. – С.109.

174. Парфенова М.А. Исследование структурно-группового состава нефтяных сераорганических соединений методами масс-спектрометрии и молекулярной спектроскопии / М.А. Парфенова, Е.С. Бродский, К.И. Зими́на, Н.К. Ляпина, В.С. Никитина, Г.Г. Кокабеков, А.А. Симеонов, Е.М. Каламашвили // Нефтехимия. – 1975. – т.15. – №6. – С. 902-908.

175. Пат. 2036223 Российская Федерация, МПК С10М 169/04, С10М 101/02, С10М 135/02, С10М 135/18, С10М 159/04, С10М 143/06, С10N 30/06. Битумная смазка для тяжело нагруженных узлов трения / Капустин А.М., Чернышев В.П., Тарасюк Ю.Г., Фукс И.Г., Шибряев С.Б., Нестеров А.В., Караченкова В.А., Перекрестов В.В., Елисеев Л.С., Кайдала Е.В., Школьников Е.Н. – № 93055141/04. заявл. 15.12.1993; опубл. 27.05.1995.

176. Пат. 2098456 Российская Федерация. МПК С10G 73/06. Способ получения масел и парафинов. Яковлев С.П., Радченко Е.Д. – № 95119872/04; заявл. 24.11.1995; опубл. 10.12.1997.

177. Пат. 2136727 Российская Федерация, МПК С10М 169/04, С10М 105/72, С10М 135/04, С10М 105/38, С10М 129/74, С10М 101/02, С10N 40/24. Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением / Кириченко Г.Н., Калимуллин М.М., Нигматуллин Р.Г., Горелов Ю.С., Азнабаев Ш.Т., Нигматуллин В.Р. – № 98111789/04; заявл. 15.06.1998; опубл. 10.09.1999.

178. Пат. 2140968 Российская Федерация, МПК С10G 73/06. Способ кристаллизации высокоплавких углеводородов / Нигматуллин Р.Г., Сайфуллин Н.Р., Золотарёв П.А., Калимуллин М.М., Нигматуллин В.Р., заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод» – № 96121607/04; заявл. 04.11.1996; опубл. 10.11.1999.

179. Пат. 2147031 Российская Федерация, МПК С10М 169/04, С10М 101/02, С10М 129/10, С10М 137/10, С10М 143/06, С10М 143/12, С10М 155/02, С10N 40/08. Гидравлическое масло. / Лопатин И.Ф., Хмельник А.Ю.,

Ахметзянов Г.Г., Ахметов Л.И., Матвеева В.В., Нигматуллин В.Р., Биктимиров Ф.С., Гайсин И.Х., Мингараев С.С. – № 98122373/04; заявл. 02.12.1998; опубл. 27.03.2000; Бюл. № 9.

180. Пат. 2148617 Российская Федерация, МПК С10М 135/04, С10N 30/06, С10N 30/08. Способ получения серасодержащих присадок / Кириченко Г.Н., Калимуллин М.М., Нигматуллин Р.Г., Горелов Ю.С., Азнабаев Ш.Т., Кириченко В.Ю., Нигматуллин В.Р., Мавлютов Р.Ф. – № 98111791/04; заявл. 15.06.1998; опубл. 10.05.2000; Бюл. №13.

181. Пат. 2198201 Российская Федерация, МПК С10G 53/06. Способ получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта / Золотарев П.А., Калимуллин М.М., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин Р.Г., Сайфуллин Н.Р., заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод» – № 97111077/04; заявл. 10.06.1999; опубл. 10.02.2003; Бюл. № 4.

182. Пат. 2214443 Российская Федерация, МПК С10G 73/12. Способ депарафинизации парафинистых нефтяных фракций. / Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Ольков П.Л. – № 2002103212/04, заявл. 08.02.2002; опубл. 20.10.2003; Бюл. №29.

183. Пат. 2221779 Российская Федерация, МПК С07С 315/02. Способ получения смеси сульфоксидов. / Нигматуллин В.Р., Шарипов А.Х., Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р. – № 2002104554/04, заявл. 20.02.2002; опубл. 20.01.2004; Бюл. №2.

184. Пат. 2243986 Российская Федерация, МПК С10G 53/04, С10G 53/14. Способ очистки масляных фракций / Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р. – № 2003129482/04, заявл. 02.10.2003; опубл. 10.01.2005; Бюл. №1.

