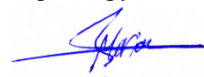


На правах рукописи



Ахмад Мария

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ГАЗОЙЛЕЙ ВИСБРЕКИНГА И ЗАМЕДЛЕННОГО
КОКСОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МАЛОСЕРНИСТЫХ
СУДОВЫХ ТОПЛИВ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Гайле Александр Александрович
Официальные оппоненты	Теляшев Эльшад Гумерович , доктор технических наук, профессор, чл.-корр. АН Республики Башкортостан, засл. деятель науки Российской Федерации, Республики Казахстан, Республики Башкортостан, акционерное общество «Институт нефтехимпереработки», научный руководитель – заместитель генерального директора Рудко Вячеслав Алексеевич , кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», исполнительный директор Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»
Ведущая организация	Общество с ограниченной ответственностью Научно-Исследовательский и Проектный Институт «ПЕГАЗ»

Защита состоится 12 декабря 2024 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.05, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24–26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по ссылке: <https://technolog.edu.ru/filecat/501>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24–26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



кандидат химических наук, доцент
Клементьев Василий Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Газойли термических процессов переработки нефтяных остатков, получающиеся на установках замедленного коксования и висбрекинга, характеризуются низким качеством по сравнению с прямогонными дистиллятными фракциями. Они имеют повышенное содержание азотистых гетероциклических соединений ароматического характера, дезактивирующих катализаторы процессов производства моторных топлив, сераорганических соединений тиофенового типа, трудно поддающихся гидрогенолизу, полиароматических углеводородов, при сгорании которых образуется повышенное количество твердых частиц с сорбирующимися канцерогенными веществами. Полициклоарены характеризуются также низкими цетановыми числами, которые в недостаточной степени повышаются при гидрировании ароматических колец.

Газойли вторичных высокотемпературных процессов нефтепереработки не удовлетворяют современным экологическим требованиям по содержанию серы даже в судовых топливах, использующихся при плавании судов в открытых акваториях, не более 0,5 % мас. Газойли установок коксования и висбрекинга добавляют в небольших количествах, как правило, не более 20–30 % мас. к прямогонным дистиллятам, но гидрооблагораживание смесей приходится проводить при повышенных температуре и давлении, расходе водорода и пониженной объемной скорости подачи сырья, что приводит к значительным капитальным и эксплуатационным затратам.

В то же время, гетероциклические компоненты ароматического характера и полиароматические углеводороды, трудно поддающиеся деструкции и гидрированию при гидроочистке, способны к специфическим взаимодействиям с полярными селективными растворителями – к образованию стабильных π-комплексов, а гомологи пиррола, индола, карбазола – и к образованию водородных связей с протоноакцепторными растворителями, и поэтому должны легко экстрагироваться. Таким образом, актуально исследование эффективности экстракционной очистки легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования, газойля висбрекинга, проверка возможности использования полученных рафинатов в качестве компонентов судовых топлив.

Степень разработанности темы исследования

В СПБГТИ(ТУ) проведены исследования экстракционной очистки легкого и тяжелого вакуумных газойлей *N,N*-диметилформамидом и *N*-метилпирролидоном, установлена возможность получения компонентов судовых топлив с содержанием серы 0,5 % мас. Однако при содержании серы в сырье 1,65–

1,72 % мас. массовое соотношение экстрагентов к сырью должно быть для этого 3:1 и более. Прямогонные дистилляты, особенно тяжелый вакуумный газойль, содержат гетероциклические компоненты с длинными алкильными заместителями и тиацикланы с несколькими насыщенными циклами, по отношению к которым селективность экстрагентов снижается.

Газойли высокотемпературных процессов – более благоприятное сырье для экстракционной очистки, так как при температуре около 500 °С алкильные заместители, диалкилсульфиды, тиацикланы подвергаются деструкции по C–C и S–C-связям с невысокой энергией разрыва по сравнению с S–C_{ар} и N–C_{ар} связями.

Цели и задачи

1. Установление сравнительной эффективности экстракционного обогащения прямогонных дистиллятов различного фракционного состава, газойлей висбрекинга, легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования *N,N*-диметилформамидом, *N*-метилпирролидоном и смесями растворителей на их основе.

2. Установление сравнительной степени извлечения сернистых, азотистых компонентов, моно-, ди- и три+- ароматических углеводородов и олефинов при экстракционной очистке газойлей вторичных термических процессов, полученных на промышленных установках.

3. Разработка основ экстракционной технологии – выбор эффективных экстрагентов и смесей растворителей, определение параметров процессов экстракции, – позволяющих получать из газойлей замедленного коксования и висбрекинга компоненты судового топлива с содержанием серы не более 0,5 % мас., низким содержанием азота и полиароматических углеводородов, цетановыми индексами не менее 45.

Научная новизна

1. Эффективность обессеривания нефтепродуктов при экстракционной очистке нефтепродуктов повышается в следующем ряду:

легкий вакуумный газойль < атмосферный газойль < тяжелая дизельная фракция < газойль висбрекинга < легкая дизельная фракция ≈ керосиновая фракция < легкий газойль каталитического крекинга < тяжелый газойль замедленного коксования < легкий газойль замедленного коксования.

2. Компоненты, входящие в состав газойлей термических процессов, располагаются в следующий ряд по степени извлечения при экстракции:

азотистые > три+- арены > сернистые ≈ диароматические углеводороды > моноароматические углеводороды > олефины.

