

Б-36

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
СОВЕТ СЕКЦИИ "ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХИМИЯ НЕФТИ"  
ОБЪЕДИНЕННОГО СОВЕТА ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ  
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТЕ  
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА

=====

На правах рукописи

Шихалиев Ю.Г.

Ю.Г. ШИХАЛИЕВ

ВНЕДРЕНИЕ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНЫХ ПРИСАДОК СК-3 и СБ-3

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ - "Химия нефти и нефтохимический  
синтез" № 02 . 082

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
СОВЕТ СЕКЦИИ "ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХИМИЯ НЕФТИ"  
ОБЪЕДИНЕННОГО СОВЕТА ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ  
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТЕ  
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА

---

На правах рукописи

Ю.Г.ШИХАЛИЕВ

ВНЕДРЕНИЕ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК СК-3 и СБ-3

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ - "Химия нефти и нефтехимический  
синтез" № 02 . 082

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Научные руководители:

член-корреспондент АН Азерб.ССР  
доктор технических наук  
профессор И.М.Оруджева.

доктор технических наук  
профессор К.И.Садыхов

БАКУ - 1971 год

А 36

Работа выполнена на БНЗ им. Караева,  
БНЗ им. XII съезда КПСС и Институте Химии Присадок  
АН Азерб. ССР

Научные руководители:

Член-корреспондент АН Азерб. ССР доктор технических наук  
профессор И. М. Оруджева  
и доктор технических наук профессор К. И. Садыгов

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук  
профессор Г. А. Зейналова
2. Кандидат технических наук З. Э. Алиев

Ведущее предприятие Сумгаитский завод Присадок

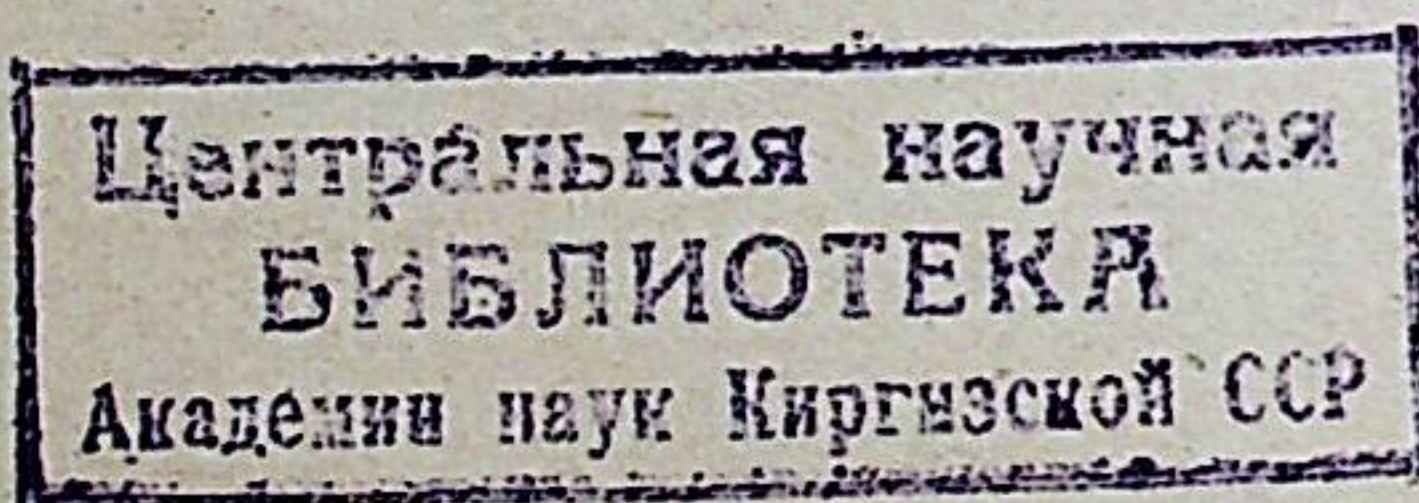
Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1971 г.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1971 г.

на заседании Совета секции "Органический синтез и химия  
нефти" Объединенного Совета по присуждению ученых сте-  
пеней при ордена Трудового Красного Знамени институте  
нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева  
(Баку, ул. Тельнова, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХП АН  
Азерб. ССР

Ученый секретарь А. М. Лёвшина  
Совета



375547

Ускоренные темпы развития народного хозяйства СССР,  
массовый выпуск форсированных двигателей внутреннего сгора-  
ния и увеличение производства машин новой конструкции требуют  
значительного расширения ассортимента и улучшения качества  
нефтепродуктов, обеспечивающих их нормальную эксплуатацию.

Повышение качества базовых масел путем подбора высоко-  
качественного сырья и усовершенствование технологии их пере-  
работки в определенной степени позволит решить проблему выра-  
ботки смазочных масел на уровне современных требований. Одна-  
ко наиболее целесообразным следует признать организацию вы-  
пуска моторных и других масел в смеси с эффективными многофун-  
циональными присадками.

На основании работ советских ученых Н. И. Черножукова,  
С. Э. Крейна, А. М. Кулиева, В. И. Исагулянца, П. И. Санина, В. Н.  
Монастырского, И. Д. Афанасьева и многих других, создана новая  
отрасль промышленности - производство присадок к смазочным мас-  
лам.

На основании работ, проведенных в ряде научно-исследо-  
вательских институтах Советского Союза - ИХП АН Азерб. ССР,  
ВНИИНП, МИНХ ГП имени Губкина, ИНХС АН СССР и других, за пос-  
ледние 15-20 лет внедрено в промышленность ряд присадок, неко-  
торые из которых вырабатываются и в настоящее время. К ним от-  
носятся депрессатор АзНИИ, присадки АзНИИ-ЦИАТИМ-1, ЦИАТИМ-339,  
ВНИИНП-360, ИП-22к, Дф-11, СК-3, СБ-3, БФК и другие.

Первоочередной задачей в производстве присадок являет-  
ся улучшение качества и эффективность действия известных приса-  
док, а также синтез новых типов высокоэффективных присадок. Не-  
смотря на значительные успехи, достигнутые в области синтеза  
новых присадок, следует отметить существенные недостатки в тех-  
нологии их промышленного производства.

В настоящее время в промышленных условиях все стадии  
процесса получения присадок осуществляются на установках пери-  
одического действия, которые имеют весьма серьезные недостатки,  
так как в аппаратах периодического действия затрудняется сох-  
ранение стабильных условий процесса, её автоматизация и меха-  
низация трудоемких работ.

Все эти недостатки полностью могут быть ликвидированы разработкой непрерывных процессов. Учитывая вышеизложенное, нами ставилась задача разработать непрерывные технологические процессы при производстве присадок сульфонатного типа.

Диссертационная работа состоит из литературного обзора и экспериментальной части.

В литературном обзоре даны результаты исследований в области получения, разработки технологии и внедрения в промышленность сульфонатных присадок и эффективности их действия.

В экспериментальной части приведены результаты освоения промышленных установок по производству сульфонатных присадок СК-3, СБ-3, а также комбинированной присадки АЗНИИ-8у. Последний раздел работы посвящен разработке непрерывных процессов в отдельных стадиях синтеза сульфонатных присадок.