185. Пат. 2287553 Российская Федерация, МПК С10G 53/04, С10М 129/10, С10М 133/44, С10N 40/14. Способ получения электроизоляционного масла. / Нигматуллин В.Р., Теляшев Э.Г., Ионов В.И., Яушев Г.Х.,

Багаутдинов Д.Т., Вагапов В.Р., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.Р., Школьников В.М., Довгополый Е.Е., Борщевский С.Б., заявитель и патентообладатель ГУП «Институт Нефтехимпереработки» – № 2005113413/04, заявл. 03.05.2005; опубл. 20.11.2006; Бюл. № 32.

186. Пат. 2291859 Российская Федерация, МПК C07C 315/02, C10G 27/12, B01J 23/28. Способ окисления сульфидов нефти / Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А., Шарипов А.Х., Нигматуллин И.Р., Мухаметова Р.Р. – № 2005129415/04, заявл. 20.09.2005; опубл. 20.01.2007; Бюл. №2.

187. Пат. 2313562 Российская Федерация, МПК C10G 21/22, C08K 11/00. Способ получения пластификатора и пластификатор / Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Долинский Т.И. – № 2006121714/04, заявл. 02.06.2006; опубл. 27.12.2007; Бюл. №36.

188. Пат. 2363716 Российская Федерация, МПК C09D 191/00, C09D 157/02. Влагостойкая комбинированная олифа / Нигматуллин Р.Г., Шолом В.Ю., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., заявитель и патентообладатель ООО «Хозрасчетный творческий центр Уфимского Авиационного Института», Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» – № 2008100566/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 10.08.2009; Бюл. №22.

189. Пат. 2366691 Российская Федерация, МПК C10M 169/04, C10N 40/20. Смазка для холодной обработки металлов / Гребенкина Г.Ф., Калимуллин М.М., Шолом В.Ю., Нигматуллин Р.Г., Абрамов А.Н., Нигматуллин В.Р., заявитель и патентообладатель ООО «Хозрасчетный творческий центр Уфимского Авиационного Института» – № 2007103027/04, заявл. 25.01.2007; опубл. 10.09.2009; Бюл. 25.

190. Пат. 2388793 Российская Федерация, МПК C10G 21/00, C10G 21/12. Способ получения нефтяных масел и экологически безопасных наполнителей и пластификаторов / Осинцев А.А., Зиганшин К.Г., Зиганшин

Г.К., Мыльцын А.В. – № 2009113123/04, заявл. 07.04.2009; опубл. 10.05.2010; Бюл. №13.

191. Пат. 2400526 Российская Федерация, МПК C10G 53/04, C10G 53/14. Способ очистки масляных фракций / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Надыргулова Г.Р., Шарипов А.Х., заявитель и патентообладатель ООО «Инпрогресс» – № 2009134028/04, заявл. 10.09.2009; опубл. 29.09.2010; Бюл. №27.

192. Пат. 2450045 Российская Федерация, МПК C10G 21/06, C10G 53/02. Способ получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., Насыров И.Ш., заявитель и патентообладатель ООО «Инпрогресс» – № 2010140019/04, заявл. 29.09.2010; опубл. 10.05.2012; Бюл. №13.

193. Пат. 2454451 Российская Федерация, МПК C10M 101/02, C10M 125/26, C10N 30/06, C10N 30/08. Смазочный материал с повышенной термостойкостью, обладающий ремонтно-восстановительными свойствами / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.М., Шустер Л.Ш. – № 2010147746/04, заявл. 23.11.2010; опубл. 27.06.2012; Бюл. № 18.

194. Пат. 2502788 Российская Федерация, МПК C10G 73/08. Способ сольвентной депарафинизации рафинатов. / Биктимиров Ф.С. – № 2012515138/04, заявл. 30.11.2012; опубл. 27.12.2013; Бюл. №36.

195. Пат. 2502791 Российская Федерация, МПК C10M 169/00, C10N 30/08, C10N 30/06, C10N 40/04. Композиция смазки для редукторов и способ её получения / Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Абрамов А.Н. – № 2011135264/04, заявл. 23.08.2011; опубл. 27.12.2013; Бюл. №36.

196. Пат. 2508391 Российская Федерация, МПК C10G 73/06. Способ выделения обезмасленных парафинов кристаллизацией с применением избирательных растворителей / Коваленко А.Н., Карпов Н.В., Николаев С.И.,

Вахромов Н.Н., Филин С.А., Железнов М.В., Крестинин А.В., Мокрецова Н.А. – № 2012128187/04, заявл. 07.03.2012; опубл. 27.02.2014; Бюл. № 6.

