

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Гайле Александр Александрович

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Современные требования к дизельным и судовым топливам.....	9
1.2 Технологии термических процессов переработки нефтяного сырья	14
1.2.1 Классификация термических процессов.....	14
1.2.2 Висбрекинг	17
1.2.3 Замедленное коксование	21
1.3 Механизм, термодинамика и химизм реакций термического разложения углеводородов и гетероатомных компонентов нефти.....	27
1.4 Гидрооблагораживание газойлей термических процессов и компонентов модельных систем	31
1.4.1 Состав вторичных газойлей и их отличие от прямогонных фракций	31
1.4.2 Гидроочистка газойлей.....	34
1.4.3 Гидрогенолиз азот- и сераорганических соединений	35
1.4.4 Гидрирование аренов и олефинов	39
1.5 Альтернативные (негидрогенизационные и не чисто экстракционные) методы получения экологически чистых дизельных и судовых топлив	41
1.6 Экстракционные методы облагораживания нефтяных фракций	42
1.6.1 Использование селективных органических растворителей и обоснование их выбора для экстракционной очистки газойлей вторичных процессов нефтепереработки	42
1.6.2 Использование ионных жидкостей и глубоко эвтектических растворителей	46
1.6.3 Направления использования ароматических экстрактов.....	48
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Методика экстракционной очистки сырья.....	50
2.2 Методы анализа сырья и полученных рафинатов	54
2.3 Характеристика использованного в работе сырья	58
2.4 Обоснование выбора селективных растворителей в работе	63
ГЛАВА 3 ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ГАЗОЙЛЕЙ ВИСБРЕКИНГА И ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ	66
3.1 Экстракционная очистка газойля висбрекинга <i>N,N</i> -диметилформамид и системами на его основе.....	66
3.1.1 Одноступенчатая и многоступенчатая экстракция газойля висбрекинга <i>N,N</i> -диметилформамидом	66

3.1.2 Экстракционная очистка тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями <i>N,N</i> -диметилформамида с <i>N</i> -метилморфолином-3 и легкой фракции <i>N,N</i> -диметилформамидом	74
3.2 Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования	82
3.2.1 Экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК) <i>N,N</i> -диметилформамидом	82
3.2.2 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) Киришского НПЗ <i>N</i> -метилпирролидоном (<i>N</i> -МП)	87
3.2.3 Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования Омского НПЗ	91
3.2.4 Экстракционная очистка Омского газойля замедленного коксования <i>N,N</i> -диметилформамидом	95
3.2.5 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования экстракционной системой <i>N,N</i> -диметилформамид – гептан	98
3.2.6 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) с использованием экстракционной системы <i>N</i> -метилпирролидон – гептан	103
3.3 Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки для получения судовых топлив	106
3.4 Принципиальная технологическая схема установки экстракционной очистки газойлей вторичных процессов нефтепереработки	114
3.5 Технико-экономическое обоснование целесообразности экстракционной очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования для производства моторных топлив	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119

ВВЕДЕНИЕ

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 сорбируемыми 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, используемых 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) исследована селективность более 500 полярных растворителей по отношению к ароматическим и непредельным углеводородам, а также степень извлечения сернистых, азотсодержащих гетероциклических соединений ароматического характера и аренов

с различным числом ароматических циклов из модельных систем с *n*-ундеканом при экстракции селективными растворителями. Селективная экстракционная очистка вакуумных дистиллятов и деасфальтизатов широко применяется в промышленности при производстве смазочных масел, а в США имеются и экстракционные установки получения дизельных топлив. В СПбГТИ(ТУ) проведены также 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 данной работы

1. Установление сравнительной эффективности экстракционного облагораживания 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 $\approx$ 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 $\approx$ 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 ароматов 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*-диметилформаида и его смесей с *N*-метилморфолиноиом-3, *N*-метилпирролидоиа 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 углеводородов 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*-метилпирролидоиа с этиленгликолем при одинаковых параметрах процесса для определения сравнительной эффективности обессеривания;
- Результаты одноступенчатой и многоступенчатых экстракций газойлей замедленного коксования *N,N*-диметилформаидом и *N*-метилпирролидоиом;
- Результаты экстракционной очистки газойля висбрекинга *N,N*-диметилформаидом и смесями с *N*-метилморфолиноиом-3;
- Принципиальная технологическая схема экстракционного обогащения 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.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные требования к дизельным и судовым топливам

В соответствии с нормативами Евро-5, содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 10 ppm, а общее содержание аренов не должно превышать 8 % мас., в том числе полициклоаренов не должно превышать 2 % мас. Основные требования к дизельным топливам представлены в таблице 1. Шведские стандарты для дизельного топлива класса 1, предназначенного для использования в городских условиях, устанавливают ещё более строгие ограничения: содержание серы не должно превышать 1 миллиграмм на килограмм (мг/кг), общее содержание аренов не должно превышать 5 % мас., включая содержание полициклоаренов, которое не должно превышать 0,02 % мас.

Таблица 1 – Требования к дизельным топливам

Показатель	Евро-5 [1]	Класс-5 [2]
Цетановое число, не менее	51	54–58
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820–845	825–830
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % (мас.), не более	8*	2
Массовая доля серы, ppm, не более	10	10
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25	25
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм, не более	460	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0–4,5	2,0–4,5
Фракционный состав: 95 % (об.) перегоняется до, °С	360	340–360
*Это значение определяют по ГОСТ EN 12916, как разность значений общего содержания ароматических углеводородов и моноароматических углеводородов.		

При сгорании топлив, содержащих органические соединения серы, происходит выделение токсичного диоксида серы, что может привести к развитию респираторных заболеваний и образованию кислотных осадков. Кроме того, образование сернистых оксидов негативно влияет на эффективность катализаторов нейтрализаторов отработавших газов, содержащих благородные металлы, которые обеспечивают превращение более токсичных оксидов азота в азот. Снижение содержания серы в дизельном топливе приводит к увеличению конверсии NO_x практически вдвое. Долгосрочная эффективность каталитической системы

очистки отработавших газов должна соответствовать сроку эксплуатации автомобилей, обеспечивая пробег в пределах 250–300 тысяч километров [3,4].

Повышенное содержание ароматических углеводородов, особенно полициклоаренов, в моторных топливах представляет ряд нежелательных аспектов [5]. Во-первых, это связано с увеличенной канцерогенной опасностью отработавших газов, вызванной образованием канцерогенных и мутагенных химических соединений, таких как бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, и нитро- и N-нитрозопроизводные аренов. Во-вторых, повышенное содержание аренов приводит к усиленному образованию оксида углерода и сажи в выхлопных газах. В-третьих, из-за увеличенного нагарообразования и ухудшения отвода тепла через стенку двигателя повышается максимальная температура во фронте пламени, что увеличивает содержание NO_x в выхлопных газах. В-четвертых, из-за низких и даже отрицательных значений цетановых чисел полициклоаренов снижается цетановый индекс и цетановое число дизельных топлив, что приводит к трудностям в запуске двигателя, износу его деталей, увеличенному расходу топлива и необходимости использования дорогостоящих цетаноповышающих присадок [6].

Морской транспорт обеспечивает 90 % международной торговли, однако требования к судовым топливам остаются значительно менее жесткими по сравнению с другими моторными топливами. Только в 2012 г. содержание серы в судовых топливах было ограничено на уровне 3,5 % мас. В странах Северо-Западной Европы на судоходство приходится от 7 до 24 % выбросов оксидов азота, а в портах Северной Европы уровень загрязнения SO_2 в 2–3 раза выше, чем в городах вдали от моря. С 2006 г. в балтийском море допускалось использование судового топлива с содержанием серы не более 1,5 % мас., а менее чем через год это требование распространили и на акваторию Северного моря. В 2010г. для обоих морей содержание серы снизили до 1 % мас., в августе 2012 г. то же ограничение ввели для прибрежных вод Северной Америки, а в 2014 г. – в зоне островов Карибского моря, находящихся под юрисдикцией США [7].

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнений атмосферы с судов», принятыми международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах снижено с 2020 г. до 0,5 % мас [8]. В зонах особого контроля за выбросами оксидов серы, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, допустимое содержание серы в судовом топливе снижено до 0,1 % мас. с 2015 г [9]. Содержание ароматических углеводородов в судовых топливах не подвергается прямому регулированию, однако его уровень ограничен в связи с требованиями, касающимися цетанового индекса. Увеличение содержания аренов может привести к увеличению плотности топлива и выбросам сажи, оксида углерода, канцерогенных веществ и оксидов азота в отработавших газах судовых двигателей. В

соответствии с Приложением VI Международной конвенции MARPOL-73/78, для двигателей новых судов установлена норма выбросов оксидов азота на уровне 3,4 г NO_x/кВт·ч в районах контроля выбросов [10]. В Российской Федерации основным нормативным документом, регулирующим качество маловязкого судового топлива, является национальный стандарт ГОСТ Р 54299. Данный стандарт устанавливает технические требования к четырем видам дистиллятного судового топлива. Кроме того, действует техническое условие ТУ 38.101567, определяющее характеристики маловязкого судового топлива [11]. Основные требования к судовым топливам представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Требования к судовым топливам

Показатель		СМТ по ТУ 38.101567	Норма для марки по ГОСТ Р 54299			
			DMX	DMA	DMZ	DMB
Цетановый индекс, не менее		40	45	40	40	35
Плотность, кг/м ³ , не более:	при 15 °С	—	—	890,0	890,0	900,0
	при 20 °С	890,0	—	—	—	—
Массовая доля серы*, %, не более		0,5	1,0	1,5	1,5	2,0
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже		62	61	61	61	61
Стабильность к окислению, г/м ³ , не более		—	25	25	25	25
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (WSD 1,4) при 60 °С, мкм, не более		—	520	520	520	520
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с		—	1,4–5,5	2,0–6,0	3,0–6,0	2,0–11
Температура текучести, °С, не выше:						
-зимой;		—	Минус 6			0
-летом		10	0			6
Зольность, %, не более		0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
* С 1 января 2020 г. массовая доля серы – не более 0,5 %.						

В начале 2020 года спрос в мире на судовое топливо составлял примерно 15,6 миллионов тонн в месяц. Приблизительно 2,5 миллиона тонн высокосернистого мазута (VCM) планировалось использовать на судах, оборудованных скрубберами [12]. Остальной спрос предполагалось удовлетворить низкосернистым мазутом (VLSFO) или морским газойлем (MGO). В перспективе возможным вариантом является бункеровка сжиженным природным газом (СПГ).

Избыточные объемы ВСМ могли бы найти применение в энергетическом секторе, что потенциально приведет к снижению цен на данный вид топлива на 50 % при его использовании на электростанциях и опреснительных установках. Нефтеперерабатывающие заводы с процентным содержанием выхода мазута более 40 % имеют невысокие перспективы на выживание. Переход к использованию низкосернистых видов бункерного топлива представлял собой тревожный сигнал для российских нефтеперерабатывающих заводов [12].

С начала июля 2017 года вступила в силу новая редакция стандарта ISO 8217, в соответствии с которой допускается применение метиловых эфиров (FAME) в составе топлива с максимальным содержанием до 7 %. Низкотемпературные характеристики топлива, включая его склонность к помутнению, могут быть улучшены за счёт применения специальных присадок, что приводит к снижению температуры его использования на 10 °C по сравнению с температурой помутнения. Важно отметить, что температура текучести не гарантирует пригодность топлива к применению.

В паспорте на топливо необходимо указывать температуру помутнения и Предельную температуру фильтруемости. Также отмечается, что в Российской Федерации топливо маловязкое судовое регулируется по стандарту ТУ 38.101567-2014 (аналог DMB ISO 8217) с температурой застывания не выше -10 °C.

