

В. А. Глебко, Ю. А. Булавка, Д. В. Стальмах

Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой
(Республика Беларусь)

Белорусские химические реагенты из отходов нефтепереработки

Внедрение в производство процессов, способствующих углублению переработки нефти, сопровождается образованием новых видов отходов производства, требующих разработки эффективных технологий их обезвреживания и утилизации. В частности, на блоке очистки сжиженных газов с установки замедленного коксования от меркаптанов белорусского НПЗ образуются сотни тонн в год отхода – дисульфидного масла, его обезвреживание сопровождается высоким риском нарушения гидрогенизационных процессов НПЗ.

Вместе с тем, дисульфидное масло может быть источником получения ценных химических реагентов: диметилдисульфида (ДМДС), метилэтилдисульфида (МЭДС) и диэтилдисульфида (ДЭДС), не производимых в Республике Беларусь, ежегодно закупаемых за рубежом. Годовой объем потребления только диметилдисульфида в Республике Беларусь около 200 тонн, а в России около 2000 тонн.

Лабораторный анализ дисульфидного масла, производимого на белорусском НПЗ показал, что его основными компонентами являются: до 30% мас. диметилдисульфида, до 43% мас. метилэтилдисульфида и до 24 % мас. диэтилдисульфида, суммарное содержание алкилдисульфидов составляет 97,8% мас. Основные физико-химические свойства алкилдисульфидов идентифицируемых в дисульфидном масле приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства алкилдисульфидов идентифицируемых в дисульфидном масле

Вещество	ДМДС	МЭДС	ДЭДС
Химическая формула	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$
Внешний вид	Жидкость желтого цвета		
Температура кипения, °С	$109 \pm 0,5$	$138 \pm 0,5$	$153 \pm 0,5$
Плотность при 20°С, г/см ³	$1,063 \pm 0,01$	$1,0521 \pm 0,01$	$0,992 \pm 0,01$
Показатель преломления	$1,5250 \pm 0,002$	$1,4280 \pm 0,002$	$1,5001 \pm 0,002$
Молекулярная масса	92,15	108,15	122,16

На рисунке 1 приведен фракционный состав исследуемого дисульфидного масла. Усредненная плотность дисульфидного масла составляет 1030 кг/м³, а содержание общее серы до 65,5% мас.

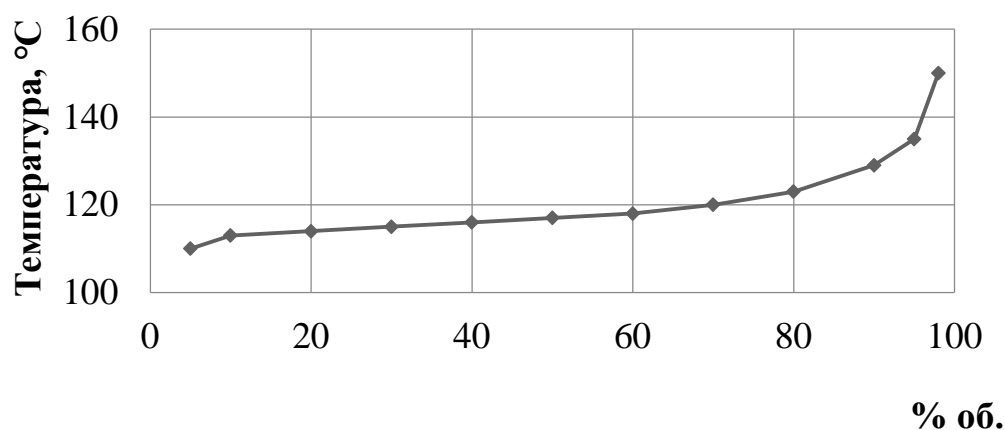
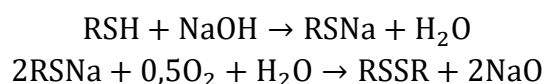


Рис. 1. Фракционный состав дисульфидного масла

Дисульфидное масло образуется в результате очистки углеводородного сырья от меркаптанов при их окислении в щелочной среде молекулярным кислородом до диалкилдисульфидов в присутствии катализаторов, при этом протекают следующие основные реакции:



Как видно из приведенных выше реакций, побочным продуктом процесса является смесь органических диалкилдисульфидов RSSR (ДМДС, МЭДС, ДЭДС и др.)

Наиболее перспективна к извлечению из дисульфидного масла компонентом является диметилдисульфид, который в настоящее время является ценным химическим реагентом и широко используется в нефтепереработке для восстановления катализаторов гидрогенизационных процессов; в нефтехимии – ингибитора коксообразования; в металлургии – для борьбы с коррозией. В таблице 2 приведены основные направления использования ДМДС в нефтехимическом комплексе. ДМДС также может быть использован как одорант природного газа (нижний порог раздражающего действия – 110 мг/м³); как промежуточный продукт при производстве инсектицидов и др. [1-2].

Таблица 2

Основные направления использования ДМДС в нефтехимическом комплексе

Направление использования	Характеристика
Нефтепереработка	В качестве осерняющего агента катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга. Используется для перевода активных центров из оксидной формы в сульфидную. Применение ДМДС обеспечивает достижение высокой активности катализаторов в гидрогенизационных процессах. Использование ДМДС в виде сульфидирующего агента позволяет значительно уменьшить время выхода установки на режим, при этом увеличивается начальная активность катализатора и цикл между регенерациями установок.
Нефтехимия	Используется в качестве ингибитора коксообразования коксообразование в змеевиках печей пиролиза; увеличивается межремонтный пробег печей пиролиза; увеличивается выход олефинов. Применяют для удаления отложений в теплообменном оборудовании и оборудовании для разделения продуктов.

Основными производителями диметилдисульфида являются такие компании как: Arkema France S.A., Chevron Phillips Chemicals Company, ООО «Газпром добыча Оренбург», Acros Organics B.V.B.A., Alfa Aesar, Johnson Matthey Company, Finetech Industry Limited, 3WAY PHARM INC., Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Shandong Taihe Chemicals и др. Аналитики прогнозируют среднегодовой темп роста мирового рынка диметилдисульфида на уровне 5 % за пятилетний период до 2024 год. В Республике Беларусь ДМДС не производится, закупается за рубежом по цене около 3500-4500 долларов США за тонну.

Выполнено моделирование в программном продукте PRO/II нескольких вариантов фракционирования смеси дисульфидов из дисульфидного масла с получением диметилдисульфида степенью чистоты 99,5% мас. соответствующей марки А. (одноступенчатого и двухступенчатого фракционирования, одноступенчатого фракционирования с циркуляцией дистиллята). Анализ технико-экономических показателей позволил установить, что наиболее оптимальным вариантом является одноступенчатое фракционирование с циркуляцией дистиллята.

Таким образом, производство из отходов нефтепереработки таких продуктов как диметилдисульфид, метилэтилдисульфид и диэтилдисульфид с использованием сырья некавалифицированного применения, благодаря достаточной сырьевой базе, позволит расширить ассортимент белорусских химических реагентов, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

Список литературы

1. Совершенствование процесса первичной переработки нефти и газового конденсата с получением серосодержащих соединений и углеводородов : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Рахимов Тимур Халилович; [Место защиты: Уфимский государственный нефтяной технический университет]. - Уфа, 2021. -24 с.
2. Физико-химические характеристики субститутов дисульфидного масла углеводородного сырья / Дюсенгалиев К. И., Сагинаев А. Т., Кулбатыров Д. К., Борисов Ю. А., Каримов О.Х. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело» .-№5 – 2016. - С. 125-139