3. В качестве экстрагента для облагораживания тяжелой фракции газойля висбрекинга предложено использовать смешанный селективный растворитель *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолин-3, позволяющий значительно повысить выход рафината.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Трехступенчатой экстракционной очисткой фракции 267–418 °С газойля замедленного коксования Омского НПЗ *N,N*-диметилформамидом при низком массовом соотношении к сырью 0,3:1 можно снизить содержание серы с 0,926 % мас. в сырье до 0,428 % мас. в рафинате.

2. При четырехступенчатой противоточной экстракции газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» *N,N*-диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0,75:1 содержание серы снижается с 1,986 % мас. до 0,731 % мас. в рафинате. Смешением рафинатов экстракционной очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования возможно получение судового топлива, содержащего 0,5 % мас. серы, удовлетворяющего экологическим требованиям.

3. Выход рафинатов может быть повышен при использовании многоступенчатой противоточной экстракции и экстракционных систем полярный экстрагент – неполярный растворитель, например, *N,N*-диметилформамид – гептан. Гептан концентрирующийся в рафинатной фазе, повышает селективность выделения аренов и гетероциклических соединений ароматического характера, однако содержание общей серы в рафинате может повышаться, так как гептан образует с насыщенными сернистыми компонентами системы с меньшими положительными отклонениями от идеального состояния по сравнению с полярными экстрагентами.

Методология и методы исследования

При выполнении работы проведены следующие лабораторные исследования:

- одноступенчатые и многоступенчатые экстракции газойлей замедленного коксования и висбрекинга в перекрестном токе и противотоке в системе термостатированных делительных воронок с использованием *N,N*-диметилформамида и его смесей с *N*-метилморфолином-3, *N*-метилпирролидона и его смеси с 2 % мас. воды;
- одноступенчатые экстракции различных прямогонных дистиллятов и газойлей вторичных процессов нефтепереработки с использованием смеси *N*-метилпирролидон – этиленгликоль состава 60:40 % мас. при одинаковых условиях – температуре 40 °С и массовом отношении экстрагент :

сырье 1:1 для установления сравнительной эффективности экстракционной очистки различных видов сырья.

Анализ состава сырья и продуктов проводили с использованием следующих методов:

- содержание моно-, ди- и три+- ароматических углеводов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции по ГОСТ EN 12916 на жидкостном хроматографе Pro Star (Varian, США);
- содержание общей серы – методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии по методу ASTM D2622 на анализаторе серы Mini-Z (Rigaku, Япония);
- содержание общего азота – методом ASTM D5762 высокотемпературного сжигания в среде кислорода с последующим хемилюминесцентным детектированием на анализаторе азота Antek 9000 (Antek, США);
- бромное число – по стандартному методу потенциометрического титрования ASTM D1159;
- цетановый индекс – расчетным методом по ГОСТ 27768;
- фракционный состав – методом D7345 на автоматизированном аппарате микродистилляции PMD 110 (ISL, Франция).

Положения, выносимые на защиту

- Результаты одноступенчатой экстракции различных прямогонных фракций и газойлей висбрекинга, замедленного коксования и каталитического крекинга смесью *N*-метилпирролидона с этиленгликолем при одинаковых параметрах процесса для определения сравнительной эффективности обессеривания;
- Результаты одноступенчатой и многоступенчатых экстракций газойлей замедленного коксования *N,N*-диметилформамидом и *N*-метилпирролидоном;
- Результаты экстракционной очистки газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом и смесями с *N*-метилморфолиноном-3;
- Принципиальная технологическая схема экстракционного облагораживания газойлей замедленного коксования и висбрекинга.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием методик экспериментальных исследований и согласованностью полученных результатов в зависимости от соотношений экстрагентов к сырью и от числа теоретических ступеней экстракции.

Основные результаты работы были представлены двумя докладами на IV международном научно-техническом форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия – 2021» (г. Минск, 22 – 24 ноября 2021г.), одним докладом на V международном форуме Нефтегазохимия – 2022 (г. Минск, 2 – 4 ноября 2022г.), а также четырьмя тезисами на конференциях «Неделя науки – 2021, 2023 и 2024» и «Традиции и Инновации – 2021» СПбГТИ(ТУ) (г. Санкт-Петербург).

По материалам диссертации опубликованы 9 статей, все они входят в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, в том числе 3 статьи в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, тезисы 7 докладов на конференциях, в том числе 3 докладов на международных научно-технических форумах.

Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 72 таблицы и 15 рисунков, и содержит разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы, включающий 192 наименования.

Основное содержание работы

Во **введении** изложено обоснование актуальности диссертационной работы, приведены цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** «Литературный обзор» приведены современные требования к дизельным и судовым топливам, краткие сведения о технологии термических процессов переработки нефтяных остатков – висбрекинга и замедленного коксования, химизме реакций термического разложения углеводородов и гетероатомных компонентов нефти; перечислены проблемы гидрооблагораживания газойлей термических процессов, альтернативные негидрогенизационные методы получения экологически чистых дизельных и судовых топлив, в том числе экстракционным методом облагораживания прямогонных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки. Рассмотрены также направления использования ароматических экстрактов.