Для определения воспламеняемости топлива используется расчетный индекс ароматизации (CCAI), предложенный фирмой Shell. При значении CCAI < 840 воспламеняемость топлива удовлетворяет, если 840–870, то необходимо добавлять присадки, улучшающие процесс сгорания, или повысить температуру продувочного воздуха; если >870, то работа на таком топливе не рекомендуется. CCAI определяют, исходя из плотности и вязкости по формуле, приведенной в ISO 8217.

Стабильность топлива характеризуется общим осадком, который не должен превышать 0,1 % (выпадение асфальтенов). Содержание металлов в ISO 8217 регулируется наличием V, Na, Si, Ca, Zn (или P), и особое внимание уделяется предотвращению образования ванадатов натрия, вызывающих высокотемпературную коррозию [13].

Маловязкое судовое топливо может быть получено за счет 20–40 % дизельного топлива летнего, и с использованием депрессорной присадки 10–20% дизельного топлива летнего. Введение противодымных присадок также рассматривается для улучшения экологических характеристик судовых топлив [14].

С 2020 года Международной морской организацией (ИМО) введены стандарты, ограничивающие содержание серы в судовом топливе, что приводит к возможному избытку высокосернистого мазута и дестабилизирует мировую ситуацию в нефтепереработке. Примерно 90 % текущего судового топлива обладает содержанием серы на уровне 3,5 %, представляя

объем около 3–4 млн барр. ВСМ в сутки, что приблизительно соответствует половине мирового производства данного продукта. Нефть с низким содержанием серы в основном добывается в Западной Африке и США, в то время как высокосернистые месторождения преимущественно расположены на Ближнем Востоке.

Применение скрубберов для эффективного удаления оксидов серы из выбросов газов осуществляется путем абсорбции с использованием щелочной воды. Однако установка скруббера на судно требует значительных финансовых вложений, оцениваемых в размере 2–3 млн долларов на каждое переоборудование. Существует ожидание, что Международная морская организация может в будущем запретить сброс серосодержащей воды в океан, что делает этот метод менее перспективным.

Альтернативным вариантом является использование сжиженного природного газа (СПГ) в качестве топлива, что требует переоборудования судовых двигателей и строительства или расширения терминалов для СПГ. Однако необходимость в значительном пространстве для хранения СПГ ограничивает практичность этого метода [15].

В качестве альтернативного судового топлива предложено использовать метанол, но его энергоемкость на единицу массы приблизительно вдвое ниже углеводородов при сопоставимой цене 300–500 долл./т. Удельная теплота сгорания СПГ 50 МДж/кг, а у обычного судового топлива 40–44 МДж/кг, однако плотность СПГ примерно в два раза ниже. Преимущество СПГ – меньшая токсичность продуктов сгорания: на 70–80% меньше выброс NO_x , на 90 % – SO_x , на 15–20 % CO_2 , практически отсутствуют твердые микрочастицы. Однако переоборудование судов на использование СПГ дороже, чем установка скрубберов – 6–22 млн долл. соответственно. Недостатки скрубберов, как уже отмечено выше, запрет сброса в море морской воды, используемой в качестве абсорбента оксидов кислотного характера, уже принятый в Китае и Сингапуре. При использовании пресной воды с добавлением щелочи и регенерации абсорбента внутри судна накапливается шлам и возникает проблема его утилизации [7].

Зарубежными компаниями был предложен метод селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота (NO_x) с использованием мочевины и катализаторов на основе драгоценных металлов. Главные ограничения данного метода заключаются в значительных издержках на катализаторы, основанные на драгоценных металлах, а также требовании наличия реагента для осуществления СКВ-процесса (мочевины) в портах ввода. В работе [16] предложено устройство, основанное на процессе окисления оксидов азота NO до диоксидов NO_2 с использованием озона, а затем адсорбции образовавшихся шлаковых соединений пемзой. Преимуществами данного метода являются отсутствие необходимости в дорогостоящих катализаторах и расходуемых реагентах в устройстве, а также возможность генерации озона прямо на месте его использования.

Согласно Международному стандарту ISO 8217:2010, содержание воды в топливах марки DMB допускается до 0,3 % об., в то время как для топлив марок RMB и RMK это значение увеличивается до 0,5 % об. Примесь морской воды не рекомендуется, так как наличие натрия может вызвать взаимодействие с ванадием в топливе, образуя коррозионно-активные продукты в процессе сгорания топлива [17].

Максимальное содержание золы в дистиллятных топливах не должно превышать 0,01 % мас. согласно ISO 6245, в то время как для тяжелых сортов устанавливаются более высокие значения: для RMA – 0,04 %, RMB – RME – 0,07 %, RMG – 0,1 %, и RMK – 0,15 % [18].

Для производства маловязких судовых топлив целесообразно использовать газойли термических процессов переработки нефтяных остатков, получающиеся со значительными выходами. Однако главный недостаток этих газойлей – низкое качество по сравнению с прямогонными среднедистиллятными фракциями, повышенное содержание серы, азота, полиароматических углеводородов.

1.2 Технологии термических процессов переработки нефтяного сырья

1.2.1 Классификация термических процессов

Некаталитические технологии – наиболее многотоннажный блок процессов переработки нефти. Некаталитические технологии переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей подразделяются на следующие группы [19]:

1. Разделение на основе различий в температурах кипения (АВТ, разделение нефтепродуктов) или растворимости (экстракционная очистка масляных фракций, диасфальтизация).
2. Термические процессы – термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование.
3. Термоокислительные процессы – производство окисленных битумов.

Основополагающим для этих технологий были результаты научных исследований химика А. А. Летнего, который в 1875 году обнаружил явление расщепления высокомолекулярных компонентов нефти при повышенных температурах в Санкт-Петербургском Технологическом институте. В 1913 году в США была впервые запущена установка для термического крекинга. Этот процесс существенно усовершенствовал получение бензина из средних дистиллятов, что имело значительное влияние на развитие автомобильного транспорта [2].

В период до 2035 года в Российской Федерации планируется ввод более 50 установок вторичной переработки нефти, общая стоимость которых превысит 1,5 трлн рублей. Реализация этих проектов потребует установки более 120 реакторов, 90 печей и 150 ректификационных

колонн. Ожидается, что до 70 % используемого оборудования будет произведено на отечественных заводах, включая ГК «Ростех» и «Роскосмос», АО «Алмаз-Антей» и другие [20]. Российская Федерация занимает третье место в мировом рейтинге по мощностям первичной переработки нефти, уступая лишь США и Китаю. Однако отставание от ведущих стран по доле вторичных и деструктивных процессов в переработке нефти является значительным, согласно представленной таблице 3.

Таблица 3 – Доля вторичных процессы по отношению к мощностям первичной переработки, %

Процесс	Доля вторичных процессов, %					
	РФ	США	Китай	Япония	Индия	Германия
Термические процессы	10,4	15,2	4,2	2,6	5,3	17,2
Каталитический крекинг	8,3	29,4	11,1	19,8	10,5	15,5
Гидрокрекинг	4,9	11,7	5,1	1,9	3,5	8,8
Каталитический риформинг	8,3	16,5	4,4	14,0	1,0	16,8
Гидроочистка	23,7	78,1	15,8	83,8	3,9	81,7

До 2035 года в Российской Федерации планируется увеличение объема первичной переработки нефти с 285 до 333 млн тонн. Вторичные процессы также подвергнутся изменениям: гидроочистка – с 72 050 до 102 171 тыс. тонн; замедленное коксование – с 11 338 до 16 943 тыс. тонн; производство серы увеличится с 984 до 2450 тыс. тонн, что связано с ужесточением требований к топливам. Был осуществлен расчет требуемого технического оборудования для создания вторичных установок переработки сырой нефти (таблица 4).

Импортозависимость технологических процессов НПЗ в Российской Федерации в 2020 г. [20], %: гидроочистка вакуумного газойля – 100; гидроочистка дизельного топлива, замедленное коксование – 50; висбрекинг – 10.

Отмечается значительная импортозависимость обеспечения базовыми катализаторами российских предприятий нефтепереработки (таблица 5) [21].

Тяжелый газойль каталитического крекинга, обладающий температурой кипения выше 270 °С, благодаря высокому содержанию полициклических ароматических углеводородов, представляет собой подходящее сырье для процесса коксования с последующим формированием высококачественного игольчатого кокса. Одними из методов, направленных на сокращение производства мазута и повышение степени переработки нефти, являются применение установки замедленного коксования и внедрение процесса гидроконверсии

гудрона. Последняя технология была разработана научными специалистами Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН [22,23].

Таблица 4 – Прогноз ввода установок на нефтеперерабатывающих заводах в 2020–2030 гг.

Процесс	Число установок, шт	Суммарная мощность, тыс. тонн/год	Основное технологическое оборудование, шт		
			реактор	печь	ректификационная колонна
Гидроочистка дизельного топлива	11	24572	22	22	44
Комплекс глубокой переработки нефтяных остатков	1	3400	4	4	6
Замедленное коксование	5	5605	20	10	15
Гидроочистка тяжелого газойля	1	850	2	2	3
Комбинированная установка по гидроочистке бензиновых и дизельных фракций	1	600	4	4	6

Разбавление остаточных топлив средними дистиллятами, включая те, которые подверглись процессу гидроочистки для достижения содержания серы менее 0,5 % мас., предполагает потенциальные риски в виде образования гетерогенной системы при транспортировке и хранении, а также возможность образования осадков, что влечет за собой уменьшение доступного объема судовых топлив и создает трудности при очистке танков, что в конечном итоге повышает затраты на эксплуатацию судов.

Для преодоления этих негативных явлений требуется использование депрессорных присадок. Отмечается, что в Российской Федерации объем рынка депрессорно-диспергирующих присадок оценивается в пределах 6–10 миллиардов рублей ежегодно по дизельным топливам. Однако, дизельные топлива, произведенные с применением депрессорно-диспергирующих присадок, запрещено использовать Министерством обороны из-за их недостаточной стабильности при продолжительном хранении, поэтому важно внедрение

процесса гидроизодепарафинизации. В связи с этим, бункеровочные топлива в основном будут производиться на основе тяжелых газойлей, полученных в процессах коксования, гидрокрекинга и каталитического крекинга [20].

Таблица 5 – Обеспечения базовыми катализаторами российских нефтеперерабатывающих предприятий

Катализаторы процессов	Объем потребления катализаторов, т/год	Доля импорта, %	Обеспечение катализаторами, перспективы
Каталитический крекинг (FCC/движущийся слой)	(12000–14000)/3000	~40/0	Надежное обеспечение. Запланировано развитие производства в г. Омске (ПАО «Газпром нефть»)
Гидроочистка нефтяных фракций	3500–4000	60–70	Значительная зависимость от импорта. Ведутся разработки и промышленное опробование катализаторов в ПАО «НК «Роснефть» и ПАО «Газпром нефть», завершается создание производства в г. Омске
Производства зимних(арктических) топлив и масел	150–200	100	Практически полная зависимость от импорта. Ведутся разработки отечественных катализаторов

К концу XX века возникла потребность в разработке легкого термического крекинга, такого как висбрекинг. Это обусловлено углубленной переработкой нефти, приводящей к значительному образованию гудрона и тяжелых нефтяных остатков.