197. Пат. 2517703 Российская Федерация, МПК C10G 73/06. Способ получения парафинов и депарафинированных масел / Яковлев С.П., Керм Л.Я. – № 2013106003/04, заявл. 02.12.2011; опубл. 27.05.2014. Бюл. № 15

198. Пат. 2531271 Российская Федерация, МПК C10G 21/06, C10G 21/16, C10G 21/20, C10G 21/22, C10G 19/02. Способ получения нефтяного пластификатора / Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Константинова С.А., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.З., Хафизова А.Г., Костенков Д.М. – № 2012156768/04, заявл. 25.12.2012; опубл. 20.10.2014; Бюл. №29.

199. Пат. 2595899 Российская Федерация, МПК C10G 29/06, C10G 27/12. Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом / Зубер В.И., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2015113418/04, заявл. 10.04.2015, опубл. 27.08.2016. Бюл. № 24.

200. Пат. 2602237 Российская Федерация, МПК C10M 161/00, C10M 125/02, C10N 30/06, C10N 40/02. Смазочный материал на основе композиции технического углерода для тяжело нагруженных узлов трения. / Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Галиев Р.Ф., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2015113419/04, заявл. 10.02.2015; опубл. 10.11.2016; Бюл. №30.

201. Пат. 2602423 Российская Федерация, МПК G01N 11/00. Способ и устройство для определения плотности, динамической и кинематической вязкости / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Фиофанов К.Н., Галиев Р.Ф., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2015104389/28, заявл. 10.02.2015; опубл. 20.12.2016; Бюл. №32.

202. Пат. 2656336 Российская Федерация, МПК C10M 125/02, C10N 20/06, C10N 30/06, B01J 31/22. Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Пелецкий С.С., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 201709632, заявл. 22.03.2017; опубл. 05.06.2018; Бюл. №16.

203. Пат. 2668810 Российская Федерация, МПК C07C 315/02. Способ получения сульфоксидов. / Рубцова С.А., Кучин А.В., Ляпина Н.К., Баева Л.А. – № 2017128282, заявл. 07.08.2017; опубл. 08.10.2018; Бюл. № 28.

204. Пат. 2673539 Российская Федерация, МПК C10G 21/18, C10G 21/20. Способ очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений. / Андриенко О.С., Коботаева Н.С., Маркина Е.И., Сачков В.И. – № 2018123940, заявл. 02.07.2018; опубл. 28.11.2018; Бюл. № 34.

205. Пат. 2677490 Российская Федерация, МПК G01M 1/00. Способ и устройство для контроля состояния динамического оборудования / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Пелецкий С.С., Фиофанов К.Н., Ахметов А.И., Хамидуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2016140590, заявл. 14.10.2016; опубл. 17.01.2019; Бюл. № 2.

206. Пат. 2678995 Российская Федерация, МПК C10G 99/00, C10G 27/04, C10G 29/00, C10G 29/06. Способ дезодорации углеводородов нефти. / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Мурзина Л.А., Шамратова В.И., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2017122110; заявл. 22.06.2017; опубл. 05.02.2019; Бюл. № 4.

207. Пат. 2708084 Российская Федерация, МПК C10M 169/06, C10M 101/04, C10M 129/08, C10M 133/08, C10M 143/02, C10N 30/06, C10N 40/20. Смазочно-охлаждающее технологические средство для механической обработки металловобработке материалов. / Степанова Т.Ю., Полетаев В.А.,

Ведерникова И.И. – № 2019106180, заявл. 2019.03.04; опубл. 2019.12.04; Бюл. № 34

208. Пат. 2731818 Российская Федерация, МПК G01N 33/28, G01N 33/30, G01N 31/22. Способ экспресс анализа присадок, смазочных материалов, технических жидкостей, включая отработанные (варианты). / Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Р.В., Нигматуллин Д.И., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2019109613; заявл. 01.04.2019; опубл. 08.09.2020; Бюл. № 25.

209. Пат. 2790171 Российская Федерация, МПК C10G 67/04, C10G 7/06. Способ получения высокоиндексных базовых масел. / Карпов Н.В., Вахромов Н.Н., Дутлов Э.В., Бубнов М.А., Гудкевич И.В., Борисанов Д.В. – № 2022101486, заявл. 24.01.2022; опубл. 14.02.2023; Бюл. № 5.