В **второй главе** «Экспериментальная часть» приведены методики одноступенчатой и многоступенчатой противоточной экстракционной очистки нефтяного сырья и в перекрестном токе. Описаны методы анализа образцов сырья и полученных рафинатов, а также использованные приборы и оборудование. Приведена характеристика использованных в работе образцов газойлей установки висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», легкого и тяжелого газойлей установки замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из мазута того же завода, а также тяжелого газойля с установки замедленного коксо-

вания Омского НПЗ. Обоснован выбор селективных растворителей, использованных в работе, – *N*-метилпирролидона, *N, N* - диметилформамида, а также более высокоселективных экстрагентов, добавляемых для образования гетерогенных систем с некоторыми из образцов сырья и для повышения выхода рафинатов, – этиленгликоля и *N*-метилморфолинона -3.

В третьей главе приводится обсуждение результатов экспериментов.

В разделе 3.1 приведены результаты экстракционной очистки газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом и системами на его основе.

В работе приведены материальные балансы и результаты одноступенчатой экстракции газойля висбрекинга при 50°C *N,N*-диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0,4:1, 0,5:1, 0,75:1 и 1:1, а также четырехступенчатых экстракций в перекрестном токе и противотоке. Одноступенчатая экстракция не позволяет и при соотношении экстрагента к сырью 1:1 получить компонент судового топлива с содержанием серы 0,5 % мас.

Зависимость содержания серы в рафинатах от массового отношения ДМФА : сырье представлена на рисунке 1, из которых следует, что при четырехступенчатой экстракции в перекрестном токе содержание серы может быть снижено до 0,5% мас. при значении S/F около 0,6:1, но при низком выходе рафината. Выход рафината существенно увеличивается при противоточной экстракции, однако для достижения требуемого содержания серы при небольшой экстраполяции линейной зависимости на рис. 1 необходимое соотношение S/F составит около 0,9:1.

Это соотношение ДМФА к газойлю висбрекинга в 3-3,5 раза ниже, чем при экстракционной очистке вакуумных газойлей ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Более высокая эффективность экстракционной сераочистки газойля висбрекинга может быть объяснена деструкцией алкильных заместителей в молекулах гетероциклических сернистых компонентов ароматического характера (гомологов тиафена, бензотиафена, дибензотиафена) и термически менее стабильных насыщенных сернистых соединений – меркаптанов, диалкилсульфидов, диалкилдисульфидов, тиацикланов, сравнительно плохо экстрагирующихся полярными апротонными растворителями типа ДМФА.

Остающиеся после процесса висбрекинга термически стабильные при 500°C и выше голаядерные сераорганические компоненты ароматического характера (бензотиафен, дибензотиафен) или их гомологов с метильными группами образуют π -комплексы с молекулами ДМФА, более стабильные, чем арены с тем же числом ароматических колец, что обусловлено сопряжением неподеленных пар электронов атомов серы с двойными связями тиафенового цикла, и легко экстрагируются.

Таблица 1 – Физико-химические показатели рафинатов, полученных при четырех-ступенчатой экстракции газойля висбрекинга ДМФА.

Показатель	Сырье	ДМФА : сырье					
		перекрестный ток			противоток		
		0,4:1	0,5:1	0,75:1	0,4:1	0,5:1	0,75:1
Выход рафината, %мас	-	44,8	36,0	33,7	75,6	73,1	60,9
Содержание серы, %мас	1,896	0,691	0,604	0,369	1,31	1,06	0,731
Содержание азота, ppm	380	72	57	27	90	87	65
Содержание МАУ, %мас	23,8	12,1	12,0	7,6	19,1	19,0	15,5
Содержание ПАУ, %мас	10,0	2,1	2,2	0,9	4,4	3,7	2,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	31	21,4	23,6	21,0	27,8	27,5	27,3
Степень извлечения соединений, %мас.							
сернистых	-	83,7	88,5	93,4	47,8	59,1	76,5
азотистых		91,5	94,6	97,6	82,1	83,3	89,6
моноаренов		77,2	81,8	89,2	39,3	41,7	60,3
полиаренов		90,6	92,1	97,0	66,7	73,0	87,8
непредельных углеводородов		69,1	72,6	77,2	32,2	35,2	46,4

Степень извлечения компонентов газойля висбрекинга, как следует из данных таблицы 1, изменяется при противоточной экстракции в следующем ряду: азотистые соединения > полиарены > сернистые > моноароматические углеводороды > олефины.

Наибольшая эффективность экстракции азотистых соединений обусловлена тем, что в газойлях висбрекинга практически все они ароматического характера, и способны к образованию не только стабильных π -комплекссов, но гомологи пиррола, индола, карбазола с подвижным атомом водорода при азоте – и к образованию

стабильных водородных связей с протоноакцепторными растворителями типа ДМФА и *N*-метилпирролидона.