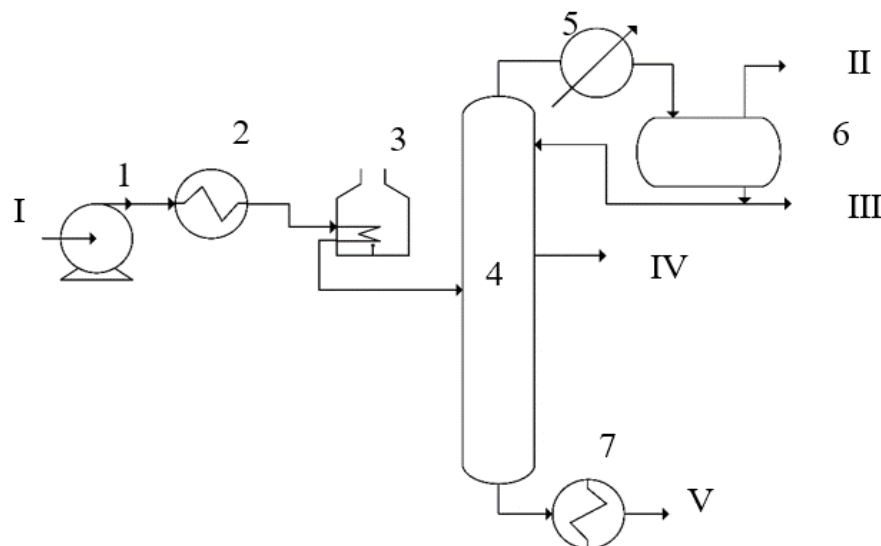
1.2.2 Висбрекинг

В период с 1970 по 1980 гг. и в последующие годы в СССР активно внедрялся процесс висбрекинга, что обусловлено изменениями в использовании прямогонных мазутов в качестве котельных топлив. Увеличение интереса к данному процессу было вызвано необходимостью прекращения использования прямогонных мазутов. В результате этого многие установки термического крекинга в различных частях мира подверглись модернизации с целью адаптации к процессу висбрекинга. Легкий термический крекинг, также известный как висбрекинг,

представляет собой вторичный процесс переработки тяжелого нефтяного сырья с низкими капитальными и энергетическими затратами. Назначением данного процесса является снижение вязкости тяжелых нефтяных остатков с последующим получением стабильного котельного топлива, а также производство газойля, который может служить сырьем для каталитического и гидрокрекинга.

Процесс висбрекинга осуществляется в условиях относительно умеренного давления (1–5 МПа) и температуры (430–490 °С). Этот эндотермический процесс происходит в жидкой фазе, и выход светлых нефтепродуктов из объема исходного сырья остается на невысоком уровне. Для гудрона выход светлых нефтепродуктов составляет не более 20 %, в то время как для мазута этот показатель колеблется от 16 до 22 %. При этом примерно 75 % сырья не подвергается химическому превращению. Однако вязкость остатка уменьшается в 2–3 раза по сравнению с исходным сырьем. Это позволяет получать котельное топливо требуемого качества без необходимости разбавления тяжелых нефтяных остатков легкими топливными фракциями. Процесс висбрекинга отличается простотой технологического оформления и применяется в промышленности в двух основных формах: печной висбрекинг и с выносной реакционной камерой [24,25].

Процесс печного висбрекинга характеризуется высокой температурой и кратковременным контактом. Принципиальная технологическая схема процесса печного висбрекинга приведена на рисунке 1:



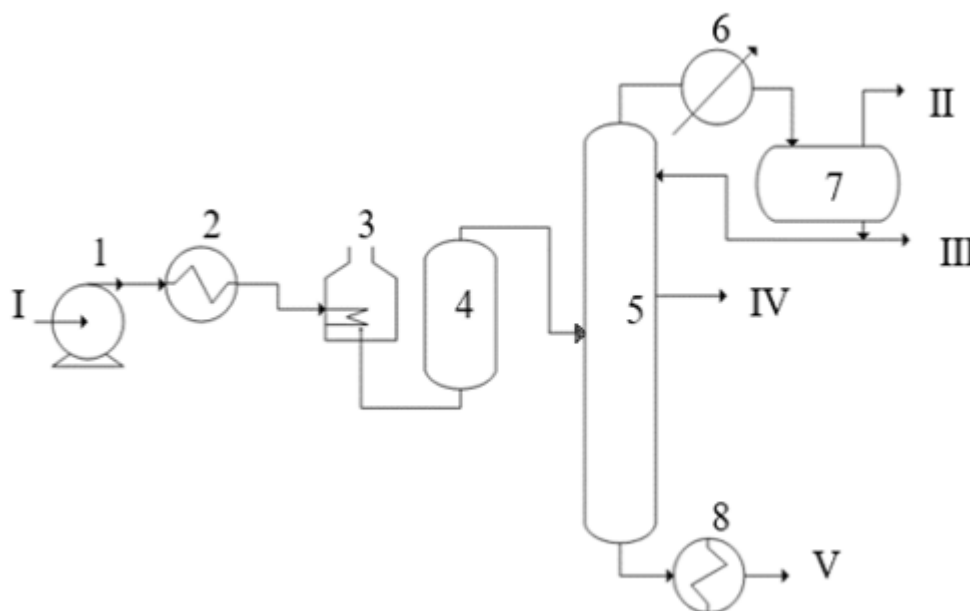
1 – сырьевой насос; 2, 7 – теплообменники; 3 – реакционная печь; 4 – ректификационная колонна; 5 – холодильник; 6 – ёмкость; I – сырьё; II – газ; III – бензин; IV – лёгкий газойль; V – остаток.

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки печного висбрекинга гудрона

В упрощенной схеме процесса печного висбрекинга гудрон, подаваемый насосом 1, поступает в печь 3, где происходит его нагрев до температуры 480–500 °С при давлении 2,8–4,2 МПа. Подвергнутый крекингу гудрон быстро охлаждается рециркуляционным потоком до 400 °С и затем направляется в ректификационную колонну 4 для разделения на газ, бензин и остаток.

При внедрении вакуумных колонн в установку висбрекинга можно увеличить выход дистиллятов и снизить выход остатка висбрекинга до 50–60 % массы по сравнению с исходным сырьем. Для снижения выхода остатка применяются схемы, в которых висбрекинг сочетается с термическим крекингом и вакуумной перегонкой. В результате такой комбинированной схемы выход газойля увеличивается примерно до 23 % [26].

Принципиальная технологическая схема процесса висбрекинга с выносной реакционной камерой (сокинг-камерой), представлена на рисунке 2:



1 – сырьевой насос; 2, 8 – теплообменники; 3 – реакционная печь; 4 – выносная реакционная камера; 5 – ректификационная колонна; 6 – холодильник; 7 – ёмкость; I – сырьё; II – газ; III – бензин; IV – лёгкий газойль; V – остаток.

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема установки печного висбрекинга гудрона с выносной реакционной камерой

Второй тип висбрекинга осуществляется при более мягком температурном режиме (430–450 °С) и давлении около 1,7 МПа, с увеличенным временем пребывания в зоне реакции (10–15 минут) [27]. Тяжелые нефтяные остатки поступают в печь 3, затем направляются в сокинг-камеру 4, где подвергаются процессу крекинга. Газопродуктовая смесь, образующаяся в

верхней части камеры, направляется в ректификационную колонну 5, работающую при атмосферном давлении. После разделения в ёмкости 7 газ и бензин подлежат выделению. Легкий газойль выделяется как боковой продукт, а остаток, выходящий с нижней части колонны 5, используется в качестве котельного топлива. Возможно направление остатка на вакуумную перегонку для получения вакуумного газойля, который может быть использован в установках каталитического и гидрокрекинга, а крекинг-остаток после вакуумной перегонки подвергается процессу замедленного коксования [28].

Применение соксинг-камеры приводит к повышенной селективности процесса и снижению расхода тепла на 20–30 %, повышению степени конверсии сырья и уменьшению коксования в змеевиках печи. Это, в свою очередь, сокращает межремонтный пробег установки. Данное технологическое решение открывает возможность более гибкого управления процессом путем регулирования двух ключевых параметров: давления в выносной камере и температуры в печи [26,28].

Распространенной проблемой, которая возникает на установках висбрекинга, является нежелательное образование отложений кокса на внутренних поверхностях печных змеевиков и входных фланцев реакционных соксинг-камер. Накопление коксовых отложений в трубопроводах и выносных камерах приводит к их засорению, повышению температуры стенок труб и, как следствие, к ухудшению агрегатной устойчивости реакционного сырья, что дополнительно способствует образованию кокса. Еще одной причиной, оказывающей влияние на скорость образования кокса, является наличие в исходном сырье неорганических соединений, представленных различными хлористыми, сульфатными и карбонатными солями металлов. После осаждения на стенках труб, кристаллы этих солей начинают играть роль своеобразных центров кристаллизации коксовых отложений [29].

Применение реакционной камеры позволяет повысить глубину разложения гудрона на 10–40 % и снизить вязкость остатка на 12–24 %. Установлено, что при охлаждении стенок реакционной камеры до 234–293 °С на ее поверхности образуется защитный слой от – загрязнений из растворимых углеводородов [30].

Один из методов решения проблемы образования кокса заключается в расширении диаметра трансферного трубопровода. Например, увеличение диаметра трубопровода до 150 мм привело к определенным изменениям в структуре схемы распределения, что снизило образование кокса в два раза [24]. Для эффективного уменьшения коксообразования в выносной камере также применяется установка вертикальных перегородок. Эти перегородки обеспечивают эффективное перемешивание потока сырья в пространстве между трубами камеры и при стенках, что в результате уменьшает образование кокса в выносной камере. Другим эффективным методом сокращения коксообразования является установка

турбулизаторов потока сырья на входе в печные змеевики. Добавление на входе змеевиков печи висбрекинга 2–5 % фракций с высоким содержанием аренов, выделенных из боковых погонов колонны ректификации, успешно снижает образование кокса.

В настоящее время активно осуществляется модернизация технологии и оборудования для процесса висбрекинга, с фокусом на разработке методов интенсификации и повышения эффективности данного процесса. Например, предложено проводить смешивание легкого газойля с остатками в соотношении от 10 до 50 % и от 50 до 90 %, с целью достижения необходимой вязкости котельного топлива. Кроме того, рассматривается возможность смешивания остатков легкого газойля с тяжелым газойлем, представляя перспективу последующей переработки данной смеси в моторные топлива [31].

В АО «Институт нефтехимпереработки», г. Уфа усовершенствована технология установок висбрекинга, особенности которой [19,32]:

- использование для турбулизации потока сырья в печах П-1 и П-2 керосиновой фракции;
- для снижения температуры нагрева сырья до 445–450 °С использование особых реакционных камер Р-1 и Р-2, работающих в режиме идеального вытеснения. Это резко снижает объем кислой воды и повышает эффективность процесса – происходит максимальное снижение вязкости остатка, которому не требуется дополнительное разбавление дистиллятом для производства котельного топлива.

Технология реализована на АО «ТАНЕКО» в 2012 г. Вязкость гудрона при 100 °С составляла 1074 с Ст, а полученного кубового остатка установки висбрекинга – 52 с Ст.

Недостаток процесса висбрекинга – отложение кокса на стенках змеевика печи, что приводит к снижению теплоотдачи, повышению перепада давления на входе и выходе печи. Коксоотложение происходит также в реакторе и колонне, сокращается межремонтный пробег установок, под отложениями происходит коррозия металла. Для снижения коксообразования применяют ингибиторы – сульфоксиды, сульфиды, меркаптаны в концентрации 0,01–0,1 %. При этом на поверхности металла образуется защитная пленка, препятствующая реакциям полимеризации и конденсации промежуточных продуктов образования кокса. В качестве ингибиторов могут использоваться диметилсульфид, диметилдисульфид, диметилсульфоксид, трифенилфосфин, трифенилфосфиноксид [33,34].

1.2.3 Замедленное коксование

Процесс коксования представляет собой термический крекинг нефтяного сырья или тяжелых нефтяных остатков, осуществляемый при температурах в пределах 440–510 °С и давления от 1 до 7 атмосфер. Продуктами этого процесса могут быть как светлые

нефтепродукты, так и нефтяной кокс, либо их одновременное образование [35,36].