Для разработки технологических процессов, исследования производились на пилотных установках БНЗ им. Караева, БНЗ им. ХП съезда КПСС и ИХП АН Азерб. ССР. Экспериментальные исследования обобщены в двух главах.

Глава первая посвящена вопросу освоения отдельных узлов - сульфирования, нейтрализации, омыления и сушки промышленной установки по производству присадок СК-3, СБ-3 и АЗНИИ-8у.

В целях получения продуктов, требуемых качеств и освоения проектной мощности установки были проведены исследования, включающие следующее:

1. Для обеспечения выработки сульфированного продукта в планируемом объеме количество сульфаторов на установке за счет ликвидации отстойников для сульфированного масла было доведено до четырех вместо двух предусмотренных проектом.

2. Использовано тепло продуктов сульфирования для предварительного подогрева дизельного масла - сырья для сульфирования, которое не было предусмотрено проектом.

3. Для облегчения и ускорения спуска кислого гудрона из сульфаторов, оборудована спускная линия с обогреваемой рубашкой. Реализация этого мероприятия облегчила работу сульфатора, особенно в зимний период работы.

4. Введением в схему нейтрализации двух дозирующих насосов и инжектора достигнуто проведение процесса нейтрализации в трубопроводах, а не в мешалке, как было предусмотрено проектом. В мешалке осуществляется только процесс омыления и сушки присадки. За счет этого время нейтрализации сокращено на 2 часа.

5. Путем разделения вакуумного коллектора на два параллельных потока удалось повысить вакуум в мешалках, вследствие чего сократилось время сушки присадки на 8-10 часов, против предусмотренного проектом времени.

6. С целью предотвращения оседания механических примесей в напорных бачках была осуществлена циркуляция по схеме мешалка → центрифуга → мешалка. Это ликвидировало упомянутый недостаток и обеспечило бесперебойное фугование присадок на любой центрифуге.

Осуществление указанных выше мероприятий дало возможность в кратчайший срок освоить на полную проектную мощность установок по производству присадок СБ-3 и СК-3.

В первой главе приводятся также результаты освоения установок по производству присадки АЗНИИ-8у, представляющей собой смесь присадки АЗНИИ-7 и СБ-3, взятых в равных весовых соотношениях.

Изучено влияние технологического режима при селективной и кислотно-контактной очистках дистиллятов автола 6, автола 10, на их восприимчивость к присадкам.

Были выявлены и устранены ряд недостатков в технологии производства указанных масел, которые способствовали ухудшению качества базовых масел и их восприимчивость к присадкам.

Изменением технологических параметров и количества реагентов, применяемых при производстве базовых моторных масел из бакинских нефтей улучшена их физико-химическая характеристика и восприимчивость к присадкам.

Во второй главе освещены результаты работы по усовершенствованию технологии производства сульфонатных присадок. Работа проводилась в следующих направлениях:

1. Разработка и осуществление непрерывного процесса сульфирования.

2. Разработка и осуществление непрерывного процесса нейтрализации сульфированного дизельного масла Д-II едким натром.

3. Разработка и осуществление непрерывного процесса омыления сульфированного дизельного масла гидратом окиси бария и сушка присадки.

4. Разработка и осуществление мероприятий по уменьшению содержания механических примесей в присадках.

5. Использование отходов от процесса фугования.

Учитывая недостатки периодических процессов нами был разработан и осуществлен непрерывный процесс сульфирования.

С этой целью по нашему заданию и регламенту ПКО ИНХП АН Азерб.ССР была спроектирована опытная установка, которая была сооружена на БНЗ им. Караева. Принципиальная технологическая схема пилотной установки показана на рис. I. Контактным аппаратом этой установки был принят реактор плёнчатого типа, аналогично реактору ВНИИНП.

Для улучшения реакционной способности реактора, искусственного замедления реакции сульфирования в первой верхней секции и интенсификации химсорбции серного ангидрида в последующих секциях - произведена реконструкция реактора, а именно: увеличена подвижность лопастей, изменены сечения втулок и ход газового потока в рабочей трубе (см. рис. 2). После освоения этой установки были найдены оптимальные условия процесса сульфирования, обеспечивающие получение продукта требуемых качеств.

На оптимальном режиме, при производительности опытной установки 4I кг/час против проектной производительности 25 кг/час, пробы сульфированного масла имели кислотное число в среднем 26,6 мг КОН/г, а присадка СБ-3, изготовленная с использованием средней пробы сульфированного масла имела зольность 8,1%. При этом выход кислого гудрона не превышал 23% на сырьё (таблица I). Расход контактного газа, в пересчёте на 100% серного ангидрида при оптимальной глубине сульфирования после реконструкции сульфатора снизился от 10% вес на сырьё до 6,5%. Унос серного ангидрида с отработанными газами не превышал 10,5% от содержания в свежем газе, против 14% до рекон-