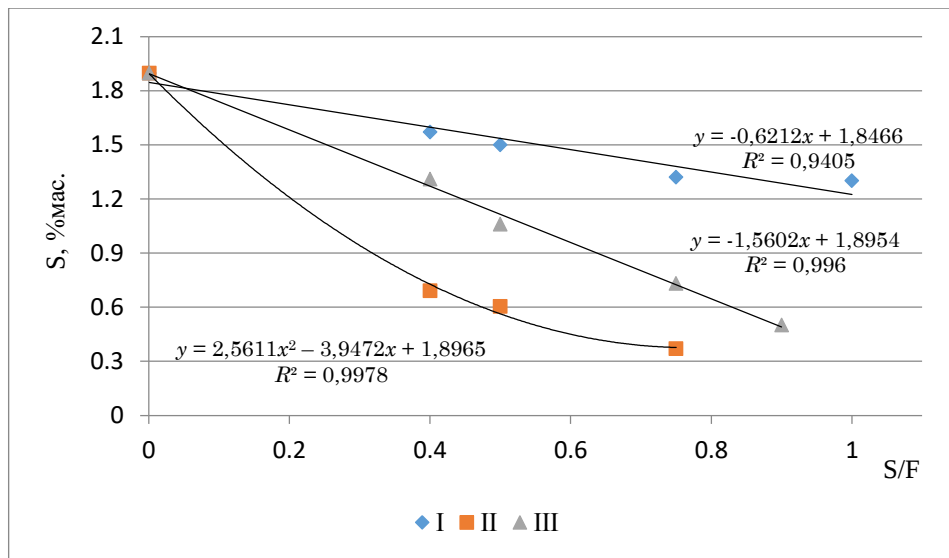


Рисунок 1 – Зависимость содержания серы в рафинах газойля висбрекинга от массового отношения ДМФА : сырье при одноступенчатой экстракции (I), четырехступенчатой перекрестноточной (II) и противоточной (III) экстракциях

Меньшая степень извлечения сернистых компонентов по сравнению с полиаренами объясняется малой длительностью пребывания сырья в печи и сокинг – камере, поэтому в газойле висбрекинга частично остаются сераорганические насыщенные компоненты, которые не способны к специфическим взаимодействиям и плохо экстрагируются апротонными растворителями.

Моноароматические углеводороды и олефины способны к образованию π -комплексов с ДМФА, но их стабильность снижается при уменьшении числа ароматических циклов и двойных связей в молекулах экстрагируемых компонентов.

Сернистые и азотистые соединения концентрируются в тяжелой фракции газойля висбрекинга. Вакуумной перегонкой газойль висбрекинга Киришского НПЗ разделили на легкую (204-264°C) и тяжелую (257-343°C) фракции. Легкую фракцию очищали ДМФА, а тяжелую – смесью ДМФА с более селективным *N*-метилморфолиноном-3 при соотношении к сырью 1,5:1 мас. Содержание серы в полученных рафинах составило 0,240% мас. при четырехступенчатой противо-

точной экстракции легкой фракции и 0,952% мас. при двухступенчатой экстракции в перекрестном токе тяжелой фракции. Смешением рафинатов получена основа судового топлива с содержанием серы 0,5% мас.

В разделе 3.2 приведены результаты экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) с установки Омского НПЗ, а также легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК) и ТГЗК, полученного из гудрона установки АВТ–6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» на лабораторной установке кафедры ресурсосберегающих технологий СПбГТИ(ТУ).

На установке замедленного коксования Омского НПЗ остаточное нефтяное сырье подвергается значительно более длительной, многочасовой высокотемпературной обработке при 450-500°C по сравнению с сырьем процесса висбрекинга. В результате при замедленном коксовании получают газойли с высоким содержанием азотистых компонентов за счет разложения порфиринов и деалкилирования заместителей высококипящих соединений азота, а также сераорганических соединений ароматического характера. Поэтому экстракционная очистка газойлей замедленного коксования еще более эффективна, чем газойлей висбрекинга и тем более прямогонных фракций. Об этом свидетельствуют результаты экстракционной очистки ТГЗК Омского НПЗ, полученные нами, в сравнении с литературными данными той же лаборатории по экстракции тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) (таблица 2).

Таблица 2 – Степень извлечения сернистых соединений (α) при одноступенчатой экстракции газойлей *N*-метилпирролидоном

Массовое отношение <i>N</i> -МП : ТГЗК	α	Массовое отношение <i>N</i> -МП : ТВГ	α
0,3 : 1	51,4	1,0 : 1	31,3
0,5 : 1	67,5	1,5 : 1	44,5
		2,0 : 1	52,0
		3,0 : 1	66,1

Как следует из представленных данных, одинаковая степень извлечения сернистых соединений обеспечивается при экстракционной очистке ТГЗК при соотношении *N*-метилпирролидона к сырью в 6-7 раз меньшем, чем при экстракции ТВГ.

Приведены результаты одноступенчатой экстракционной очистки ТГЗК с установки Омского НПЗ *N*-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью

0,3:1 и 0,5:1, *N*-метилпирролидоном с 2% мас. воды при S/F 0,5:1, экстракционной системой *N*-метилпирролидон – гептан при массовом отношении компонентов системы к сырью 0,5:1 и 0,2:1 соответственно, а также трехступенчатой экстракции в перекрестном токе *N*-метилпирролидоном с 2% мас. воды.

Добавление 2% мас. воды к *N*-метилпирролидону приводит к увеличению выхода рафината на 5,8% мас. при одинаковом снижении содержания серы – 0,926% мас. в сырье до 0,642% мас. в рафинате. Полученные результаты можно объяснить увеличением селективности *N*-метилпирролидона при добавлении самого селективного растворителя – воды, которое приводит к снижению содержания насыщенных углеводородов в экстракционной фазе и *N*-метилпирролидона в рафинатной фазе. К еще большему увеличению выхода рафината – на 9% мас. приводит использование экстракционной системы *N*-метилпирролидон – гептан, но степень извлечения сернистых соединений снижается с 63,5 до 55,5% мас. Полученные результаты можно объяснить тем, что *N*-метилпирролидон, концентрирующийся в экстракционной фазе, селективен по отношению к сернистым соединениям ароматического характера, а гептан, концентрирующийся в рафинатной фазе, селективен к насыщенным сернистым компонентам, частично остающимся в газойле замедленного коксования.