В области промышленной технологии используются три метода коксования:

1. Периодическое коксование
2. Полунепрерывное коксование
3. Непрерывное коксование в режиме "кипящего слоя"

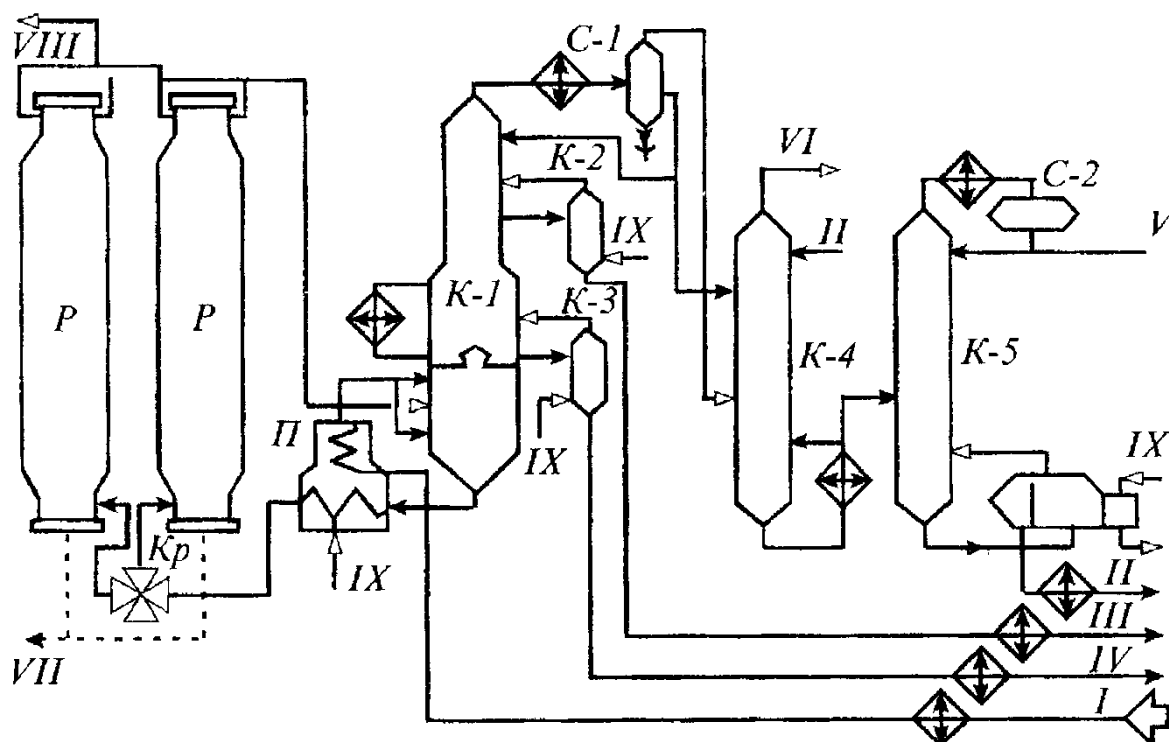
Периодическое коксование представляет собой простой и старый метод, применяемый для производства крупнокускового электродного кокса. Основанная на обогреве открытым пламенем, эта технология осуществляется в горизонтальном цилиндрическом аппарате, известном как коксовый куб. Этот метод обеспечивает максимальный выход кокса, приблизительно 50 % от исходного сырья, при небольшом образовании дистиллятных продуктов [36]. Несмотря на простоту технологического оформления, данный метод значительно устарел и в настоящее время применяется лишь на нефтеперерабатывающих заводах в Китае и на сланцеперерабатывающем заводе в Эстонии. Этот метод характеризуется неэффективностью, низкой производительностью, повышенным риском возникновения пожаров, значительной зависимостью от ручного труда в связи с трудоемким процессом выгрузки кокса и неблагоприятным воздействием на экологию, представляясь основными недостатками данной технологии [36,37].

Процесс непрерывного коксования осуществляется на поверхности контакта, где образуется новый кокс из зоны реакции. Этот метод применяется для производства газа и жидких дистиллятов. Процесс непрерывного коксообразования осуществляется в условиях "кипящего слоя" и сопровождается выделением частиц кокса размером от 0,1 до 0,5 мм, что представляет собой значительное осложнение для последующего использования.

В настоящее время метод замедленного коксования представляет собой наиболее распространенный процесс на нефтеперерабатывающих заводах, позволяющий эффективно перерабатывать различные виды тяжелых нефтяных остатков, таких как гудроны, мазут, смолы пиролиза и др. Назначение процесса заключается в получении нефтяного кокса, параллельно с чем производятся газы, сопоставимые с газами термического крекинга, а также бензин, требующий тщательной очистки из-за высокого содержания олефинов и сернистых соединений, легкий газойль и тяжелый газойль, которые находят применение в производстве разнообразных видов топлива, таких как дизельное, газотурбинное и судовое топливо, а также выступают в качестве сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга. В статье [38] перечислены установки замедленного коксования, построенные в СССР и России, а также характеристика камер из горизонтальных обечаек и из вертикальных пластин. Отмечается, что срок службы последних на 75 % больше, что привело к большому экономическому эффекту, обусловленному уменьшением количества ремонтов и простоев установок.

Губчатый кокс с высоким содержанием металлов и серы используется как топливо на ТЭЦ и в цементной промышленности; он образуется при давлении $P = 2,1\text{--}3,2 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$ и времени коксования 18–24 ч. Губчатый кокс с низким содержанием металлов и серы используется после проковки для производства алюминия. Игольчатый кокс имеет низкое содержание металлов и серы, производится при давлении в камере $P = 3,5\text{--}6 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$, высокой кратности сырья и продолжительности коксования 24–48 ч.

В 2016 г. в АО «ТАНЕКО» введена УЗК-1 мощностью 2 млн т/год. Выход продуктов на этой установке, % мас.: кислый газ – 9,3, нестабильный бензин – 13,9, легкий газойль – 27,54, тяжелый газойль – 9,5, кокс – 30,84. Температура коксования 500 °С и выше. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования (УЗК) представлена на рисунке 3. [39].



I – сырье; II – стабильный бензин; III – легкий газойль; IV – тяжелый газойль; V – головка стабилизации; VI – сухой газ; VII – кокс; VIII – пары отпарки камер; IX – водяной пар

Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема нагревательно-реакционно-фракционирующей секции двухблочной установки замедленного коксования

Сырье – гудрон или крекинг-остаток подвергается тепловой обработке в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи, перед тем как быть направлено на верхнюю каскадную тарелку колонны К-1. Часть сырья подается на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рисайкла. На нижнюю каскадную тарелку колонны

подаются горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В процессе контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования происходит его нагрев до температур в пределах 390–405 °С. В результате этого низкокипящие фракции сырья испаряются, а тяжелые конденсируются и смешиваются с сырьем, формируя вторичное сырье.

Вторичное сырье, извлекаемое с нижней части колонны К-1, направляется в реакционные змеевики двух параллельных печей, размещенных в их радиантной области. В этих печах вторичное сырье подвергается нагреву до температур в диапазоне 490–510 °С и затем через четырехходовые краны поступает двумя параллельными потоками в две действующие камеры, в то время как две другие камеры находятся в стадии подготовки. При входе в нижнюю часть камер горячее сырье постепенно заполняет их. Учитывая значительный объем камер, время пребывания сырья в них также существенно, что способствует проведению процесса крекинга сырья. Пары продуктов коксования непрерывно отводятся из камер в колонну К-1, в то время как утяжеленный остаток остается внутри камер. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает в себя основную ректификационную колонну К-1, отпарные колонны К-2 и К-3, фракционирующий абсорбер К-4 для деэтанзации газов коксования и стабилизационную колонну бензина К-5.

Колонна К-1 разделена полуглухой тарелкой на две секции: нижняя, выполняющая функцию смешивания, а не дистилляции; и верхняя, функционирующая как концентрационная секция ректификационной колонны. В верхней части К-1 осуществляется разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкие и тяжелые газойли. Температурный режим в колонне К-1 регулируется с помощью верхних острых и промежуточных циркуляционных орошений. Легкие и тяжелые газойли выводятся через отпарные колонны К-2 и К-3 соответственно.

Газы и нестабильный бензин, выделяемые из сепаратора С-1, направляются во фракционирующий абсорбер К-4. В верхнюю часть К-4 подается охлажденный стабильный бензин, а в нижнюю часть подводится тепло с использованием кипятильника с паровым пространством. Сверху К-4 выводится сухой газ, в то время как снизу поступает насыщенный нестабильный бензин, подлежащий дальнейшей стабилизации в колонне К-5. В колонне К-5 происходит удаление головной фракции, состоящей в основном из пропан-бутановых соединений, из нестабильного бензина. Стабильный бензин затем охлаждается, подвергается очистке от сернистых соединений с использованием щелочной промывки и выводится с установки.

Работа коксовых камер осуществляется в соответствии с циклическим графиком, включающим последовательные этапы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка и разогрев камеры. После того как заполненность камеры достигает примерно 70–80 % от ее высоты,

поток сырья перенаправляется в другую камеру с использованием переключающих кранов. Заполненные коксом камеры подвергаются продувке водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты вначале направляются в колонну К-1. После достижения температуры кокса уровня 400–405 °С, поток паров отключается от колонны и направляется в скруббер (на рисунке не изображен). Кокс охлаждается до 200 °С с использованием водяного пара, после чего в камеру подается вода для выгрузки кокса.

Таблица 6 – Приблизительный материальный баланс процесса коксования для различных видов сырья [40]:

Сырье	Выход на сырье, % мас.					
	Газ, включая С4	Бензин	Легкий газойль	Тяжелый газойль	Кокс суммарный	Потери
Гудрон	7,3–14,4	16,8–20,2	20,6–49,0	31,2–33,8	14,0–24,0	1,7–2,0
Крекинг-остаток	11,0	7,0	47,0	-	35,0	-

Параметры процесса коксования оказывают существенное воздействие на характеристики получаемых продуктов. Например, при использовании гудрона, произведенного из смеси западносибирских нефтей в качестве исходного сырья, полученный бензин, выкипающий в интервале 36–160 (180) °С, требует гидроочистки для использования в качестве компонента товарного топлива. Легкий газойль, произведенный в результате замедленного коксования и имеющий температуру кипения 180–360 °С, включает в свой состав парафиново-нафтеновые углеводороды в объеме 47,8 % мас., ароматические – 51,0 % мас. и около 1,2 % мас. олефиновых углеводородов. В тяжелом газойле замедленного коксования, с температурой кипения от 247 до 550 °С, преобладают ароматические углеводороды (80,4 % мас.), в то время как на долю парафиново-нафтеновых и олефиновых углеводородов приходится 18,3 % мас. и 1,3 % мас. соответственно [41]. Газойли замедленного коксования также содержат более 0,5 % мас. серы. Присутствующие сернистые соединения включают тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, делая невозможным использование этих газойлей в чистом виде в качестве судового топлива [42,43].

В диссертации [44] установлено влияние вида нефтяного сырья (гудрон, асфальт, декантойль) и параметров процесса замедленного коксования на выход, групповой углеводородный состав и свойства получаемых дистиллятов и нефтяного кокса. Разработана технология получения судовых топлив с использованием малосернистых дистиллятов коксования декантойля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта.