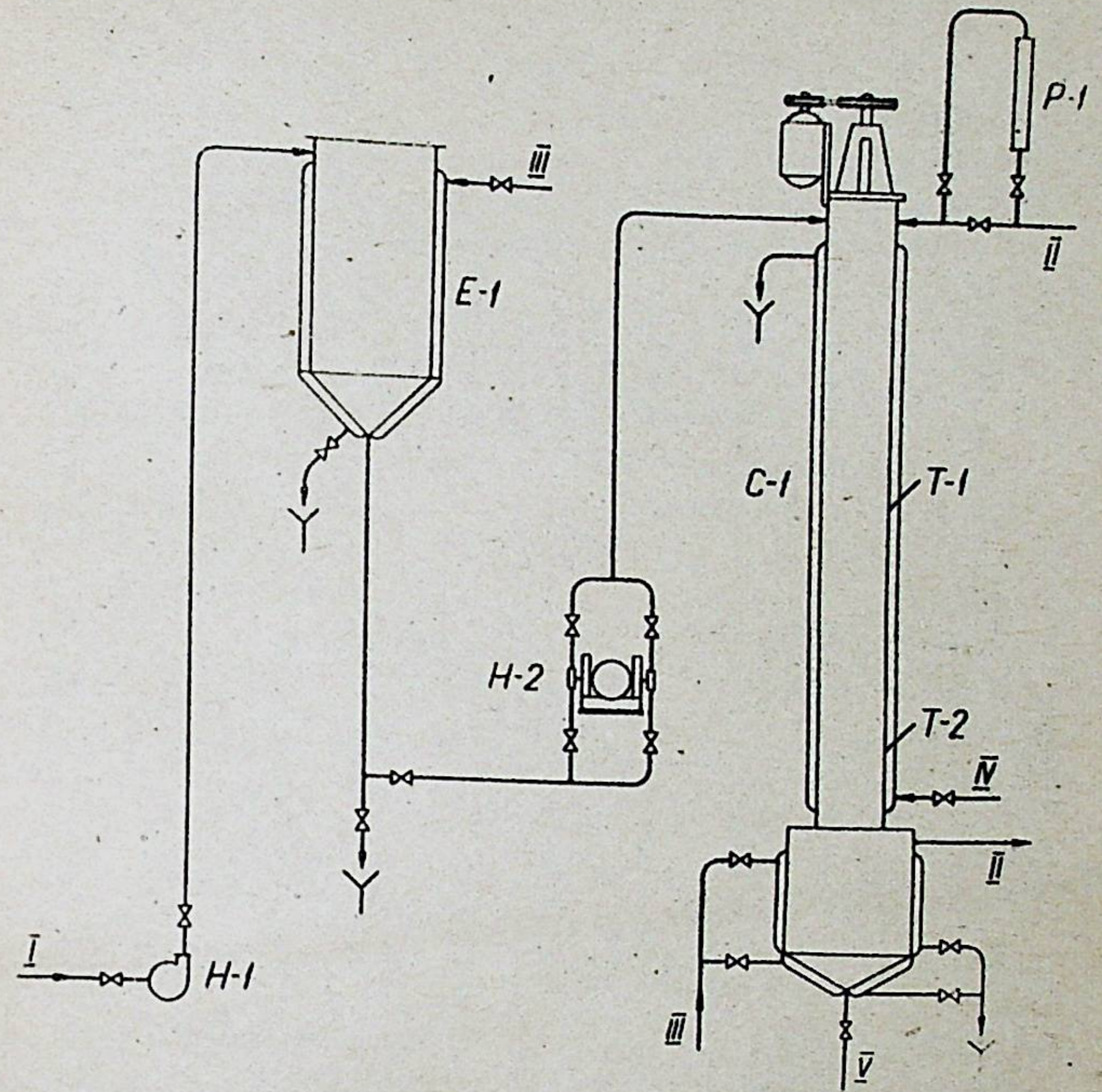


Рис. I. Технологическая схема непрерывного процесса сульфирования масла газообразным серным ангидридом

E-I -емкость; H-I, H-2, - насосы, C-I, -сульфатор  
P-I - расходомер, T-I; T-2 - термопары.

Линии: I -масло дизельное, II- контактный газ,  
III- водяной пар; IV- вода, Y- сульфированное  
масло.

# СХЕМА РЕКОНСТРУКЦИИ ВТУЛОК РОТОРА

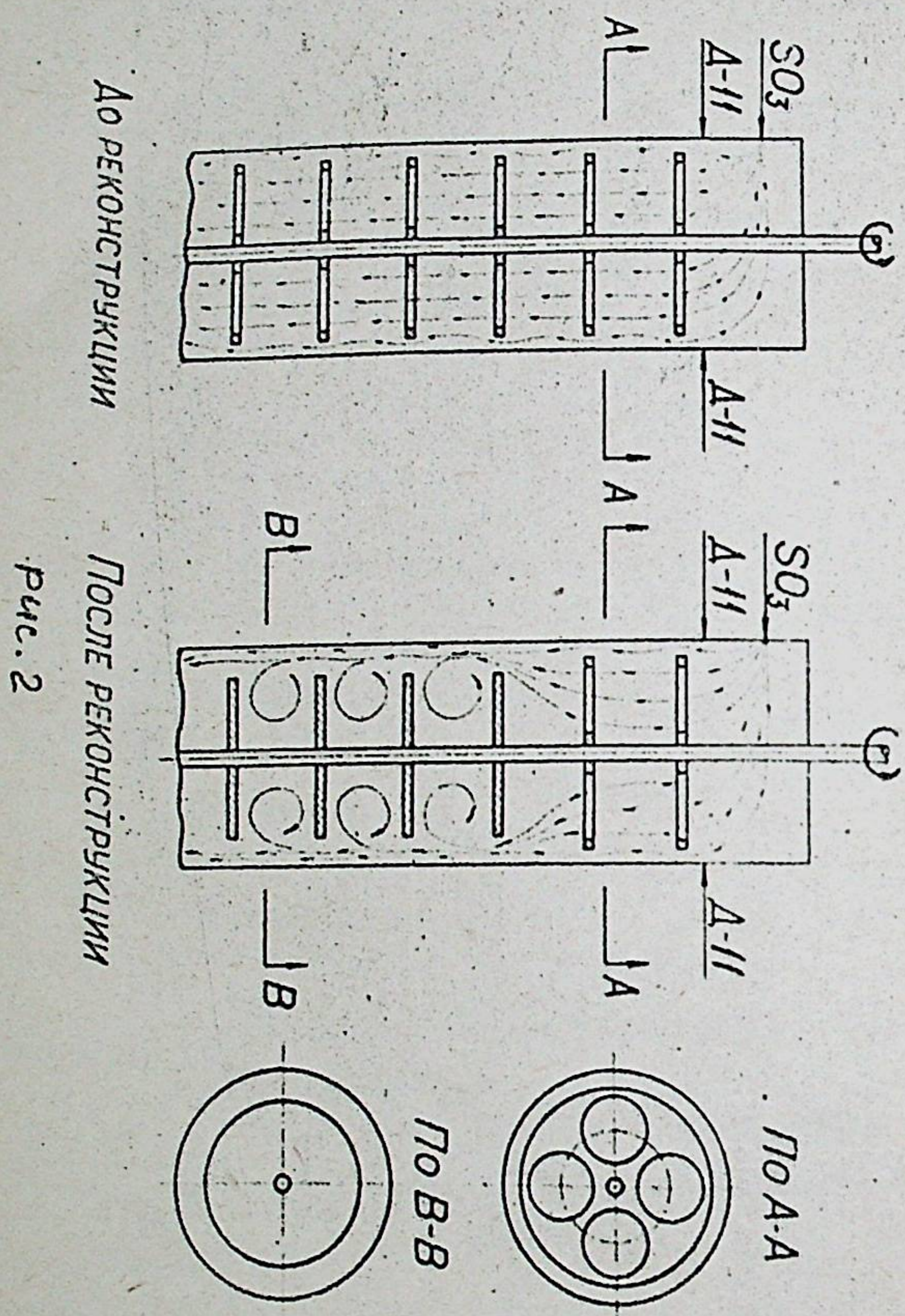


Таблица I  
 Результаты сульфирования дизельного масла Д-II газообразным SO<sub>2</sub> на опытной установке непрерывного действия

№ опыта	Производительность установки по сырью кг/час	Расход контактного газа, м <sup>3</sup> /час	Концентрация серного ангидрида в контактном газе, % вес.			Расход SO <sub>2</sub> на сырье, % вес.	Выход кислоты гудрона на сырье, % вес.	Кислотность сульфированного масла, мг КОН/г			Зольность бариевых солей, % вес.
			Часы опыта					ПРОБЫ			
			I	II	III			I	II	III	
1	40,0	8,4	8,22	8,35	8,71	6,23	21,0	23,8	22,8	22,4	5,0
2	40,0	9,0	7,08	7,33	6,03	5,82	22,0	22,0	22,8	24,5	7,5
3	41,0	9,2	7,57	8,07	7,91	6,42	23,0	26,6	25,8	23,0	8,1
4	46,0	7,0	8,75	8,35	9,57	4,83	20,3	19,1	18,1	18,5	-
5	51,7	5,3	7,38	7,92	8,07	2,81	19,3	16,6	15,8	15,8	-
6	50,0	6,3	7,89	8,33	7,91	3,69	13,1	13,2	13,6	13,8	-
7	51,7	10,4	6,77	7,38	7,26	5,11	15,6	15,2	16,0	14,7	-
8	52,7	7,7	9,92	10,28	9,40	5,38	19,3	14,6	13,9	16,0	-
9	51,1	6,7	9,89	10,02	10,21	4,73	21,3	15,7	16,0	15,3	-

струкции. Выход кислого гудрона при непрерывном сульфировании несколько меньше, чем при периодическом процессе.