N-Метилпирролидон проявляет чрезмерно высокую растворяющую способность по отношению к компонентам ТГЗК. Более высокий выход рафинатов обеспечивается при экстракции *N*, *N*-диметилформамидом (таблица 3) Как следует из данных, приведенных в таблице 3, высокая степень извлечения азотистых, сернистых компонентов, полиароматических углеводородов при экстракционной очистке ТГЗК обеспечивается даже в процессе одноступенчатой экстракции при очень низком соотношении ДМФА к сырью (0,3-0,5):1. При трехступенчатой экстракции в перекрестном токе допустимый уровень содержания серы в судовом топливе 0,5% мас. достигается с запасом при соотношении ДМФА к ТГЗК 0,3:1.

Выход рафината может быть повышен на 15-20% мас. при переходе от перекрестноточной экстракции к противоточному процессу при одновременном увеличении числа теоретических ступеней экстракции с трех до 5-6, обычно обеспечиваемым промышленными экстракторами.

Снижение содержания азота и серы наглядно показано на рисунках 2 и 3.

Таблица 3 – Характеристика рафинатов, полученных экстракционной очисткой Омского тяжелого газойля замедленного коксования ДМФА

Показатель	ТГЗК	Соотношение ДМФА к сырью		
		0,3:1	0,5:1	0,3:1*
Выход рафината, %мас.	-	59,0	54,8	45,7
Содержание серы, %мас.	0,926	0,712	0,598	0,428
Содержание азота,ppm	3420	1765	1189	510
Содержание аренов, %мас:	46,7	37,4	31,9	26,2
моноароматические	10,0	11,1	11,3	13,3
диароматические	24,2	21,0	16,8	11,0
три+-ароматические	12,5	5,3	3,8	1,9
Бромное число, г Br ₂ /100 г	19,1	16,1	12,5	12,1
Цетановый индекс	33,7	40,5	45,6	49,6
Вязкость при 40°C, мм ² ·с ⁻¹	19,07	15,5	15,2	14,8
Степень извлечения, %мас:	-			
сернистых соединений		54,6	64,6	80,4
азотистых соединений		69,6	80,5	93,2
моноароматических углеводов		34,5	38,1	39,2
диароматических углеводов		48,8	62,0	79,2
три+-ароматических углеводов		75,0	83,3	92,1
непредельных углеводов		50,3	64,1	71,0
*Трехступенчатая экстракция в перекрестном токе				

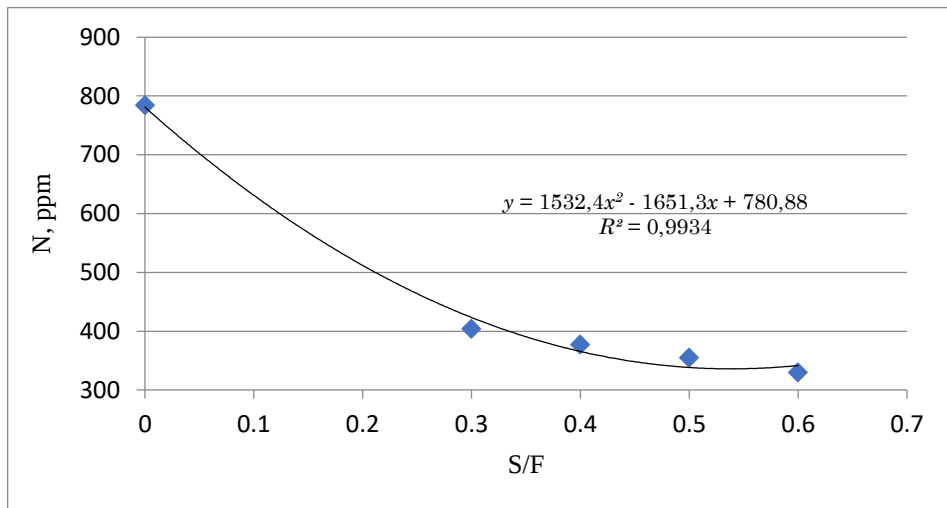


Рисунок 2 – Зависимость содержания азота в рафинатах от массового соотношения ДМФА к ЛГЗК

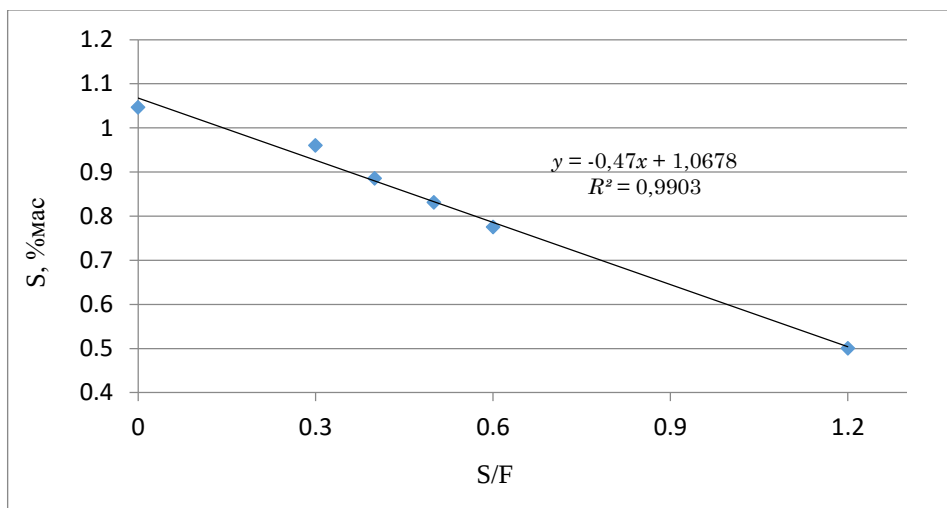


Рисунок 3 – Зависимость содержания серы в рафинатах от массового соотношения ДМФА к ЛГЗК