Объем мирового производства нефтяного кокса в 2017 г. составлял более 128 млн т, а в 2024 г. может возрасти до 190 млн т. В России в 2020 г. нефтяного кокса получено 4,2 млн т, а в 2025 г. прогнозируется выпуск 5,6 млн т. Мировой рынок потребления нефтяного кокса в 2020 г. составлял, %: прокатка (аноды, электроды, графитовые изделия) – 32, цементная промышленность – 31, энергетика – 10, производство железа и стали – 4, долгосрочное хранение – 8, остальное – 15. Направления использования нефтяного кокса в России, %: алюминиевая промышленность – 59, черная металлургия – 24, производство электродов – 11. Игольчатый кокс необходим для производства литий – ионных аккумуляторов, электродов для сталелитейной промышленности. Важно отметить, что установки замедленного коксования позволяют повысить глубину переработки нефти до 90 % и более, на них можно перерабатывать нефтяные остатки с высоким содержанием металлов, серы, а также нефтешламы, таким образом, эти установки играют роль своего рода «санитаров» НПЗ [45].

Процесс замедленного коксования представляет собой наиболее надежный метод переработки остаточного сырья от мазутов до тяжёлых гудронов и асфальтов. Этот процесс широко используется в современных схемах НПЗ с высокой степенью глубокой переработки нефти. Главный экономический эффект для НПЗ, применяющих установки замедленного коксования, достигается за счет максимального выхода дистиллятных продуктов, а не за счет производства кокса, даже если это специальный вид кокса [46].

Технология производства топливного (дробьевидного) кокса нацелена на повышение выхода и улучшение качества дистиллятных продуктов, а также снижение образования высокосернистого кокса. В данной методике обработки остатков нефти процесс коксования осуществляется при температуре 505–530 °С в течение 6–8 часов при давлении, не превышающем 0,2 МПа. Выгрузка кокса из реактора в подреакторный бункер осуществляется при температуре 390–420 °С под давлением водяного пара или инертного газа после пропаривания кокса в реакторе [47]. Это позволяет сократить время пребывания кокса в реакторе и сохранить высокую температуру в его образующемся пространстве, обеспечивая возможность введения сырья в следующем цикле коксования в горячий реактор (360–380 °С). Продолжительность цикла коксования составляет 11–13 часов, включая 5,25 часов на стадию подготовки и 6–8 часов на стадию коксования.

В то же время коксование при получении электродного кокса проводится при меньшей температуре 460–495 °С, давлении 0,3 МПа и продолжительности коксования 18 ч, причем ввод сырья после печи проводят сразу после выгрузки кокса с помощью гидрорезака в горячий реактор при 360–420 °С. Таким образом, цикл коксования для топливных вариантов сокращен в 2 раза, а при производстве электродного кокса – в 1,2–1,3 раза [47].

В результате перевода УЗК на переработку мазута выход кокса снизился до 12 %, а выход газойлей повысился в 1,5 раза [48].

Предложена технология процесса очистки труб змеевика печи от коксоотложений без отключения реакционного змеевика от технологической линии, то есть без остановки печи, что повысит её производительность и исключит попадание в атмосферу продуктов очистки труб, улучшит экологические показатели УЗК [49].

Недостаток технологии выгрузки топливного кокса в подреакторный бункер – образование завалов, которое приводит к прекращению выгрузки коксовой массы из реактора. Для решения этой проблемы предложено выгрузку дробьевидного кокса проводить скоростным способом, спуская в реактор штангу с резаком со скоростью 6 м/мин. и используя для резки кокса газойлевую фракцию с высоким напором 18 МПа при 90 °С. Продолжительность прохождения реактора высотой 30 м составит всего 5 мин. [50].

В исследовании [51] представлена усовершенствованная технология замедленного коксования, основанная на применении термоокислительного нагрева и крекинга тяжелых нефтяных остатков в трансферном трубопроводе при температуре 420–450 °С. Регулирование расхода и состава паровоздушной смеси позволяет эффективно контролировать длительность процесса, что приводит к значительному сокращению времени коксования в 2,5–6,0 раза. Увеличение выхода дистиллята на 7–14,6 % на исходном сырье и снижение выхода кокса на 9–13 % на исходное сырье достигается в результате применения данной технологии [52].

В 2020 г. в эксплуатации на нефтеперерабатывающих заводах России функционировало 11 установок и комплексов для процесса замедленного коксования, общая мощность которых превышает 10,8 тысяч тонн в год. Кроме того, компании в нефтеперерабатывающем секторе акцентируют внимание на развитие существующих заводов и внедрение новых мощностей для замедленного коксования [53].

1.3 Механизм, термодинамика и химизм реакций термического разложения углеводородов и гетероатомных компонентов нефти

Термическая стабильность компонентов нефти зависит от энергии разрыва связей между атомами. При воздействии температур в диапазоне 400–500 °С и выше наблюдается дестабилизация парафинов, с возможным распадом на углеводороды более низкой молекулярной массы согласно термодинамическим законам.

С увеличением молярной массы углеводорода наблюдается уменьшение его термической стабильности, что приводит к преобладанию реакций разложения по связи С–С [54]. В случае высокомолекулярных парафинов при умеренных температурах до 500 °С происходит симметричное расщепление молекул с образованием равных количеств парафина и

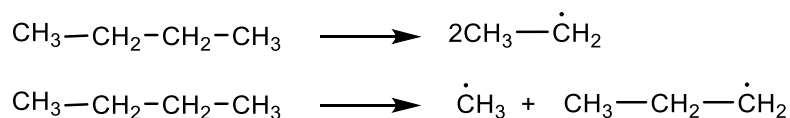
олефина с примерно одинаковой молярной массой. При повышении температуры происходит образование низших парафинов и высокомолекулярных олефинов в качестве продуктов [55].

Термические реакции непредельных углеводородов подвержены влиянию двух ключевых факторов: температуры и давления. Энергии разрыва двойных связей значительно выше, чем одинарных связей C–C. Так, средняя энергия разрыва связей C=C в молекулах олефинов составляет 588 кДж/моль, а C–C связи в молекулах алканов 332 кДж/моль [56]. В результате при умеренных температурах преобладают реакции полимеризации олефинов, а не расщепления. Под воздействием повышенных температур термическое разложение олефинов следует радикально-цепному механизму, что может привести к образованию двух олефинов меньшего молекулярного веса (деполимеризации) или образованию диолефина в сопряжении с алканом [55].

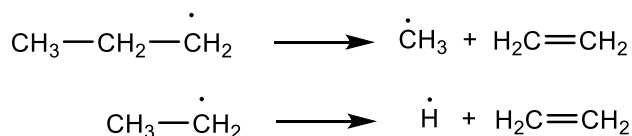
Диеновые углеводороды проявляют высокую термическую стабильность в сравнении с олефинами. Эти соединения обладают особенностью проявления реакций конденсации с этиленовыми и ароматическими углеводородами. Эти реакции приводят к образованию моно- и полиароматических углеводородов.

Процесс термического расщепления насыщенных углеводородов осуществляется по радикально-цепному механизму, описанному Райсами и Герцфельдом. Термическое разложение, такое как разложение н-бутана, включает в себя следующие этапы [57]:

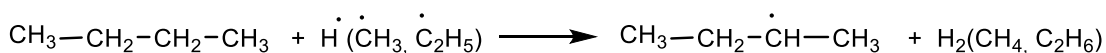
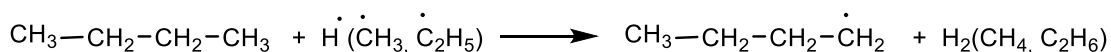
Зарождение цепи:



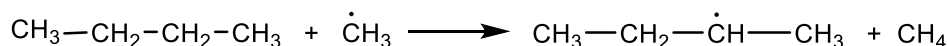
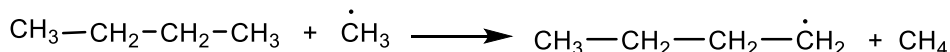
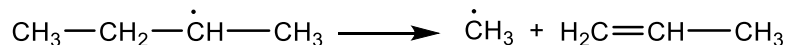
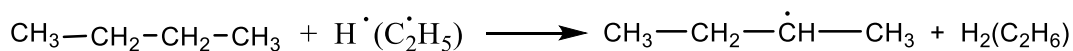
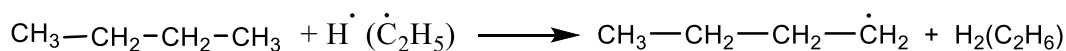
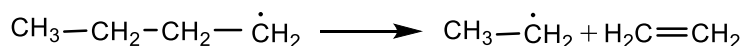
Пропильные и этильные радикалы демонстрируют склонность к β-распаду:



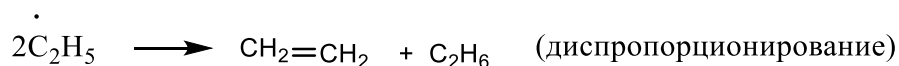
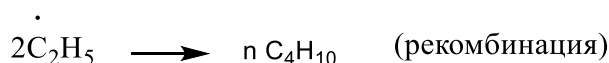
Низкомолекулярные радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, а также атомы водорода, активно вступают в реакцию с молекулами н-бутана, образуя первичные и вторичные бутильные радикалы:



Этот процесс продолжается через разветвленные механизмы, где первичные и вторичные бутильные радикалы могут превращаться по двум различным маршрутам:



Обрыв цепи:

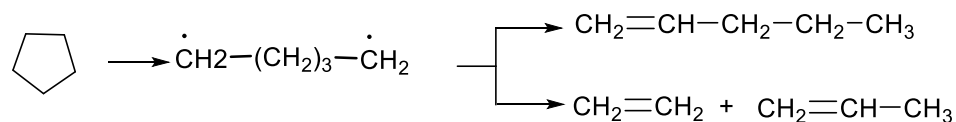


На этапе завершения цепной реакции не учитываются процессы, в которых участвуют атомы водорода ($\text{H}^\cdot$) и метильные радикалы ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$), так как их реакционная активность превосходит активность этилового радикала ($\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$). Они быстро реагируют на этапах продолжения цепи.

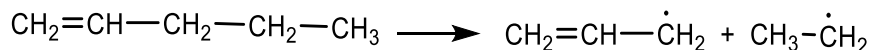
Молекулярный механизм термической деструкции нафтеновых углеводородов обусловлен высокой термической стабильностью данных соединений в сравнении с ациклическими углеводородами. Это свойство объясняется устойчивостью связей С–С в циклической структуре (энергия разрыва связи 385 кДж/моль [56]), что ведет к преимущественным реакциям разрыва алкильной цепи в алкилнафтенных углеводородах. Однако при высоких температурах (490–510 °С), как, например, в случае циклогексана, происходит образование конденсированных продуктов (нафталина, антрацена) и полимеризации (высших олефинов). Также наблюдается сложный процесс термического распада конденсированных нафтенных. При умеренных температурах происходит укорочение боковых цепей, а при повышении температуры реакция принимает различные направления. Частичная дециклизация и дегидрогенизация с разрывом одного кольца происходят, что приводит к формированию моноциклических углеводородов, дегидрогенизации в нафталин и дальнейшему разложению до образования угля и кокса [54].

В состав нефтяного сырья включаются циклопентан, циклогексан и их алкилзамещенные производные. Основные продукты пиролитического разложения циклопентана включают этилен и пропилен, а при значительной конверсии возникает цикlopentadiен. Процесс разложения циклопентана происходит через радикальные механизмы, включая нецепные и цепные пути.