В стадии освоения промышленной установки периодического действия было установлено, что при сульфировании дизельного масла барботированием контактного газа образуется до 40% кислого гудрона. При этом расход 100%-ного серного ангидрида составляет 11,4-12,5% вес. на сырьё, а из этого количества газа уносится в атмосферу около 21,5% непрореагированного серного ангидрида.

Эти недостатки в условиях непрерывного сульфирования в значительной степени ликвидируются. В таблицах 2 и 3 приведен состав свежего и отработанного газа, а также анализ кислого гудрона.

Исследованы остальные физико-химические свойства и групповой химический состав исходного сырья - масла Д-II, а также несulfированной части проб кислого масла, отобранных на опытной установке непрерывного действия и на промышленной установке периодического действия.

В таблице 4 дается изменение углеводородного состава сырья. Сопоставление технологических показателей сульфированного масла Д-II серным ангидридом (контактным газом) на установках периодического и непрерывного действия, показано в таблице 5.

Как видно из таблицы, степень вовлечения ароматических углеводородов в реакцию при непрерывном сульфировании в аппарате, обеспечивающем протекание реакции в тонком слое, более полная, чем при сульфировании в объёме (периодический процесс), причем образование кислого гудрона в первом случае значительно ниже, чем во втором.

Содержание сульфокислот в продукте, сульфированном на пилотной установке непрерывного действия больше, чем в товарном продукте, полученном на промышленной установке (20,4% против 17,6%).

Как известно, в случае производства присадки СК-3 сульфированное дизельное масло Д-II подвергается предварительной нейтрализации 20% водным раствором едкого натра.

Таблица 2  
Состав свежего и обработанного контактного газа

№№ опыта	Содержание компонентов, г/м <sup>3</sup>				SO <sub>2</sub> в отработанном газе, % в содержании в свежем газе	Степень использования SO <sub>2</sub> , %
	свежий газ		отработанный газ			
	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>		
6	16,7	285,9	23,0	19,4	6,8	93,0
7	14,3	205,8	21,8	19,8	6,9	90,7
9	13,2	354,0	25,3	16,5	8,0	94,3
			28,9	19,1	5,4	
До реконструкции	18,5	255,3	31,1	21,5	6,1	85,3
			21,6	37,4	14,7	

Таблица 3  
Анализ кислого гудрона

Продукт отобран с установки	Сульфокислот, %	Масла, %	Серной кислоты, %
До реконструкции	39,2	48,7	9,1
После реконструкции - 4	19,1	73,6	5,4
	19,3	73,6	5,6
С промышленной установки периодического действия	46,9	44,2	8,9

струкции. Выход кислого гудрона при непрерывном сульфировании несколько меньше, чем при периодическом процессе.

В стадии освоения промышленной установки периодического действия было установлено, что при сульфировании дизельного масла барботированием контактного газа образуется до 40% кислого гудрона. При этом расход 100%-ного серного ангидрида составляет 11,4-12,5% вес. на сырьё, а из этого количества газа уносится в атмосферу около 21,5% непрореагированного серного ангидрида.

Эти недостатки в условиях непрерывного сульфирования в значительной степени ликвидируются. В таблицах 2 и 3 приведен состав свежего и отработанного газа, а также анализ кислого гудрона.

Исследованы остальные физико-химические свойства и групповой химический состав исходного сырья - масла Д-II, а также несulfированной части проб кислого масла, отобранных на опытной установке непрерывного действия и на промышленной установке периодического действия.

В таблице 4 дается изменение углеводородного состава сырья. Сопоставление технологических показателей сульфированного масла Д-II серным ангидридом (контактным газом) на установках периодического и непрерывного действия, показано в таблице 5.

Как видно из таблицы, степень вовлечения ароматических углеводородов в реакцию при непрерывном сульфировании в аппарате, обеспечивающем протекание реакции в тонком слое, более полная, чем при сульфировании в объёме (периодический процесс), причем образование кислого гудрона в первом случае значительно ниже, чем во втором.

Содержание сульфокислот в продукте, сульфированном на пилотной установке непрерывного действия больше, чем в товарном продукте, полученном на промышленной установке (20,4% против 17,6%).

Как известно, в случае производства присадки СК-3 сульфированное дизельное масло Д-II подвергается предварительной нейтрализации 20% водным раствором едкого натра.

Таблица 2  
Состав свежего и отработанного контактного газа

№№ опыта	Содержание компонентов, г/м <sup>3</sup>				SO <sub>2</sub> в отработанном газе, % в содержании в свежем газе	Степень использования SO <sub>2</sub> , %
	свежий газ		отработанный газ			
	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>		
6	16,7	285,9	23,0	19,4	6,8	93,0
7	14,3	205,8	21,8	19,8	6,9	90,7
9	13,2	354,0	25,3	16,5	8,0	94,3
			28,9	19,1	5,4	
До реконструкции	18,5	255,3	31,1	21,5	6,1	85,3
			21,6	37,4	14,7	

Таблица 3  
Анализ кислого гудрона

Продукт отобран с установки	Сульфокислот, %	Масла, %	Серной кислоты, %
До реконструкции	39,2	48,7	9,1
После реконструкции - 4	19,1	73,6	5,4
	5	19,3	73,6
С промышленной установки периодического действия	46,9	44,2	8,9



Наименование продукта	Выход на сульфированного масла, %	Показатель предела-ления П 20 Д	Плотность, Д 20/4	Молекулярный вес	Вязкость, сСт		Групповой химический состав			Смолы
					при 50°C	при 100°C	парафиновое	нафтеновое	легкие и средние ароматические	
Исходное масло -Д-П	-	1,5004	0,9106	425	65,5	10,63	66,6	21,5	8,8	3,1
Несульфированные углеводороды после сульфирования масла на аппарате периодического действия	82,4	1,4868	0,8950	440	60,3	10,47	83,7	8,7	4,8	2,8
Несульфированные углеводороды после сульфирования масла на аппарате непрерывного действия	79,6	1,4800	0,8925	445	58,9	10,38	85,7	7,2	4,6	2,5

Углеводородный состав сырья и продуктов сульфирования

Таблица 4

Таблица 5  
Сопоставление технологических показателей процесса сульфирования масла ТТ-Д с средним технологическим показателем на установках периодического и непрерывного действия

Способ сульфирования	Анализ сульфированного масла		Выходы, % на исходное сырье	Расход SO <sub>2</sub> , % вес. на сырье	Степень использования SO <sub>2</sub> , %
	кислотность, мг/100г	кислотность, мг/100г			
В объеме периферийной промышленности (промышленная установка)	16,0-18,5	17,6	60-65	11,4-12,5	85,3
	21,8-23,2	20,4	77	6,5	94,0

Данный процесс на существующей промышленной установке производится в мешалках периодического действия и контролируется фенолфталеиновой бумагой.