210. Пат. 2798461 Российская Федерация, МПК C10G 7/06, C10G 1/10, C08J 11/04. Способ переработки тяжёлых нефтяных остатков, резинотехнических и многокомпонентных полимерных отходов / Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Д.И., Нигматуллин Р.В., Нигматуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» – № 2021132178, заявл. 02.11.2021, опубл. 23.06.2023; Бюл. № 18.

211. Пат. США 10214697 B2 (USA). Процесс удаления соединений серы из углеводов. Хальперн; Марк Эдвард. Заявка № 14/776484 от 14.03.2014.

212. Пат. США 20210309925 А-1. 07.10.2021, заявка № 62989815 от 15.03.2020. Методы десульфуризации.

213. Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов – М.: Гостоптехиздат – 1961. – 257 с.

214. Переверзев А.Н. О чистоте растворителя, применяемого на обезмасливающих установках. / А.Н. Переверзев // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – №2. – С. 7-10.

215. Переверзев А.Н. Производство парафинов. / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов, Ю.Н. Рощин – М.: Химия – 1973. – 224 с.

216. Переверзев А.Н. Сб. Технология переработки нефти и газа / А.Н. Переверзев // Тр. Гроз-НИИ – Вып. 7. – М.: Гостоптехиздат – 1960. – с. 137-142.

217. Петров А.Г. Сравнение окислительных свойств перекиси водорода и гидроперекисей при получении нефтяных сульфоксидов / А.Г. Петров, Т.П. Бурмистрова, Г.А. Толстикова, А.Х. Шарипов // Химическая технология переработки нефти и газа. – Казань. – 1978. – № 6. – С.68-69.

218. Петров Е.С. Улучшение методов депарафинизации рафинатов на масляном производстве. В сборнике: XXV Всероссийский аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный Дню энергетика. Материалы конференции. В 3-х томах. Под общей редакцией Э.Ю. Абдуллазянова. – Казань. – 2022. – С. 314-316.

219. Плетнев И.В. Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 1. Жидкостная экстракция. / И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, Н.В. Шведене // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74. – С.483-526.

220. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. / М.Е. Позин – М.: Химия. – 1951. – 276 с.

221. Поликарпова П.Д. Окислительные превращения сернистых соединений нефтяных фракций в присутствии жидко- и твёрдофазных каталитических систем, содержащих молибден, вольфрам и ванадий: дисс. канд. хим. наук: 02.00.13 / Поликарпова Полина Димитровна – М.: 2019. – С.110.

222. Последние достижения в области жидкостной экстракции. / Под редакцией К. Хансена. – М.: Химия – 1974. – 448 с.

223. Производство масел и парафинов из сернистых нефтей. / «Труды БашНИИ НП» – 1971. – Вып. 9. – 168 с.

224. Проскуряков В.А. Химия нефти и газа. / В.А. Проскуряков, А.Е. Драбкин – Санкт-Петербург – 1995. – С. 448.

225. Радцева Г.Е. Нефтяные сульфоксиды в качестве некорневой подкормки зерновых культур. / Г.Е. Радцева, Н.Н. Ряховская, А.Х. Шарипов, Л.М. Зиграцкая // Доклады XIV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. изд. Зинатне, Рига. – 1976. – 103 с. – С.А. 89 535302 (1978).

226. Рахимов Т.Х. Варианты извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья. / Рахимов Т.Х., Абдульминев К.Г., Набиева А.Р. // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т.27. – №2. – С.70-73.

227. Резников В.Д. Результаты оценки показателей качества трансмиссионного масла при эксплуатации. / В.Д. Резников, Д.А. Манышев, М.В. Селезнёв // В журнале НГИЭМ. – 2018. – №7 (86). – С.50.

228. Резников В.Д. Секреты выбора и применение. Моторные масла для грузовиков и автобусов. – 2015. – С. 51

229. Рубинштейн И.А. Анализ группового состава сераорганических соединений дизельных топлив потенциометрическим титрованием. / И.А. Рубинштейн, Т.И. Кривова // В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. – М.: Химия. – 1964. – т.6. – С. 255-278.

230. Русановский Е.С. Установка селективной очистки фенолом. / Е.С. Русановский – М.: Химия. – 1976. – 96 с.

231. Сабах Д.Х. Совершенствование технологии производства минеральных масел на основе иракских нефтей: дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / Сабах Джасем Хасан Аль-Резк – Уфа – 2009. – С.138.

232. Сайфидинов Б.М. Экстракционная очистка высокосернистых дизельных фракций с преобладанием сульфидной серы: дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / Сайфидинов Баходиржон Мамиржонович – Санкт-Петербург – 2012. – С.166.