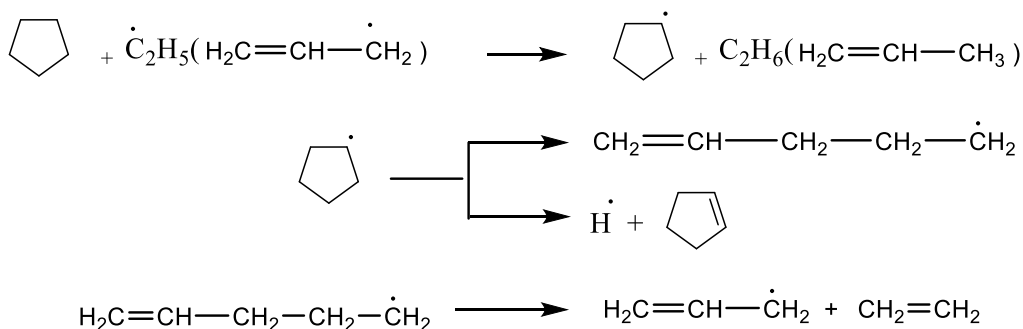
Нецепной путь распада молекулы может быть представлен следующей схемой [57]:



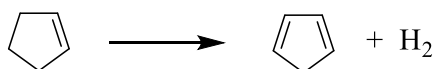
Образовавшийся пентен-1 разлагается через наиболее слабую связь C–C на свободные радикалы по β-правилу:



Последующее радикальное цепное превращение циклопентана на стадии продолжения цепи происходит следующим образом:



Предположительно, циклопентен может преобразовываться в циклопентадиен по согласованному молекулярному механизму с выделением молекулярного водорода:



При воздействии высоких температур ароматические углеводороды проявляют высокую устойчивость, и их разложение с образованием низкомолекулярных углеводородов является незначительным. Основным характером реакций, присущих ароматическим соединениям, является конденсация ароматических колец. Например, бензол способен образовывать дифенил, а также возможно образование полифенилов, смолистых веществ и кокса [54]. Термическая стабильность гомологов бензола с длинными боковыми цепями уменьшается в связи с уменьшением влияния ароматического кольца на длинную алкильную цепь.

Алкильные заместители в молекулах аренов и гетероциклических соединений ароматического характера легко подвергаются крекингу благодаря низкой энергии разрыва β-связи C–C, которая составляет 240–263 кДж/моль [58].

Энергия разрыва связей S–C_{ар} и C=N, существенно превышает энергию соответствующих одинарных связей C–S и C–N. Например, энергии двойных и одинарных связей C–N составляют 615 и 305 кДж/моль соответственно [59], а для связей C–S они составляют 213–222 кДж/моль [58]. Поэтому в газойлях термических процессов преобладают сернистые и азотистые гетероциклические компоненты ароматического характера.

Азотистые соединения в нефти обычно разделяют на основные и нейтральные.

Большинство азотистых соединений нефти принадлежат к нейтральным и концентрируются в ее высокомолекулярной фракции. Химические превращения азотсодержащих соединений с разрушением их структуры происходят в условиях высокой жесткости. В отсутствие кислорода эти соединения остаются стабильными в топливах при температуре до 475–500 °С [60]. Однако при взаимодействии с кислородом пиридины, хинолины и пирролы подвергаются окислению, что приводит к образованию смол и осадков в топливах [61].

В нефтях сера присутствует в форме сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и тиофеновых производных. Меркаптаны могут быть различных типов, таких как тиолы, тиофенолы, циклоалкилтиолы, ареноалкилтиолы и тионафтолы, и их содержание в нефти варьирует от 2 до 10 % от общего содержания сернистых соединений [62]. Эти соединения термически нестабильны, особенно высокомолекулярные гомологи, которые могут разлагаться при температуре ниже 100 °С. При нагревании до 300 °С низшие меркаптаны разлагаются с образованием сульфидов и сероводорода, а при более высоких температурах они могут образовывать алкены и дополнительные количества сероводорода.

Значительная часть перерабатываемых нефтей характеризуется высоким содержанием сульфидной и тиофеновой серы. Сульфиды в нефти демонстрируют термическую стойкость при низких температурах; однако при повышении температуры они могут инициировать образование свободных радикалов. Эти радикалы, взаимодействуя с углеводородами и присоединяя протоны, преобразуются в меркаптаны, алкены, сероводород и элементарную серу. В отличие от сульфидов, тиофены представляют собой химически более стабильные соединения. Например, термическое разложение бензотиофена начинается только при температуре 800 °С.

Смолы и асфальтены подвергаются частичной деструкции с образованием углеводородов в результате термолиза. Доля масел в полученных термолизатах от смол (С) и асфальтенов (А) достигает 50 %, преимущественно за счет раскрытия нафтеновых циклов, а также деструкции боковых алкильных заместителей и метиленовых мостиков в их молекулах [63]. Влияние смол и асфальтенов на термические превращения проявляется в изменении направленности реакций, что приводит к снижению выхода твердых продуктов и увеличению жидких по сравнению с термолизом каждой компоненты в отдельности. Реакции деструкции преимущественно характерны для молекул смол, в то время как реакции конденсации более выражены в молекулах асфальтенов [64].

1.4 Гидрооблагораживание газойлей термических процессов и компонентов модельных систем

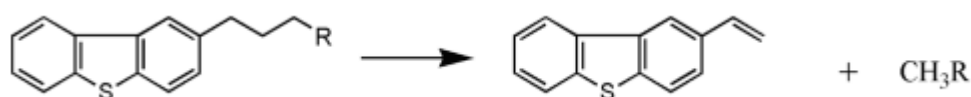
1.4.1 Состав вторичных газойлей и их отличие от прямогонных фракций

Содержание насыщенных сернистых соединений в среднестиллятных прямогонных фракциях может быть $\geq 50\%$, а азотистых соединений мало. Например, нефти, добываемые на Западно-Сургутском месторождении, характеризуются близким содержанием сульфидной и тиофеновой серы. Состав сераорганических соединений в фракции 360 – 410 °С смеси западно-сибирских нефтей, содержащей 3,0 % мас. серы: примерно 51 % составляют тиацкланы, 30 % – производные бензотиофена и 13 % – дибензотиофены [65]. Нефтяные месторождения Средней Азии, включая высокосернистые узбекские нефти, характеризуются преобладанием сульфидной серы [66,67].

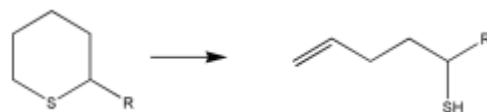
Создана кинетическая модель превращений сернистых соединений в процессе замедленного коксования, включающая 81081 реакцию. Надежность модели подтверждена промышленными данными [68].

При термических процессах нефтепереработки протекают следующие превращения сераорганических соединений:

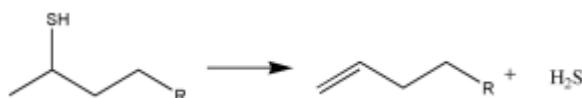
- деструкция боковых цепей:



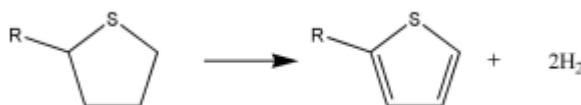
- раскрытие колец тиацкланов:



- десульфирование:



- дегидрирование тиацкланов – ароматизация:



Тиофены и бензологи тиофена, в отличие от меркаптанов, тиацкланов и диалкилсульфидов, термически стабильны.

Температура термического разложения сераорганических соединений [69], °С : н-бутилмеркаптан 150, изобутилмеркаптан 225–250, фенилмеркаптан 200, диэтилсульфид 400, дифенилсульфид 450, фенилбензилсульфид 350, 2,5-диметилтиофен 475, тиофен 900, бензотиофен 800, дибензотиофен 800.

Константы скорости реакций термического разложения компонентов вакуумных газойлей при температуре 495 °С приведены в таблице 7 [68].

Таблица 7 – Константы скорости реакций термического разложения при 495 °С

Группа соединений	Тип реакции	Константы скорости реакции
Парафины	Разрыв углеродной цепи	$2,02 \times 10^{-3}$
Олефины	Разрыв углеродной цепи	$1,83 \times 10^{-3}$
Нафтенy	Деструкция боковой цепи	$8,95 \times 10^{-4}$
	Раскрытие кольца	$3,27 \times 10^{-5}$
Арены	Дегидрирование – ароматизация	$6,93 \times 10^{-5}$
	Деструкция боковой цепи	$8,30 \times 10^{-4}$
Сернистые соединения	Десульфирование	$5,21 \times 10^{-3}$

Таким образом, при температуре процессов висбрекинга и замедленного коксования наиболее легко подвергаются деструкции насыщенные сераорганические компоненты и алкильные заместители в молекулах нафтенных и ароматических углеводородов и гетероциклических соединений, а в газойлях остаются термически стабильные арены и гетероциклические компоненты, голаядерные или с метильными группами.

В [70] приведены результаты исследования, направленного на оценку качества прямогонных фракций, газойлей вторичного происхождения и смешанного сырья, используемых на установках гидроочистки. Для анализа были подобраны 14 прямогонных фракций, полученных на 4 установках АВТ. Среди них 10 фракций представляли собой боковые продукты атмосферных колонн: 4 фракции - легкие дизельные фракции и 6 - тяжелые дизельные фракции, а также 4 фракции верхних продуктов вакуумных колонн верхнего циркуляционного орошения (ВЦО). В качестве продуктов вторичного происхождения были выбраны 4 фракции, представляющие собой легкие газойли каталитического крекинга (ЛГКК), легкий газойль коксования (ЛГК) и бензин висбрекинга. Смешанное сырье составляла смесь дизельного топлива летнего (ДТЛ), верхних продуктов вакуумных колонн АВТ, ЛГКК и ЛГК. При сопоставлении характеристик прямогонных фракций с продуктами вторичного происхождения выявлено, что плотность и коэффициент преломления при 20 °С легких газойлей значительно выше, что объясняется различием их состава по фракциям.

Подробный анализ прямогонных фракций на содержание ароматических углеводородов показал, что концентрация нежелательных конденсированных ароматических углеводородов увеличивается с повышением температуры кипения фракции. Суммарное содержание полиароматических углеводородов в тяжелых прямогонных фракциях достигает 6,5 % мас., а содержание серы составляет 0,86 % мас. Утяжеленные дизельные фракции (ВЦО) существенно различаются по химическому составу от атмосферных: содержание серы в них превышает содержание в летнем дизельном топливе в 1,5–1,7 раза и в зимнем – в 2,4–4 раза.

Продукты, полученные в результате вторичного процесса, значительно отличаются от прямогонных фракций. Например, содержание ароматических углеводородов в легком газойле каталитического крекинга составляет 55,0 % мас.

Достижение требований по содержанию серы в топливе также представляет определенные трудности. В связи с этим проведен групповой анализ, охватывающий не только общее содержание серы, но и характер ее соединений. Данные о групповом составе сернистых соединений в некоторых прямогонных фракциях, продуктах вторичного происхождения и смешанном сырье приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Групповой состав соединений серы

Фракция	Содержание S, % мас.					Остаточная S, мас. доля, %
	общее	RSH	RSSR	RSR	остаточной	
ДТЛ	1,13	0,01	0,13	0,03	0,94	83,2
ВЦО	1,75	0,00	0,19	0,02	1,55	88,1
ЛГКК	1,48	0,08	0,09	0,02	1,25	84,9
ЛГК	1,84	0,04	0,08	0,05	1,68	91,1

Из представленных данных в таблице 8 можно сделать вывод о значительном содержании серы в газойле, полученном на установке замедленного коксования, а также в утяжеленном дизельном топливе. Отличительным также является высокий уровень остаточной (тиофеновой) серы, который составляет от 45 % до 84 % от общего содержания серы в средне- и высококипящих фракциях [71].