В виду того, что осуществление контроля реакции нейтрализации сульфированного масла в указанных условиях трудно регулируемые, то наблюдается некоторый перерасход щелочи и затраты дополнительного времени.

С целью ликвидации этих недостатков, нами разработана схема непрерывной нейтрализации сульфированного масла Д-II едким натром. На рис.3 представлена схема автоматического регулирования непрерывной нейтрализации сульфированного дизельного масла.

Система автоматического регулирования выполнена на элементах АУС с использованием анализатора качества рН-метра и предназначена для регулирования соотношения двух параметров  $K = X:Y$ , т.е. расходов сульфированного дизельного масла и щелочи, с автоматической коррекцией по третьему параметру - величине нейтральности потока, это вызвано тем, что на нейтрализацию поступает сульфированное масло с различной кислотностью (16-26 мг/КОН) и щелочь крепостью (18-20%).

Описанная выше система автоматического регулирования непрерывной нейтрализации сульфированного дизельного масла едким натром позволяет вести процесс на оптимальном режиме, что облегчает получение качественной присадки и экономии сырья и реагентов. При этом цикл нейтрализации сокращается на два часа.

С целью изучения возможностей непрерывного процесса омыления сульфированного масла гидратом окиси бария и сушки омыленного продукта были проведены отдельные опыты на пилотной технологической установке (см.рис.4). Установлено, что процесс омыления сульфированного продукта гидратом окиси бария завершается в течение 7-10 минут, при следующем оптимальном условии процесса:

Температура омыления, °С	- 110-120
Время контактирования, мин.	- 7-10
Расход гидрата окиси бария, %	- 15
Производительность установки, кг/час	- 84

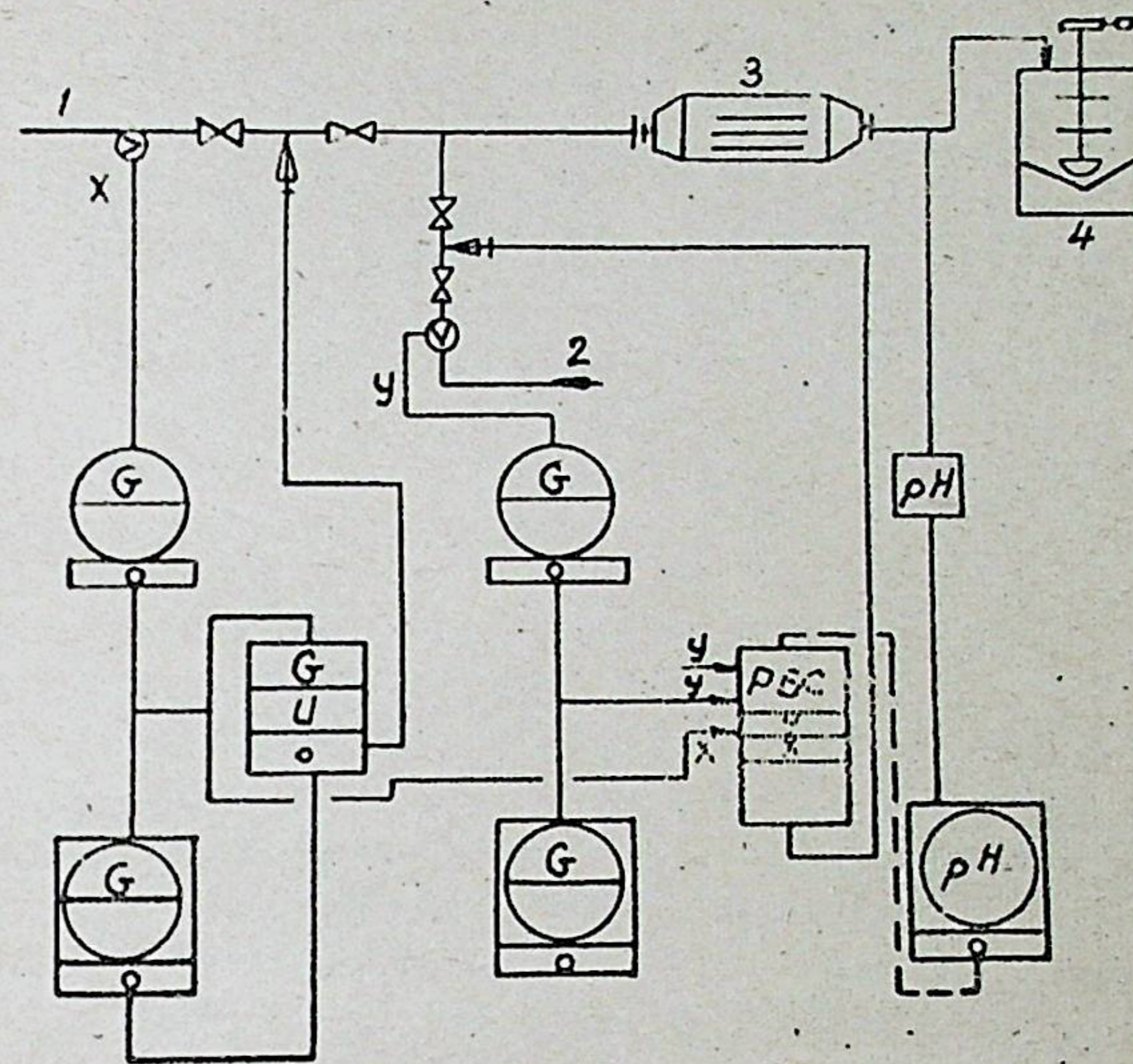


Рис.3 Технологическая схема автоматического регулирования непрерывной нейтрализации сульфированного продукта.

1. Расход сульфированного дизельного масла, 2. расход щелочи, 3. смеситель, 4. мешалка.