Зависимость содержания азота в рафинатах от соотношения экстрагента к сырью сложная, в целом нелинейная. Сначала, при небольших соотношениях экстрагируются карбазол, индол, и их метилпроизводные; они образуют не только

стабильные π -комплексы с *N,N*-диметилформамидом и *N*-метилпирролидоном, но и стабильные водородные связи за счет наличия при азоте подвижного атома водорода, и зависимость на начальном участке практически линейная. Хуже экстрагируются гомологи хинолина, пиридина, образующие с экстрагентами только π -комплексы, зависимость становится нелинейной.

Сераорганические компоненты в газойлях высокотемпературных процессов представлены дибензотиофеном, бензотиофеном и их гомологами с короткими алкильными группами, они хорошо экстрагируются благодаря образованию π -комплексов. Гибридных сернистых соединений, содержащих кроме ароматических циклов насыщенные циклы, мало, меньше 0,5%, то есть меньше 5000 ppm, которые экстрагируются хуже, поэтому зависимость содержания серы от соотношения экстрагентов остается линейной, в сырье хватает сернистых компонентов ароматического характера, которые легко экстрагируются.

В разделе 3.3 приведены результаты одноступенчатой экстракции различных прямгонных фракций, отобранных на установке АВТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»: керосиновой (№1), легкой дизельной (№3), тяжелой дизельной (№5), атмосферного газойля (№7), легкого вакуумного газойля (ЛВГ) (№9), газойля висбрекинга (№11) того же завода и легкого газойля каталитического крекинга ООО «Славнефть – Янос» (№13). Для сравнительной оценки эффективности экстракционной очистки этих нефтепродуктов все опыты были проведены при одинаковых условиях : температуре 40°C, массовом отношении экстрагент : сырье 1:1, экстрагент – смесь *N*-метилпирролидона с этиленгликолем состава 60/40% мас.

Выбор экстрагента и его состава лимитировался легким газойлем каталитического крекинга, отличающегося наиболее высоким содержанием аренов и гетероатомных компонентов ароматического характера с высокой растворимостью в полярных растворителях. Поэтому образец сырья №13 образует гомогенные системы с основными экстрагентами, использованными в работе – с *N*-метилпирролидоном и *N,N*-диметилформамидом. Для проведения экстракции, образования гетерогенной системы с легким газойлем каталитического крекинга пришлось использовать смесь *N*-метилпирролидона с этиленгликолем при содержании последнего 40% мас. Селективный растворитель такого состава применяется в процессе «Арекс» для экстракции аренов из катализаторов риформинга бензиновых фракций.

Характеристика образцов сырья и полученных рафинатов (номера рафинатов следуют за номером соответствующей фракции) приведена в таблице 4, а степень извлечения различных групп экстрагируемых компонентов – в таблице 5. Состав использованного смешанного экстрагента, естественно, не оптимален для

экстракционной очистки различных нефтепродуктов, однако одинаковые параметры опытов позволяют расположить их в следующий ряд по степени обессеривания:

легкий вакуумный газойль < атмосферный газойль < тяжелая дизельная фракция < газойль висбрекинга < легкая дизельная фракция $\approx$ керосиновая фракция < легкий газойль каталитического крекинга.

С утяжелением фракционного состава прямогонных дистиллятов снижается степень извлечения сернистых компонентов, которая зависит от влияния двух факторов: с одной стороны, при переходе от керосиновой фракции к ЛВГ в них повышается содержание легко экстрагирующихся гомологов бензотиофена и дибензотиофена; с другой стороны, удлиняются алкильные заместители и возрастает их количество с повышением температуры кипения, что приводит к увеличению коэффициентов активности сераорганических компонентов в полярных растворителях и снижению селективности их извлечения. Полученные результаты свидетельствуют о превалировании второго фактора.

Эффективность обессеривания газойля висбрекинга выше, чем близких по составу тяжелой дизельной фракции и атмосферного газойля, что можно объяснить частичной деструкцией термически нестабильных насыщенных сераорганических компонентов и длинных алкильных заместителей в молекулах гомологов и бензолов тиофена, сравнительно плохо экстрагирующихся селективными растворителями.

Еще более глубокой деструкции подвергаются сернистые соединения в процессах каталитического крекинга и, как показано в разделе 3.2 замедленного коксования, поэтому обессеривание газойлей этих процессов при экстракции осуществляется еще легче, чем газойлей висбрекинга. Преимущество газойлей висбрекинга и замедленного коксования – меньшее содержание компонентов ароматического характера, которые необходимо экстрагировать, по сравнению с газойлями каталитического крекинга, поэтому выход рафинатов при экстракционной очистке газойлей термических процессов должен быть более высоким.