1.4.2 Гидроочистка газойлей

Гидроочистка представляет собой процесс гидрогенизации, направленный на эффективное удаление серосодержащих, азотистых, кислородных соединений, непредельных углеводородов, полиароматических углеводородов и солей тяжелых металлов из нефтяных фракций. Оптимальные параметры данного процесса охватывают интервал температур от 260 до 420 °С, общее давление от 2,5 до 6 МПа, и парциальное давление водорода от 1,5 до 3,7 МПа [2]. Этот диапазон температур и давлений обоснован тем, что при температурах ниже 260 °С реакции обессеривания протекают медленно, а при более высоких температурах (свыше 420 °С) активизируется образование кокса. Увеличение содержания тяжелых компонентов сырья требует повышения парциального давления водорода для достижения более высокой эффективности очистки сырья и снижения образования кокса.

В настоящее время сохраняется запрос на дизельное топливо, что приводит к увеличению его производства за счёт переработки вторичных средних дистиллятов, таких как

легкий газойль, получаемый в результате процессов висбрекинга, коксования и каталитического крекинга. Однако эти продукты содержат значительное количество полиароматических, азотистых и серосодержащих соединений, требующих удаления. В статье [72] представлены результаты гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции с добавлением 15 % легкого газойля коксования, характеризующегося низким содержанием серы. Авторы отмечают, что в процессе гидроочистки наблюдалось снижение содержания ароматических углеводородов с 24,8 % до 21,6 % мас., непредельных углеводородов с 4,8 % до 0,25 % мас., а также содержания серы с 0,1135 % до 0,0261 % мас. соответственно. Степень извлечения сернистых соединений составила 68,83 % мас. из прямогонной дизельной фракции, смешанной с легким газойлем коксования, что недостаточно для дизельного топлива несмотря на невысокое серосодержание в сырье.

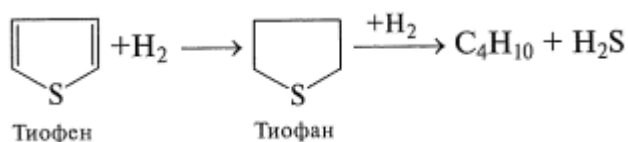
В промышленности существует несколько процессов для переработки средних вторичных дистиллятов: SMDH (Shell), MQDUnionfining (UOP), Prime-D (Anex) и другие [73]. Однако из-за высокого содержания нежелательных соединений в газойлях вторичного происхождения процесс гидроочистки оказывается малоэффективным, поскольку возникает ряд технических проблем [74]:

1. требование к строгим условиям процесса: высокое парциальное давление и расход водорода, низкая скорость подачи сырья, высокая температура, что приводит к значительным капитальным и энергетическим затратам;
2. необходимость использования специальных катализаторов с высокой селективностью, активностью и низкой склонностью к коксообразованию;
3. высокая скорость дезактивации катализаторов из-за коксообразования и отравления азотсодержащими соединениями;
4. низкая скорость гидрогенолиза гомологов бензотиофена и дибензотиофена;
5. необходимость очистки газообразных продуктов от сероводорода;
6. недостаточная химическая стабильность вторичных дистиллятных фракций;
7. использование в качестве сырья вторичных газойлей с низким цетановым числом.

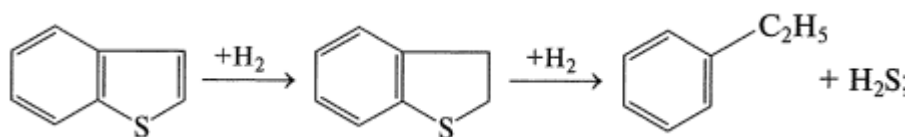
1.4.3 Гидрогенолиз азот- и сераорганических соединений

Процесс гидроочистки включает в себя реакции деструкции связей C–S, C–N и C–O, в результате чего происходит удаление серы в виде сероводорода, кислорода в виде воды и азота в виде аммиака из сырья.

Тиофен и тиофан (циклические сульфиды) гидрируются до соответствующих предельных углеводородов и сероводорода:



Бензотиофены гидрируются до сероводорода и соответствующих ароматических углеводородов:

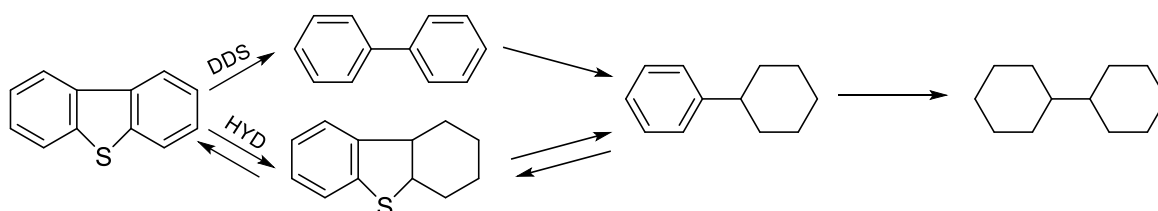


Реакционная способность сераорганических соединений снижается в следующем ряду [75]:

меркаптаны > дисульфиды > сульфиды $\approx$ тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены > фенантрентиофены.

Особенно низкой реакционной способностью отличаются 4,6-диалкилдибензотиофены, что объясняется стерическими препятствиями при подходе молекул к активным центрам катализатора [76].

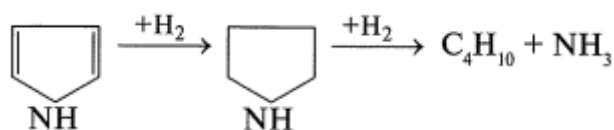
Гидрогенолиз сернистых компонентов может происходить по двум маршрутам: через прямое удаление атома серы (DDS) и через предварительное гидрирование ароматического кольца (HYD) [75]:



В результате гидрирования одного из ароматических колец молекула становится некопланарной, что облегчает доступ атома серы к активным центрам катализатора. Кроме того, энергия разрыва связи S–C ниже, чем S–C_{ар}.

Однако при сравнительно невысоких давлениях и высоких температурах процесса реакция гидрирования ароматических циклов ограничена равновесием, и маршрут HYD становится менее вероятным [77].

При гидрировании азотсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и аммиак:



В процессе гидроочистки, азотсодержащие компоненты представляют собой наиболее устойчивые гетероорганические соединения, ввиду их высокой энергии разрыва связей C_{ар}–N и C=N, что отличает их от соединений, содержащих S и O. Эти соединения обладают сильной

адсорбцией на катализаторе [78]. Их присутствие связано как с льюисовскими и бренстедовскими кислотными центрами катализатора, так и с активными центрами фазы Co(Ni)–Mo–S. Азотсодержащие соединения также обладают селективным воздействием на маршрут HYD в процессе гидрообессеривания [79,80]. Азотсодержащие гетероциклические и ароматические соединения азота способны к присоединению протона, формируя карбокатионы, которые имеют тенденцию к димеризации, что в свою очередь способствует образованию кокса.

Термодинамические параметры гидрирования серосодержащих соединений при температуре 360 °С и давлении 3 МПа, а также азотсодержащих соединений при температуре 400 °С и давлении 2 МПа представлены в таблице 9 [81,82].

Таблица 9 – Значения термодинамических параметров реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений

Соединение	ΔH_r , кДж/моль	ΔG_r , кДж/моль
Тиофены → парафины	-317,85	-137,20
Бензотиофены → циклопарафины	-398,71	-71,36
Бензотиофены → моноарены	-57,47	-30,71
Дибензотиофены → бициклические парафины	-514,89	-33,27
Дибензотиофены → диарены	-70,87	-37,82
Сульфиды → парафины	-115,24	-142,64
Азотсодержащие моноарены → парафины	-317,06	-92,09
Азотсодержащие диарены → моноарены	-209,63	-61,56
Азотсодержащие триарены → диарены	-306,59	-8,54
Ароматические нитрилы → моноарены	-180,15	-64,47
Ароматические амины → циклопарафины	-256,61	-49,38

Согласно термодинамическим данным из таблицы 9, реакции гидрогенизации наиболее вероятны и идут в необратимом направлении для соединений, у которых изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_r) составляет менее -50 кДж/моль. Реакции гидрогенизации с соединениями, у которых ΔG_r находится в диапазоне от -50 кДж/моль до 50 кДж/моль, термодинамически возможны, но обратимы. Соединения с ΔG_r более 50 кДж/моль не подвержены реакциям

гидрогенизации [83].

Повышение температуры в процессе гидроочистки с одной стороны приводит к повышению конверсии гетероатомных соединений, однако с другой стороны, это сопровождается ухудшением качества и снижением выхода целевой фракции нефтепродуктов, а также увеличением скорости дезактивации катализаторов [84]. Причины последнего включают:

1. Сдвиг термодинамического равновесия реакций гидрирования / дегидрирования в пользу дегидрирования, что приводит к увеличению доли олефинов и ароматических углеводородов в сырье.
2. Повышение скорости крекинга углеводородов, что способствует увеличению концентрации коксообразующих олефинов.
3. Ускорение реакций конденсации углеводородов.
4. Увеличение скорости изменения состава и структуры сульфидного активного компонента за счет сегрегации.

В качестве катализаторов для процесса гидроочистки обычно используются оксиды CoMo и NiMo , нанесенные на основу из оксида алюминия. Эти катализаторы обладают высокой избирательностью к реакциям разрыва связей C-S и демонстрируют относительную стойкость к каталитическим отравителям [2]. Однако с ухудшением качества сырья возникает потребность в использовании более активных каталитических систем.

В рамках исследования, проведенного ООО «РН-ЦИР», были разработаны два типа катализаторов: никельмолибденовый Ht-100RN и кобальтмолибденовый Ht-120RN. Эксперименты с катализаторами были проведены на лабораторной проточной установке при температуре $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении $5,0\text{ МПа}$ и объемной скорости подачи сырья $1,0\text{ ч}^{-1}$. В ходе испытаний использовались различные дизельные фракции в качестве сырья. Результаты анализа содержания остаточной серы в полученных гидрогенизатах приведены в таблице 10 [85].

Таблица 10 – Содержание остаточной серы в гидрогенизатах, полученных при гидроочистке дизельных фракций различного происхождения

Наименование образца катализатора	Содержание остаточной серы, ppm	
	Прямогонная фракция *	Легкий газойль коксования **
Ht-120RN-DMDS	3,0	6,0
Ht-120RN-TU	6,0	15,0
* Содержание серы в сырье $1,02\text{ \% мас.}$		
** Содержание серы в сырье $2,90\text{ \% мас.}$		

Из данных таблицы 10 следует, что использование этих катализаторов в процессе гидроочистки позволяет получить дизельное топливо с содержанием остаточной серы около 10 ppm, что соответствует стандартам Евро 5.

Были представлены результаты каталитических испытаний катализаторов $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидроочистки смеси прямогонных и вторичных дизельных фракций, содержащей 70 % прямогонных дизельных фракций, 15 % легкого газойля коксования и 15 % легкого газойля каталитического крекинга с начальным содержанием серы 1,15 % мас. при температуре 340 °C и давлении 4,0 МПа. В результате этого процесса содержание серы снизилось до 0,033 % мас. [86].

Фирмой «Axens» был разработан процесс с названием «Prime-DTM», предназначенный для преобразования средних дистиллятов в дизельное топливо. В этом процессе исходным сырьем служат легкие газойли, получаемые в результате процессов коксования, висбрекинга и каталитического крекинга. Для его реализации используются высокоактивные и стабильные катализаторы серии HR и Impulse HR на основе соединений кобальта и молибдена. Преимущество данного процесса заключается в возможности получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы, не превышающим 5 ppm [74].

1.4.4 Гидрирование аренов и олефинов

Основным ограничением при использовании вторичных дистиллятов в процессах гидроочистки является высокое содержание азотсодержащих соединений, непредельных и ароматических углеводородов.

Проблема гидрирования ароматических углеводородов при переработке легких газойлей вторичных процессов связана с необходимостью уменьшения их содержания до 8 % мас., что достигается при высокой степени гидрирования. Поэтому обычно такие газойли используют в сочетании с прямогонными фракциями, однако возникает вопрос о нахождении оптимального соотношения и параметров процесса.