233. Сайфуллин Н.Р. Замена фенола N-метилпирролидоном на установке селективной очистки сырья / Н.Р. Сайфуллин, А.Ф. Махов, Р.Г. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – №6. – С. 7-13.

234. Салахутдинова Г.Т. Геохимические особенности состава нефтей на участках переформирования нефтяных залежей, находящихся на завершающей стадии разработки (на примере минибаевской площади Ромашкинского месторождения). Екатеринбург. Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. – №08(62). – С.84-92.

235. Сальников А.В. Диссертация Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах. – Томск. – 2017 – С. 128

236. Саматов Р.Р. Влияние соединений железа на процесс окисления сульфидов. / Р.Р. Саматов, А.Х. Шарипов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – №3. – С.29-31.

237. Саматов Р.Р. Окисление сульфидов пероксидом водорода. / Р.Р. Саматов, У.М. Джемилев, А.Х. Шарипов // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – №4. – С. 48.

238. Саматов Р.Р. Селективное окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода в сульфоксиды и сульфоны; автореф. дисс. канд. техн. наук: 02.00.03, 02.00.15 / Саматов Руслан Рифович – Уфа. – 2007. – С. 24.

239. Сафаров Б.Ж. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом / Б.Ж. Сафаров, М.Б. Шамсиева, Б.Р. Нормуродов. // Молодой ученый. – 2014. – № 9 (68). – С. 200-204.

240. Сафонов А.С. Моторные масла для автотракторных двигателей. / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В.А. Золотов, К.Д. Братчиков – Санкт-Петербург: НПИКЦ – 2004.

241. Семёнова С.А., Патраков Ю.Ф. Влияние озонирования на компонентный состав нефти и нефтепродуктов. / С.А. Семёнова, Ю.Ф.

Патраков // Вестник Кузбасского государственного университета. – 2018. – №2. – С.134-139.

242. Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы. – М.: Химия. – 1975. – С.226.

243. Скибида И.П. Окисление сульфидов гидропероксидами в присутствии спиртов / И.П. Скибида // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – № 10. – С. 1744-1752.

244. Сладовская О.Ю. Оценка эффективности растворителя для удаления асфальто-смолистых парафиновых отложений парафинового и асфальтенового типа. / О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – С.88-90.

245. Смирнов К.Л. Обоснование выбора моторного масла для двигателя внутреннего сгорания автомобиля. / К.Л. Смирнов, А.С. Семькина, Н.А. Загородный // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – №1 (22). – С. 115-122

246. Совершенствование процесса избирательной очистки масляных фракций с иницирующими добавками: отчет о научно-исследовательской работе №451 (раздел 12) УНИ. – Уфа – 1993.

247. Соколов Е.С. Исследование нефтяных сульфидов и сульфоксидов в качестве собирателей при флотации минералов и руд. / Е.С. Соколов, П.М. Соложенкин // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1973. – Вып. 3. – №7. – С. 96-99.

248. Солиев А.С. Характеристика N-метилпирролидона для процессов селективной очистки масляного сырья. / А.С. Солиев, З.В. Нуруллаева // Иваново: Вопросы науки и образования 2017. – № 11 (12). – С. 10-12.

249. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии: учебное пособие для вузовэнциклопедический словарь. – 4-е изд. – М.:Изд. Юрайт. – 2023. – С. 92

250. Сусанина О.Г. Исследование растворимости в ацетоне отдельных групп масляных фракций / О.Г. Сусанина, Н.И. Черножуков // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – № 10. – С. 14-21.

251. Сырбаков А.П. Топливо и смазочные материалы. / А.П. Сырбаков, М.А. Корчуганова – Издательство Томского политехнического университета. – 2015. – С.159.

252. Тараканов Г.В. Облагораживание дистиллятных фракций остатков нефтяного и газоконденсатного сырья / Г.В. Тараканов, А.Р. Рамазанова, Н.Г. Ионов, В.Т. Руднев // Вестник астраханского государственного технического университета. – Т.2014. – №2 (58). – С.42-46.

253. Теляшев Г.Г. Углубление переработки нефти с интенсификацией комплекса технологических процессов: дисс. д-ра техн. наук. / Теляшев Гумер Гарифович – Уфа – 1993.

254. Технические условия ТУ 4217-001-64147752-2011 – маслотестер. – ООО «Химмотолог». – Уфа. – 2018. – С.14.