Более высокая эффективность экстракционной очистки газойлей вторичных термических и термокаталитических процессов по сравнению с прямогонными фракциями может быть объяснена деструкцией при температуре 450–500 °С насыщенных сернистых компонентов, алкильных заместителей и насыщенных циклов в молекулах аренов, гибридных нафтен – ароматических углеводородов и гетероциклических соединений ароматического характера благодаря низким энергиям разрыва простых связей C–C, C–N и C–S по сравнению с двойными связями C=C и C=N, и S–C_{ар}.

Таблица 4 – Характеристика образцов сырья и рафинатов одноступенчатой экстракции

Номер образца	Содержание серы, мас. %	Содержание азота, ppm	Содержание аренов, мас. %			Бромное число, г Br ₂ / 100 г	Цетановый индекс
			моно-	ди-	три ⁺ -		
1	0,216	1,3	16,2	1,0	0,0	1,8	42,1
2	0,198	-	14,4	0,6	0,0	1,5	47,3
3	0,790	16	20,6	6,2	0,1	4,4	51,3
4	0,697	-	19,9	4,5	0,0	4,2	56,3
5	1,38	320	22,2	10,8	0,4	6,4	50,5
6	1,27	140	23,3	9,5	0,2	6,0	54,0
7	1,57	250	25,4	12,9	0,7	9,4	46,8
8	1,42	140	25,9	10,2	0,2	7,7	51,1
9	1,89	1700	46,3	14,0	1,4	9,1	42,6
10	1,76	660	25,5	5,7	0,3	9,7	47,1
11	2,00	470	24,0	8,0	0,1	35,9	48,0
12	1,72	83	23,5	6,9	0,0	34,6	50,2
13	2,1	880	21,4	39,0	10,7	12,3	31,1
14	1,62	295	22,6	35,4	4,1	9,4	41,4

Таблица 5 – Выход рафинатов и степень извлечения компонентов при экстракционной очистке образцов сырья

Номер образца	Выход рафината, мас. %	Степень извлечения компонентов, мас. %					
		Сернистых	Азотистых	моно-аренов	ди-аренов	три ⁺ -аренов	олефинов
1	67,1	38,5	-	40,4	59,7	-	44,1
3	69,6	38,6	-	32,8	49,5	100	34,0
5	75,1	30,9	67,2	21,2	34,0	62,5	29,6
7	78,3	29,2	56,2	20,2	38,1	77,6	35,9
9	87,2	18,8	66,1	52,0	64,5	81,3	7,1
11	75,0	35,5	86,8	26,6	35,3	100	27,7
13	64,1	50,6	78,5	32,3	41,8	75,4	51,0

Остающиеся термически стабильные гетероциклические компоненты ароматического характера, трудно подвергающиеся гидрогенолизу при гидро-

очистке, а также голядерные полиароматические углеводороды или с метильными группами легко экстрагируются полярными селективными растворителями благодаря специфическим взаимодействиям.

В разделе 3.4 приведено обоснование принципиальной технологической схемы установки экстракционного обогащения газойлей замедленного коксования и висбрекинга с использованием в качестве экстрагентов *N,N*-диметилформамида и *N*-метилпирролидона.

В разделе 3.5 приведено краткое технико – экономическое обоснование целесообразности экстракционной очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования для производства дизельных и судовых топлив. Суммарное содержание нежелательных компонентов в газойлях термических процессов висбрекинга и замедленного коксования – полиароматических углеводородов, сераорганических и азотсодержащих компонентов составляет от 25% мас. до 50% мас. В связи с высоким содержанием экстрагируемых компонентов выход рафинатов при многоступенчатой противоточной экстракции, удовлетворяющих требованиям к судовым топливам по содержанию серы 0,5% мас. при массовых соотношениях экстрагентов к сырью (0,5-1,0) : 1 составит 50-75% мас.

Цена судового топлива с содержанием серы 0,5% мас. на внутреннем рынке в настоящее время составляет 65 тыс. руб/т, цена ароматических экстрактов, используемых для производства полимер – битумных вяжущих – до 50 тыс. руб/т. Ароматические экстракты стали очень дефицитными из-за сокращения объема производства смазочных масел по традиционной технологии, включающей стадию селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов при возрастающем объеме получения масел гидрокрекинга. При экстракционной очистке ароматических экстрактов от канцерогенных полиароматических углеводородов можно получать пластификаторы резиновых смесей, необходимые для производства автомобильных шин, цена которых повышается до 100–120 тыс. руб/т по данным холдинга «Оргхим».

Стоимость продукции при экстракционном обогащении газойлей висбрекинга и замедленного коксования многоступенчатой противоточной экстракцией с учетом среднего выхода рафината (основы судового топлива) 55 % мас. и при гидрогенизационном процессе с выходом гидрогенизата около 90 % мас. получается практически одинаковая : около 58 тыс. руб/т газойлей. При частичном использовании ароматических экстрактов для производства экологически чистых пластификаторов экстракционные технологии окажутся более рентабельными, чем гидрогенизационные.

Выражаю глубокую благодарность кандидату технических наук, директору техническому ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» Камешкову Алексею Викторовичу за ценные консультации при выполнении диссертационной работы.

Заключение

1. При экстракционном облагораживании нефтепродуктов с целью получения моторных топлив они располагаются в следующий ряд по степени обессеривания:

легкий вакуумный газойль < атмосферный газойль < тяжелая дизельная фракция < газойль висбрекинга < легкая дизельная фракция $\approx$ керосиновая фракция < легкий газойль каталитического крекинга < тяжелый газойль замедленного коксования < легкий газойль замедленного коксования.