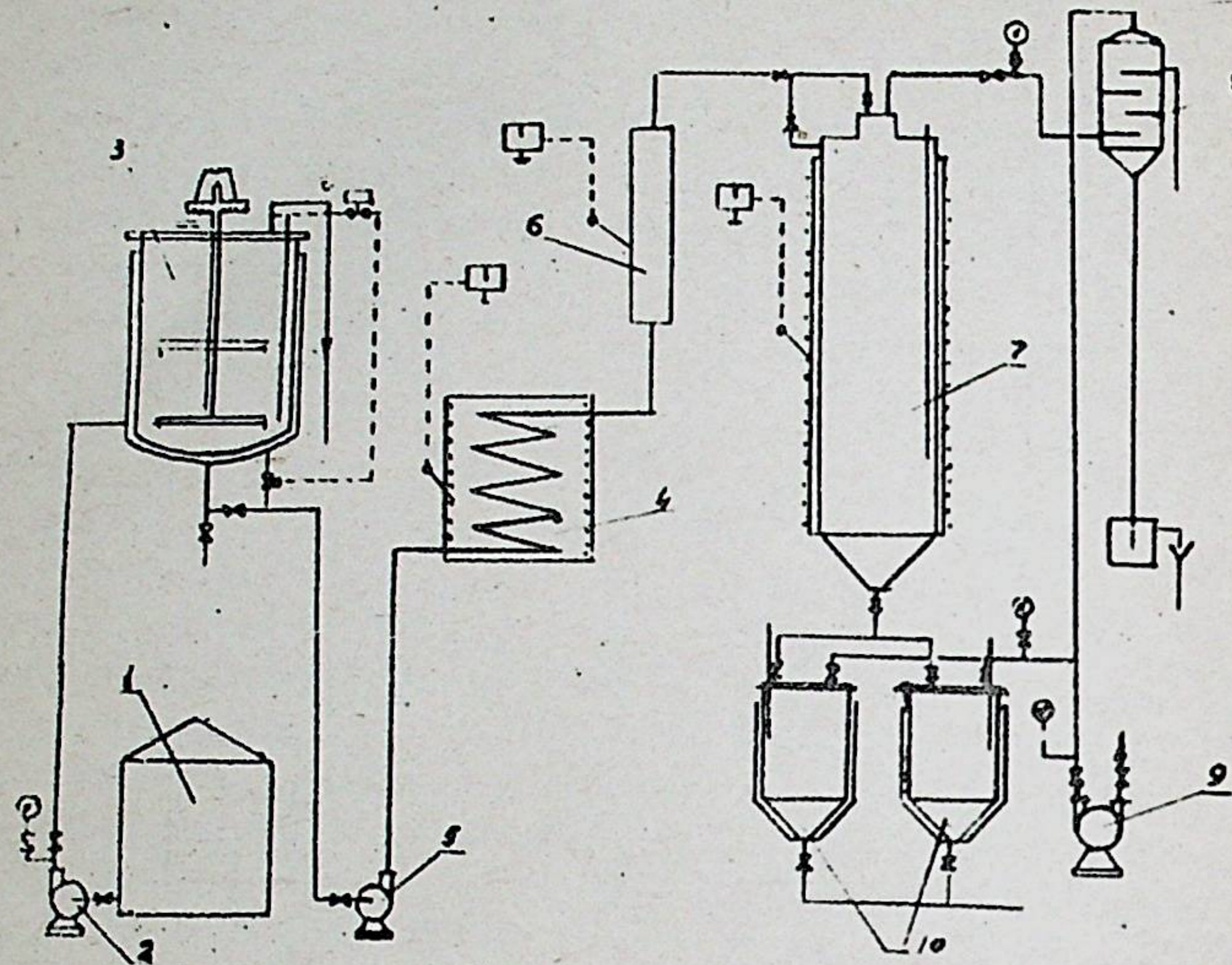


Рис.4 Технологическая схема пилотной установки процесса омыления и сушки сульфированного продукта.

- 1- емкость для сульфированного продукта 2- насос, 3- мешалка, 4- теплообменник, 5- насос, 6- реактор, 7- колонна осушитель, 8- баром-конденсатор, 9- насос, 10- емкость для присадки.

Сушка продукта после омыления в вакуум-колонне непрерывного действия при производительности 84 кг/час, температуре 100°C и вакууме 680 мм.рт.ст. позволяет за 15-20 минут получить присадку СБ-3 требуемых качеств с содержанием воды 0,10%.

Одним из узких мест в производстве различных присадок является отделение механических примесей. Разработка и осуществление мероприятий по уменьшению содержания механических примесей в присадках является актуальной проблемой.

Одной из наиболее эффективных композиций, разработанных ИХП Азерб.ССР является смесь присадок БФК и СБ-3, взятых в весовом соотношении 2:1. Присадка БФК и СБ-3 до настоящего времени центрифугировалась отдельно на различных заводах.

Нами изучалась возможность совместного центрифугирования этих присадок непосредственно на установке компаундирования.

Для проведения опытов были отобраны большие партии нефугованных присадок БФК (Сумгаитский завод присадок) и СБ-3 (БНЗ им. XXII съезда КПСС).

Характеристика этих присадок приведена в таблице 6.

Таблица 6

Характеристика присадок СБ-3 и БФК

Показатели качеств	П р и с а д к а		Смесь присадок БФК и СБ-3
	БФК-	СБ-3	
Зольность, %	9,6	6,2	8,46
Механические примеси, %	0,69	0,64	0,68
Вязкость при 100°C, сст	96,3	13,6	66,8
Температура вспышки, °C	160	198	182

Исследованиями установлено, что отделение механических примесей при центрифугировании происходит легче от совместного фугования присадок СБ-3 и БФК, чем эти же присадки, взятые отдельно.

Как видно из данной таблицы 7, после трехкратного центрифугования содержание механических примесей в композиции

присадок БЖ и СБ-3 снижается до 0,25%, что ниже уровня требуемого для этой композиции (0,30%)

Таблица 7

Качества присадок СБ-3 и БЖ

Показатели качеств	Кратность центрифугования		
	I	II	III
Зольность, %	8,3	8,1	8,0
Механические примеси, %	0,46	0,32	0,25

В последнее время к качеству присадок предъявляются высокие требования в отношении их степени чистоты. Существующие на промышленных установках центрифуги не обеспечивают этих качеств для всех выпускаемых присадок. Для получения присадок СБ-3 и БЖ улучшенного качества и организации их промышленного производства в цехе №6 БНЗ им.ХХП съезда КПСС нами была сооружена и освоена установка со сверхцентрифугой СГО-150 (максимальный фактор разделения 15000).

Характеристика присадок БЖ и СБ-3 до отделения механических примесей, а также после их центрифугирования на центрифуге СГО-150 показана в таблице 8.

Таблица 8

Характеристика присадок СБ-3 и БЖ

Показатели качеств	П р и с а д к и			
	до отделения механических примесей		после центрифугирования	
	СБ-3	БЖ	СБ-3у	БЖу
Зольность, %	7,6	14,4	6,9	12,6
Механические примеси, %	0,84	2,0	0,07	0,08
Степень чистоты, мг/100 мг масла	2000	1400	660	270
Вязкость при 100°C, сст	14,3	198,3	13,2	198,0
Температура вспышки, °C	210	165	208	165

Одним из важных вопросов промышленности является максимальное и рациональное использование отходов производства. Известно, что в процессе фугования всех присадок в качестве отхода получается "лепешка", которая в ряде случаев достигает значительных количеств. Гидрат окиси бария, применяемый при производстве присадок СБ-3, БЖ и др. является дефицитным и дорогостоящим реагентом. В то же время остатки после фугования всех присадок (осадок или так называемая "лепешка") содержит в своем составе некоторое количество невошедшего в реакцию гидрата окиси бария, а также присадки.

Выход этих отходов составляет 15-16% на готовую присадку СБ-3 и 8-10% на присадку БЖ. Образование механических примесей при получении металлосодержащих присадок практически неизбежно, так как для достижения оптимальной скорости и полноты реакции, а также известного запаса щелочности при нейтрализации сульфированного масла (производство СБ-3) и продукта формальдегидной конденсации (производство БЖ), в реакционную смесь вводят избыточное, против стехиометрии количество гидрата окиси бария.