255. Технические условия ТУ 4217-002-64147752-2018 – анализатор качества нефтепродуктов. – ООО «Химмотолог». – Уфа. – 2018. – С.19.

256. Технология переработки нефти и газа. В 2-х частях. С.1. Первичная переработка нефти. / Под ред. О.Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. – М.: Химия. – 2005.

257. Толстова О.М., Пичугин А.М. // Сб. докл. XIII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» – Москва – 2007. – С. 149.

258. Травень В.Ф. Общая органическая химия – М.: БИНОМ. – Лаборатория знаний. – 2015. – С.369.

259. Фаизов А.Р. Развитие процесса селективной очистки масляного сырья N метилпирролидоном в ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» / А.Р. Фаизов, В.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин // Мир нефтепродуктов. – 2003. – № 2. – С. 9.

260. Фаизов А.Р., Теляшев Р.Г. // Промышленная экология и перспективы: Материалы научн.-практ. конф., Уфа, 21 ноября, 2001. Уфа: Изд-во Института нефтехимпереработки – 2001. – С. 94-96.

261. Файзрахманов И.С. Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии. / И.С. Файзрахманов, А.Х. Шарипов – Уфа. – 2000. – С.4.

262. Файзутдинов А.А. Методы очистки высокосернистой нефти от серосодержащих примесей. / А.А. Файзутдинов, М.А. Шейкина // Научные известия. – 2022. – №27. – С.170-172.

263. Фукс И.Г. Очистка нефтепродуктов. / И.Г. Фукс, под редакцией Лукашевич И.П. – М.: МИНХиГП – 1974. – 150 с.

264. Хабибуллина Г.Р. Противоизносные и противозадирные свойства свойства N-дитизациклоалканов в минеральных маслах. / Г.Р. Хабибуллина, В.Р. Ахметова, Е.С. Федотова, В.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин, А.Г. Ибрагимов // Журнал Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 6. – С. 662-665.

265. Хабибуллина Л.Р. Влияние некоторых факторов на эксплуатационные свойства трансформаторных масел / Л.Р. Хабибуллина, Р.Г. Ибрагимов, А.В. Коваль, В.П. Тутубалина // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – №5.

266. Хавкинс Э. Органические перекиси, их получение и реакции. / Э. Хавкинс – М.: Химия – 1964. – С.220.

267. Хань Шен. Механизм окисления гидрированного нафтенного базового масла при высокой температуре / Шен Хань, Хинго Чен // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №4. – С.30-33.

268. Харлампида Х.Э. Влияние углеводородного состава и сернистых соединений на эксплуатационные свойства трансформаторного масла. / Х.Э. Харлампида, Л.Р. Гайнуллина, В.П. Тутубалина // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 6. – С.5-7.

269. Харлампида Х.Э. Сероорганические соединения нефти, методы очистки и модификации. / Х.Э. Харлампида // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Том 6. – № 7. – с.42.

270. Хейфец А.Е. Опыт работы установок масляного блока на сернистом сырье. / А.Е. Хейфец, А.Л. Четверкин – М.: Гостоптехиздат – 1962. – 122 с.

271. Хитрик А.А. Кинетические закономерности процесса окисления сульфидов из нефти / А.А. Хитрик, Т.П. Бурмистрова, Г.Д. Гальперн // Нефтехимия. – 1976. – т. 16. – № 2. – С. 289-292.

272. Хитрик А.А. Исследование закономерностей окисления сульфидов нефти в пенно-эмульсионном состоянии: дис. канд. техн. наук. / А.А. Хитрик – Казань – 1972. – 137 с.

273. Хитрик А.А. Оптимизация пенно-эмульсионного процесса окисления сульфидов дизельной фракции арланской нефти. / А.А. Хитрик, Т.П. Бурмистрова, Г.Д. Гальперн // Нефтепереработка и нефтехимия. – Межвуз. Сб.: Казань – 1972. – вып.1. – С.91-95.

274. Ходикова Е.А. Интенсификация процесса депарафинизации и обезмасливания / Е.А. Ходикова // Сборник трудов молодых специалистов Полоцкого государственного университета. – Полоцк: 2016. – С.224-225.

275. Хужакулов А.Ф. Возможные варианты получения дизельного топлива с улучшенными экологическими показателями. / А.Ф. Хужакулов // Молодой ученый. – 2015. – № 4 (84). – С. 282-285.

276. Чапуркин В.В. Особенности синтеза первичных пероксидных производных реакции фторсодержащих карбонильных соединений с пероксидом водорода и гидропероксидами третичных алкилов. / В.В. Чапуркин, В.П. Медведев, С.В. Чапуркин // Известия высших учебных заведений. – 2015. – Т.58 (10) – С. 21-24.