2. Компоненты газойлей висбрекинга и замедленного коксования располагаются в следующий ряд по степени извлечения при экстракции N,N -диметилформамидом и N -метилпирролидоном:

азотистые > три+ арены > сернистые $\approx$ диароматические углеводороды > моноароматические углеводороды > олефины.

3. При одноступенчатой экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования Омского НПЗ и тяжелого вакуумного газойля N -метилпирролидоном одинаковая степень извлечения сернистых соединений на уровне 66–67,5 % мас. обеспечивается при массовом соотношении к сырью 0,5:1 и 3,0:1 соответственно.

4. Трехступенчатой экстракционной очисткой фракции 267–418 °С газойля замедленного коксования Омского НПЗ N,N -диметилформамидом при низком массовом соотношении к сырью 0,3:1 можно снизить содержание серы с 0,926 % мас. в сырье до 0,428 % мас. в рафинате.

5. При четырехступенчатой противоточной экстракции газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N,N -диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0,75:1 содержание серы снижается с 1,986 % мас. до 0,731 % мас. в рафинате. Смешением рафинатов экстракционной очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования возможно получение судового топлива, содержащего 0,5 % мас. серы, удовлетворяющего экологическим требованиям.

6. Выход рафината при экстракционной очистке тяжелой фракции газойля висбрекинга значительно повышается при добавлении к N,N -диметилформамиду более селективного N -метилморфолинона-3 при составе смешанного экстрагента 70:30% мас., а также при использовании экстракционной системы N,N -диметилформамид – гептан.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Камешков, А.В. Экстракционная очистка газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N,N -диметилформамидом / А.В. Камешков,

- А.А. Гайле, **М. Ахмад**, В.Н. Клементьев, А.Р. Воробьева, П.Ю. Башмаков // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - № 2. - С.9-13.
2. Камешков, А.В. Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева, П.Ю. Башмаков // ЖПХ. - 2021. - Т. 94. - № 8. - С.1079-1085.
 3. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования *N*-метилпирролидоном / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева // ЖПХ. - 2021. - Т. 94. - № 12. - С.1383-1389.
 4. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования диметилформамидом / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева, А.В. Газзаева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - № 10. - С.3-7.
 5. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования *N*-метилпирролидоном / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева, А.Э. Петрова, А.В. Утемов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - № 6. - С.33-36.
 6. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжёлого газойля замедленного коксования системой "*N,N*-диметилформамид – гептан" / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, П.Ю. Башмаков, А.В. Газзаева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2022. - № 10. - С.24-27.
 7. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования с использованием экстракционной системы *N*-метилпирролидон – гептан / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, В.С. Карнаух, Д.С. Акамов // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2023. - № 64 (90). - С.13-17.
 8. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями *N,N*-диметилформамида с *N*-метилморфолиноном-3 и легкой фракции *N,N*-диметилформамидом / А.В. Камешков, А.А. Гайле, **М. Ахмад**, П.Ю. Башмаков, А.В. Газзаева // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2023. - № 65 (91). - С.16-22.
 9. Гайле, А.А. Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямыхгонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки для получения судовых топлив / А. А. Гайле, А. В. Камешков, В. С. Карнаух, **М. Ахмад**, М. В. Шаврова // ТОХТ. - 2024. - № 2. – С.156-162.

10. Гайле, А.А. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования *N*-метилпирролидоном / А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева, А.В. Камешков // Нефтехимия – 2021 Материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке 2021. – С.4-8.
11. Гайле, А.А. Экстракционная очистка газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом / А.А. Гайле, **М. Ахмад**, А.Р. Воробьева, А.В. Камешков // Нефтехимия – 2021 Материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке 2021. - С.8-10.
12. Гайле, А.А. Сравнительная характеристика эффективности экстракционной очистки тяжелого вакуумного газойля и газойля замедленного коксования / А. А. Гайле, **М. Ахмад**, А. В. Камешков // Нефтегазохимия - 2022 : материалы V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. - С.38-41.
13. **Ахмад, М.** Экстракционная очистка газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом / М. Ахмад // Сборник тезисов XI научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2021» 31 марта - 2 апреля 2021г. - Санкт-Петербург: 2021 - С.91.
14. **Ахмад, М.** Экстракционное облагораживание легкого газойля замедленного коксования / М. Ахмад // Материалы XII научной конференции «Традиции и Инновации» 1-3 декабря 2021 г. - Санкт-Петербург: 2021 - С.101.
15. **Ахмад, М.** Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямогонного вакуумного газойля и газойлей вторичных процессов нефтепереработки / М. Ахмад // Сборник тезисов XIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с международным участием) 11-13 апреля 2023 г. - Санкт-Петербург: 2023 - С.118.
16. **Ахмад, М.** Сравнительная эффективность экстракционной очистки атмосферного газойля и газойля висбрекинга для получения судовых топлив / М. Ахмад // Сборник тезисов XIV научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых имени профессора, Лауреата Государственной премии СССР А.С. Дудырева «НЕДЕЛЯ НАУКИ -2024. Творчество молодежи – будущему России» (с международным участием) 22-24апреля 2024 г. - Санкт-Петербург: 2024 - С.139.