В связи с этим исследование отходов от центрифугирования с целью изучения возможности их рационального использования представлял несомненный интерес.

Нами были отобраны средние пробы "лепешек" от центрифугирования присадок СБ-3 (БНЗ им.ХХП съезда КПСС) и БЖ (Сумгаитский завод присадок).

Экстракцией бензолом остатки от центрифугирования этих присадок были разделены на органическую часть и собственно механические примеси (неорганическую часть). Органическая часть, освобожденная от растворителя по всем показателям соответствовала товарным присадкам. Например, зольность экстрактов от "лепешек" СБ-3 и БЖ при отсутствии механических примесей соответствовала 6,9% и 11,7%.

Выход органической части составлял 33,2% на "лепешку" СБ-3 и 40,8% на "лепешку" БЖ. Практическое извлечение органической части из "лепешек" осуществлялось путем применения

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук Армянской ССР

маловязного масла ИС-12 в соотношении 1:1. Экстракция производилась при перемешивании и нагревании до 90°C.

После центрифугирования масляной суспензии содержание присадки в нём достигла не менее 30%. Масло с экстрагированными присадками при отсутствии механических примесей имело зольность 1,7% СБ-3 и 3,4% БФК.

Собственно механические примеси (неорганическая часть "лепешки") после экстракции бензолом или маслом ИС-12 представляет собой сухой светлосерый порошок.

Содержание бария в очищенных от органической части механических примесей для присадки СБ-3 и БФК соответственно равно 56 и 62%. Столь высокое содержание бария независимо от химической формы (BaO либо BaCO<sub>3</sub>) побудило нас использовать механические примеси этих присадок в качестве вторичного сырья для омыления этих же присадок.

Присадка СБ-3 синтезированная с использованием "лепешки" от фугования присадки в промышленности, имела зольность 5,7% при содержании механических примесей 0,21%.

Ввиду того, что эта присадка не имеет кондиционных качеств по зольности, далее омыление сульфированного масла производилось в двух стадиях.

В первой стадии омыление производилось "лепешкой", а во второй чистым гидратом окиси бария. Присадка СБ-3 была получена при расходе 10% "лепешки" от фугования присадки СБ-3 и 5% свежего гидрата окиси бария.

Присадка СБ-3, полученная таким путем, имела зольность 6,7% при содержании механических примесей 0,16%, вязкость при 100°C - 13,8 сст. Эта присадка по всем основным показателям отвечает требованиям ГОСТ 10534-63 на товарную присадку СБ-3. Выход присадки составил 105,6% на сульфированное масло.

Для омыления продуктов конденсации алкилфенола с формальдегидом вместо гидрата окиси бария было подано 40% "лепешки" от центрифугирования присадки БФК. Омыление проводилось при непрерывном перемешивании при температуре 110°C в течение 50-минут, после чего температура повышалась до 120°C и перемешивание продолжали в течение одного часа. Присадка

БФК, приготовленная на базе "лепешки" от фугования имела зольность 8,0%, при содержании механических примесей 0,13%.

Для достижения уровня зольности товарной присадки, была осуществлена нейтрализация конденсированного продукта в две ступени: сначала 20% "лепешки" от фугования присадки БФК и через 30 минут - 15% свежего гидрата окиси бария. При этом общее время нейтрализации составляет 50 минут при постоянном перемешивании и температуре 110°C, затем - сушки при 120°C в течение одного часа.

Готовая присадка имела зольность 10,1% при содержании механических примесей 0,07%, она отвечала основным требованиям МРТУ 38-1-22-66 на товарную присадку БФК. Выход присадки составил 109,5% на конденсированный продукт. Присадка БФК, полученная на основе этого же конденсированного продукта нейтрализацией 25% свежего гидрата окиси бария по технологии, принятой в промышленности, была идентична присадке, синтезированной в две ступени с использованием 20% "лепешки" и 15% гидрата окиси бария (см. таблицу 9).

Таблица 9

Сравнительные данные синтезированных присадок с применением "лепешек"

Наименование присадок	Нейтрализующий агент, %		Качества присадок		
	"лепешка"	гидрат окиси бария	зольность, %	механические примеси, %	вязкость при 100°C сст
СБ-3	20,0	-	5,7	0,21	13,0
"-	10,0	5,0	6,7	0,16	13,8
"-	-	12,0	6,8	0,24	13,9
БФК	40,0	-	8,0	0,13	103,5
"-	20,0	15,0	10,2	0,07	109,6
"-	-	25,0	10,2	0,11	110,9

Таким образом, показана возможность извлечения активной части присадок, увлекаемых остатками от центрифугирования,

а также принципиальная возможность вовлечения отходов - остатков от центрифугирования в производство присадок.

Возвращение "лепешки" от фугования для повторного использования в процессе омыления позволило сократить общий расход гидрата окиси бария при производстве присадки СБ-3 на 7%. Исходя из выработки присадки СБ-3 18000 т/год выход остатков от центрифугирования ("лепешка") составит:

$$\frac{18000 \times 15}{100} = 2700 \text{ т/год}$$

отсюда потери присадки, увлеченные мех.примесями

$$\frac{2700 \times 33}{100} = 890 \text{ т/год}$$

что составляет: 100 руб/т x 890 т/год = 89000 руб/год

При омылении в 2 ступени вместо 12% Ba(OH)<sub>2</sub> можно израсходовать 10% "лепешки" и 5% Ba(OH)<sub>2</sub>. Таким образом, экономия в расходе Ba(OH)<sub>2</sub> составит:

$$\frac{18000 \times 7}{100} = 1260 \text{ т/год}$$

или 339 руб/т x 1260 т/год = 427000 руб/год

Вместе с возвратом присадки, увлеченный мех.примесями, годовая экономия при использовании остатков от центрифугирования составит:

$$427000 + 89000 = 516000 \text{ руб/год.}$$

Результаты работ, проведенных в направлении усовершенствования технологии производства сульфонатных присадок СБ-3 и СК-3 позволили разработать новую, принципиально отличающую, непрерывную схему процесса их получения.

Рис.5.