277. Черменин А.П. Кристаллизация парафина в среде барботирующего инертного газа / А.П. Черменин, Н.И. Черножуков // Нефтепереработка и нефтехимия. – М. – 1969. – №2. – с. 8-11.

278. Черножуков Н.И. Окисляемость минеральных масел. / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн – М.: Гостоптехиздат – 1955.

279. Черножуков Н.И. Распределение твердых углеводородов по фракциям нефти / Н.И. Черножуков, Л.П. Казакова // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – №7. – с. 27.

280. Чертков Я.Б. Применение серной кислоты для извлечения сероорганических соединений из нефтяных фракций. / Я.Б. Чертков, В.Г. Спиркин, В.Н. Демишев // Нефтехимия. – 1965. – т.5. – №5. – С.747.

281. Шавалиев И.О. Совершенствование процесса депарафинизации рафинатов на масляном производстве. / И.О. Шавалиев, О.Ю. Белоусова // Башкирский химический журнал. – Том 23. – №2. – 2016. – С.66-68.

282. Шаповалов К.В. Система квалификационных испытаний нефтепродуктов. История и перспективы. / К.В. Шаповалов, Н.М. Лихтерова, Е.П. Серёгин // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 43-48

283. Шарипов А.Х. Катализируемое минеральными кислотами окисление сульфидов нефти пероксидом водорода. / А.Х. Шарипов, И.С. Файзрахманов, Л.Ф. Зайнуллина, Р.Ф. Талипов // Вестник Башкирского университета, раздел Химии. – Уфа – 2006. – С.7-10.

284. Шарипов А.Х. Каталитическое окисление дизельной фракции пероксидами / А.Х. Шарипов // Нефтехимия. – 1996. – Т.36. – №3. – С. 255-265.

285. Шарипов А.Х. Каталитическое окисление сульфидов масляных фракций органическими гидропероксидами. / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №1. – С. 38-40.

286. Шарипов А.Х. Каталитическое окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода. / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин // Нефтехимия. – 2005. – Т.45. – №5. – С. 351-354.

287. Шарипов А.Х. Каталитическое окисление сульфидов средних дистиллятов сернистой нефти / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, Р.В. Закиров // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №6. – С. 45-51.

288. Шарипов А.Х. Концентраты сульфоксидов из нефтяного сырья / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – №3. – С. 41-43.

289. Шарипов А.Х. Окисление сернистых соединений нефти до сульфонов / А.Х. Шарипов, Р.Г. Нигматуллин, Н.Р. Сайфуллин, Г.Г. Теляшев // Нефтехимия. – 1995. – Т.35. – №6. – С. 561-564.

290. Шарипов А.Х. Окисление сульфидов нефти пероксидом водорода в присутствии кислот. / А.Х. Шарипов, С.А. Сулейманова, О.С. Файзрахманов, Р.М. Масагутов // Нефтехимия. – 1991. – Т.31. – №1. – С. 86.

291. Шарипов А.Х. Окисление сульфидов нефти пероксидом водорода в присутствии соединений металлов переменной валентности. / А.Х. Шарипов, Р.М. Масагутов, О.С. Файзрахманов, С.А. Сулейманова // Нефтехимия. – 1990. – Т.30. – №5. – С. 692-695.

292. Шарипов А.Х. Получение концентрата сераорганических соединений из нефтяного сырья. / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, А.С. Меджибовский – М.: ГОСНИТИ – 2002. – С. 23-24.

293. Шарипов А.Х. Промышленная схема получения концентрата сульфоксидов (ацетоновый вариант). / А.Х. Шарипов, М.Ф. Бондаренко, Р.М. Масагутов, В.М. Колычев, М.А. Паис, З.А. Сулейманова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1992. – №9. – С. 41-44.

294. Шарипов А.Х. Удаление серы из гидроочищенного дизельного топлива. / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №3. – С.42-44.

295. Шарипов К.К. Изучение химического состава экстракта селективной очистки нефтяных масел. / К.К. Шарипов, Ш.Н. Сулаймонов // Вопросы науки и образования. – 2017. – №2 (3). – С.7-9.

296. Шарипов К.К. Особенности процесса очистки масел фенолом. / К.К. Шарипов, Ш.Н. Сулаймонов // Журнал Вопросы науки и образования. – 2017. – №3. – С.112-116.

297. Шаяхметова Г.Р. Кинетика катализированного перекисного окисления сульфидов дизельной фракции нефти от сульфоксидов: дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. / Шаяхметова Гульназ Рафилъевна – Уфа. – 2012. – С.111.

298. Шаяхметова Г.Р. Кинетические закономерности перекисного окисления нефтяных сульфидов в присутствии кислорода. / Г.Р. Шаяхметова, И.М. Борисов, И.С. Файзрахманов, Д.И. Игнатъева // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т.15. – №4. – с. 1141-1142.

299. Эйфельд К.Ю. Совершенствование блока экстракции установки селективной очистки масел фенолом. / К.Ю. Эйфельд, С.М. Леденев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 5 (часть 1). – С. 172-173

300. Юхно Д.С. Способы обессеривания нефтяного кокса (обзор) / Д.С. Юхно, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. – 2022. – Серия В. – №10. – С. 121-129

301. Яковлев С.П. Кристаллизатор пульсационного смешения на установке депарафинизации масляных рафинатов. / С.П. Яковлев // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – №1. – с. 19.

302. Якубов Л.С. Повышение свойств смазочно-охлаждающих жидкостей на операциях обработки осевым инструментом цветных металлов

и сплавов. / Л.С. Якубов, Н.А. Чабанов, Р.Р. Сулейманов // Вестник науки и образования. – 2020. – С. 29-34.

303. Яушев Р.Г. Применение N-метилпирролидона в процессе селективной очистки масел. / Р.Г. Яушев, Н.Р. Сайфуллин – М.: ЦНИИТЭнефтехим – 1996. – 92 с.

304. Яушев Р.Г. Совершенствование работы установок селективной очистки масел. / Р.Г. Яушев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – №10.

305. ASTM Standarts. pt.7. Petroleum products and lubricants. – №4. – 2001. – С.4.

306. Bateman L.H. Oxidation of organic sulphides with hydroperoxide in alcohols / L.H. Bateman, K.R. Hargrave // Proc. Roy. Soc. 1954. – № 224. – P. 389.

307. Hunter T.G. Proceedings First World Petroleum Congress / T.G. Hunter, A.W. Nash – London: Elsevier Publ. Co – 1933. – p. 340.

308. Modena G. Acid catalysis in the oxidation organic sulphides by peroxybenzoic acid. / G. Modena, P.F. Todesco // J. Chem. Soc. – 1992. – № 26. – P. 4920-4926.

309. Patent № 6 402 940 B1 (USA). Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels, Rappas; AlkisS. Appl. №.: 09/654,016, Filed: September 1, 2000.

310. Wadood Taher Mohammed. Desulfurization of Diesel Fuel by Oxidation. / Dr. Wadood Taher Mohammed. // University of Baghdad Engineering Journal. – 2015. – 21(2). – С.87-102.

311. Ziganshin G.K. Solvent extraction. / G.K. Ziganshin, A.A. Osintsev, R.G. Nigmatullin // Proceedings of International Solvent Extraction Symposia. – Russia, Moscow – 1998. – p. 158-167.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Технические условия ТУ 0254-012-86136683-2011 Смазки редукторные «СТП-м».
2. Технология изготовления смазки «СТП-3м».
3. Паспорт качества смазки «СТП-м».
4. Технические условия ТУ 0254-011-86136683-2009 Смазки редукторные «ОСП».
5. Технология изготовления смазок редукторных «Осп» марок Л и З.
6. Паспорт качества смазки редукторной «ОСП-л».
7. Акт внедрения технологии получения редукторных смазок «СТП-м» и «ОСП» с улучшенными эксплуатационными свойствами.
8. Расчет экономического эффекта в промышленном масштабе от внедрения технологии получения смазок редукторных Осп и СТП-М.
9. Технология производства смазки для холодной обработки металлов.
10. Расчет экономического эффекта от внедрения технологии получения смазки для холодной обработки металлов по патенту РФ №2366691.
11. Технология получения базового масла с низким содержанием серы и экологически чистого нефтяного пластификатора.
12. Отчет о лабораторном испытании образца нефтяного пластификатора.
13. Технологическая схема установки селективной очистки с блоком окисления (выкопировка из базового проекта).
14. Акт внедрения технологии получения смазки для холодной обработки металлов по патенту 2366691.
15. Расчет экономического эффекта от реализации патента РФ 2136727.
Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением
16. Справка о внедрении технологии получения электроизоляционного масла Т-1500У по патенту РФ №2287553.