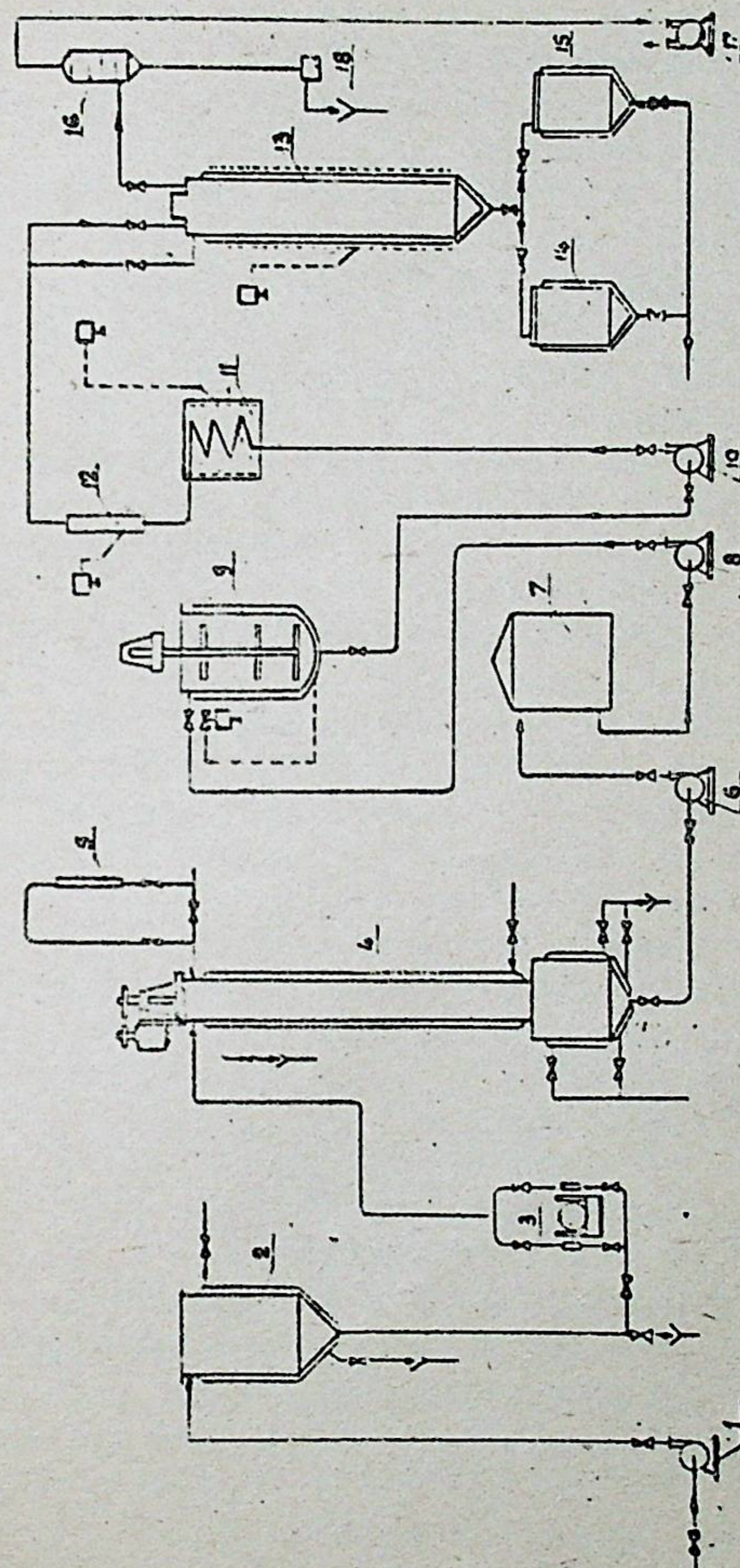


Рис.5. Принципиальная технологическая схема производства сульфонатных присадок СК-3 и СБ-3

1, 3, 6, 8, 10 - насосы; 2 - емкость; 4 - сульфатная; 5 - расходомер; 7 - емкость для сульфированного масла; 9 - мешалка; 11 - теплообменник; 12 - насос; 13 - осушительная колонна; 14, 15 - емкости для присадки; 16 - барометрический; 17 - вакуум насос; 18 - колодец.

ВЫВОДЫ

1. Освоена и пущена в эксплуатацию установка по промышленному производству сульфонатных присадок СК-3, СБ-3 и комбинированной присадки АзНИИ-8у, представляющей собой композицию присадок СБ-3 и алкилфенольной присадки АзНИИ-7.

2. Организовано промышленное производство высококачественных автотракторных масел с присадками СК-3, СБ-3 и АзНИИ-8у, отвечающих всем требованиям ГОСТа 1862-63. Выработка автотракторных масел с этими присадками, в настоящее время составляет значительную часть всех автотракторных масел, получаемых из бакинских нефтей.

3. Изменением технологических параметров и количества очистных реагентов при производстве базовых моторных масел из бакинских нефтей улучшена их физико-химическая характеристика и восприимчивость их к присадкам.

4. В целях усовершенствования технологии производства сульфонатных присадок выполнены следующие работы: Спроектирована, сооружена и освоена непрерывная установка сульфирования дизельного масла Д-II, с газообразным серным ангидридом. Найдены оптимальные условия процесса сульфирования. Показано значительное преимущество непрерывного процесса по сравнению с существующим периодическим.

5. С целью улучшения показателей сульфирования, уменьшения количества отхода - кислого гудрона и эффективного использования серного ангидрида внесены изменения в конструкцию реактора, а именно: увеличена подвижность лопастей, изменены сечения втулок и ход газового потока в рабочей трубе.

6. Разработана и освоена принципиальная технологическая схема процесса непрерывной нейтрализации сульфированного масла Д-II едким натром с автоматической регулировкой, подачи щелочи и сульфированного масла при производстве присадки СК-3.

7. Показана возможность и целесообразность осуществления процессов нейтрализации сульфированного дизельного масла гидратом окиси бария и сушки присадки на установках непрерывного действия. Внедрение непрерывных процессов в производ-

стве даст ежегодную экономию в размере 461,5 тыс.руб.

8. Исследованиями установлены, что отделения механических примесей при центрифугировании от совместного фугирования присадок СБ-3 и БФК происходит легче, чем эти же присадки, взятые раздельно.

9. Разработана технология получения и освоено промышленное производство присадки СБ-3 улучшенной, со степени чистоты 700-750 против 2000 для обычной СБ-3. Составлены и утверждены ТУ на эти присадки.

10. Показана эффективность вовлечения отхода-остатка от центрифугирования в производство присадки СБ-3 и БФК в качестве реагента омыления, что значительно сокращает общий расход гидрата окиси бария. Годовая экономия от общего расхода гидрата окиси бария при производстве присадки СБ-3 составляет 516 тыс.рублей.

II. Рекомендована принципиальная схема промышленной установки по производству сульфонатных присадок с учётом включения разработанных нами непрерывных узлов сульфирования, нейтрализации омыления и сушки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЯХ:

1. Ю.Г.Шихалиев, И.А.Оруджева, Я.И.Эминбейли АНХ, №7, 1967г.
2. К.И.Садыхов, Ю.Г.Шихалиев, Е.Л.Юрина АНХ, №8, 1967 г.
3. И.А.Оруджева, Я.И.Эминбейли, Ю.Г.Шихалиев АНХ, №II, 1968г.
4. И.И.Намазов, Я.И.Эминбейли, Д.Г.Гасанов, Р.Г.Рзаев, Ю.Г.Шихалиев АНХ, №9, 1970 г.

и ДОЛОЖЕНЫ НА:

Республиканской научно-технической конференции "Смазочные масла и присадки к ним" (Баку, 22 мая 1968 г.).  
Техсовете Сумгаитского завода присадок (г.Сумгаит, завод присадок, 1970 г.).  
Ученом совете ИХП АН Азерб.ССР (г.Баку, 1970 г.)