Термодинамические параметры гидрирования непредельных углеводородов при температуре 360 °C и давлении 3 МПа, рассчитанные с использованием программного пакета Gaussian 09W, представлены в таблице 11 [81].

Таблица 11 – Термодинамические параметры реакций

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Моноарены $\rightarrow$ циклопарафины	-341,08	-39,72
Диарены $\rightarrow$ бицикланы	-444,04	4,52
Олефины $\rightarrow$ парафины	-134,37	-52,83

Из данных таблицы 11 следует, что реакции имеют термодинамическую вероятность, но при этом они обратимы.

Одновременное соблюдение требований к содержанию серы и ароматических углеводородов в топливе представляет более сложную задачу. Это обусловлено сложным составом сернистых и ароматических соединений, а также их различным поведением в процессе гидроочистки. Для решения этой проблемы была создана Syn-технология, разработанная группой компаний, включая ABB Lummus Global Inc., Criterion Catalyst Company L.P. и Shell Global Solutions (SynAlliance) [87]. Эта технология позволяет добиться максимального выхода дистиллятов при производстве дизельного топлива с низким содержанием серы и ароматических соединений.

Syn-технология включает в себя процессы SynHDS (глубокое гидрообессеривание) и SynShift/SynSat (насыщение ароматических углеводородов, повышение цетанового числа и снижение плотности).

Для этого процесса были специально разработаны следующие катализаторы [87]:

1. Катализатор DC-2118 (Co-Mo);
2. Катализатор DN-3110 (Ni-Mo);
3. Катализатор DC-2318 (Co-Mo).

Эти катализаторы изготовлены с использованием технологии CENTINEL, которая обеспечивает оптимальное функционирование катализатора в процессе гидроочистки, осуществляя реакции обессеривания, удаления азота и ароматических соединений. Катализатор DC-2118 применяется при парциальном давлении водорода менее 5 МПа, в то время как DN-3110 – при более высоких давлениях.

Катализатор DC-2318, произведенный с применением технологии CENTINEL GOLD, выделяется своей высокой эффективностью в процессах гидрообессеривания, деазотирования и деароматизации по сравнению с другими катализаторами. Основное предназначение катализатора DC-2318 заключается в производстве ультранизкосернистого дизельного топлива из сырья с повышенным содержанием полициклических углеводородов, серы и азота, включая вторичные дистилляты.

Среди наиболее распространенных каталитических ядов, содержащихся в нефтяных фракциях, следует выделить соединения мышьяка (As), кремния (Si), натрия (Na), фосфора (P), ванадия (V), никеля (Ni) и железа (Fe). Их воздействие на катализаторы и процесс гидроочистки требует более подробного рассмотрения [84].

С учетом этого, в процессе гидроочистки можно осуществить очистку как прямогонной дизельной фракции, так и газойлей вторичных процессов до уровня содержания серы и ароматических углеводородов, соответствующего требованиям. Однако следует учитывать, что

данный процесс обладает высокой затратностью как по капитальным, так и по энергетическим расходам, а также требует сложного оборудования и инфраструктуры.

1.5 Альтернативные (негидрогенизационные и не чисто экстракционные) методы получения экологически чистых дизельных и судовых топлив

В связи с недостатками гидрогенизационных методов очистки топлива применяются различные альтернативные методы для производства экологически чистых видов топлива: сернокислотная очистка топлива, окислительные методы обессеривания, адсорбционные технологии и другие методы очистки. Эти методы позволяют снизить содержание вредных примесей в топливе, обеспечивая более высокие экологические стандарты в производстве и использовании топливных ресурсов.

Процесс сульфидирования, осуществляемый с применением концентрированной серной кислоты или олеума, давно применяется для очистки нефтяных дистиллятов от содержащихся в них сераорганических и полиароматических соединений. Н. И. Черножуков и Ю. Л. Хмельницкий изучали процесс сернокислотной очистки фракции 144–312 °С ишимбаевской нефти. Им удалось значительно снизить содержание серы в данной фракции с 1,4% до 0,3% мас. Метод выделения нефтяных сульфидов, разработанный Я. Б. Чертковым и В. Г. Спиркиным, основывается на двухступенчатой экстракции раствором серной кислоты с концентрацией 86 % и 91 %. Вначале происходит извлечение диалкилсульфидов и тиацикланов, а затем удаляются ароматические сульфиды [5].

В работе [88], представлены результаты очистки четырех модельных систем, содержащих различные концентрации сераорганических соединений, таких как тетрагидротиофен, тиофен и дибутилсульфид, с использованием концентрированной серной кислоты. После обработки содержание дибутилсульфида снизилось до 27 ppm, тетрагидротиофена до 120 ppm и тиофена до 283 ppm. Однако, несмотря на эффективность этого метода, сернокислотная очистка имеет свои недостатки [5]:

1. Высокий расход серной кислоты при обработке топлива;
2. Проблемы с утилизацией и регенерацией использованной серной кислоты;
3. Образование большого количества смол, требующих частой промывки оборудования и отгонки растворителя от смол.

Существует значительное количество исследований, а также обзоров [89–91], посвященных разработке окислительных методов обессеривания, где в качестве окислителей применяются различные соединения, такие как пероксид водорода, оксиды азота, озон, молекулярный кислород и другие. В работе [92] представлены результаты исследования процесса десульфуризации дизельного топлива с использованием гидропероксидного

окисления сульфидов до сульфоксидов и сульфонов при применении вольфрамового катализатора. В данной каталитической системе используются соединения Na_2WO_4 , 30 % H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Проведенные эксперименты показали значительное снижение содержания серы в дизельном топливе с 1100 ppm до 40 ppm. Важно отметить, что сульфоксиды и сульфоны обладают более высокой экстрагируемостью селективными растворителями или адсорбируются полярными адсорбентами в сравнении с сульфидами и тиацикланами. В работе [93] описан процесс глубокого окислительного обессеривания дизельного топлива с применением пероксида водорода при мягких условиях в присутствии $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора. Было установлено, что окислительная активность сераорганических соединений в системе $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ убывает в следующем порядке: 4,6-диметилбензотиофен > дибензотиофен > бензотиофен > 2,5-диметилтиофен > тиофен.

Применение гидроочистки для обработки маловязких судовых топлив приводит к снижению их смазывающих характеристик, температуры вспышки и приемистости к депрессорно-диспергирующим добавкам по сравнению с топливом, обработанным окислительной системой H_2O_2 – уксусная кислота. В исследовании [94] сульфоксиды экстрагировали ДМФА трижды в перекрёстном токе. Для отмывки ДМФА из рафинатной фазы использовали воду с 2 % мас. деэмульгатора Dissolvan 4411. В результате содержание серы было снижено с 0,5 % до 0,1 % мас. (после гидроочистки – до 0,02 % мас.). Выход очищенного судового топлива составил примерно 83 %.

Окислительные методы обессеривания топлива, хотя и являются перспективными, не получили широкого распространения в промышленности из-за их нерентабельности. Несмотря на это, существуют исследования и другие методы обессеривания, такие как микробиологические процессы, диффузия через мембраны, термическая диффузия и другие. Однако в нефтепереработке эти методы пока не нашли применения.

1.6 Экстракционные методы облагораживания нефтяных фракций

1.6.1 Использование селективных органических растворителей и обоснование их выбора для экстракционной очистки газойлей вторичных процессов нефтепереработки

В качестве компонентов судового топлива используются газойли вторичных процессов, однако из-за высокого содержания нежелательных компонентов как ароматических углеводородов, так и гетероатомных соединений и смол необходимо проводить очистку данных газойлей для соответствия международным экологическим требованиям 2020 г.

Эффективность растворителей при экстракционной очистке зависит от трех термодинамических факторов [95]:

- групповой селективности по отношению к экстрагируемым компонентам ароматического характера, значение которой описывается отношением предельных коэффициентов активности компонентов модельной системы гексан – бензол ($\gamma_{\Gamma}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$) в растворителе;
- растворяющей способности экстрагента, от которой зависит требуемое его соотношение к сырью, которую можно охарактеризовать величиной, равной обратному значению предельного коэффициента активности бензола ($1/\gamma_{\text{Б}}^0$);
- селективности по молекулярным массам, которую предложено рассчитывать, как отношение предельных коэффициентов активности углеводородов-гомологов, например гептана и гексана ($\gamma_{\Gamma\text{П}}^0/\gamma_{\Gamma}^0$) или логарифмом этого отношения – $\lg(\gamma_{\Gamma\text{П}}^0/\gamma_{\Gamma}^0)$; в отличие от критерия группой селективности, желательно, чтобы этот критерий был низким – в этом случае обеспечивается достаточно высокая степень извлечения не только низкокипящих, но и высококипящих экстрагируемых компонентов.

Групповая селективность полярных растворителей зависит от неравномерности распределения зарядов в их молекулах, определяющей стабильность π -комплексов с ароматическими соединениями. Установлены линейные корреляции групповой селективности растворителей с σ -константами заместителей в их молекулах с использованием уравнений, аналогичных уравнениям Гаммета-Тафта, применяющимся для количественной оценки реакционной способности [96,97]. Такие корреляционные зависимости селективности установлены для ряда серий растворителей: производных бензола, нафталина, пиридина, хинолина, пиррола, фурана, тиафена с полярными заместителями, а также для производных метана с различными функциональными группами.

Растворяющая способность экстрагентов зависит от разности параметров растворимости Гильдебранда экстрагента и растворяемых компонентов. Полярные сильноассоциированные экстрагенты (вода, этиленгликоль и др.) проявляют большие положительные отклонения от закона Рауля с углеводородами и низкую растворяющую способность. Чем более ассоциированы молекулы экстрагента, тем выше и его селективность по молекулярным массам, что нежелательно.

Помимо вышеупомянутых параметров, влияющих на эффективность экстрагентов, можно учесть ряд дополнительных требований: плотность, отличающаяся от плотности сырья; температура кипения, отличающаяся от температуры кипения компонентов сырья; хорошая растворимость в воде; низкая вязкость; гидролитическая стабильность; низкая коррозионная активность; низкая стоимость; низкая токсичность и взрывобезопасность [95].

Результаты экстракционного разделения и очистки углеводородного сырья обобщены в ряде монографий и обзоров [98–107].

Одним из наиболее широко применяющихся селективных растворителей для выделения ароматических углеводородов из пироконденсатов в процессе экстрактивной ректификации является *N*-формилморфолин [100]. Наиболее близкий по строению, физико – химическим свойствам и эффективности в процессах разделения к *N*-формилморфолину приходится *N*-метилморфолинон-3 (таблица 12), который был также предложен в качестве эффективного экстрагента аренов из смесей с неароматическими углеводородами [108].

Таблица 12 – Физико-химические свойства и селективность экстрагентов

Наименование		<i>N,N</i> - Диметил формаид [109,110]	<i>N</i> - Метилпирр олидон [111]	<i>N</i> -Метил морфолино н-3 [112,113]	<i>N</i> - Формил морфолин [112,113]
Нормальная температура кипения, °С		153	202–204	226	244
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³		949,1	1021,7	1139,9	1152,8
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4308	1,4700	1,4758	1,4870
Удельная теплоемкость, C_p , Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹		2,05	1,80	1,691	1,76
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с ⁻¹		0,84	1,54	5,7	9,37
Предельные коэффициенты активности при 30 °С	гексан (γ_I^0)	16,9	14,1	39,4	42,0
	гептан (γ_{II}^0)	20,9	17,7	55,7	61,9
	циклогексан ($\gamma_{ЦГ}^0$)	11,2	8,53	21,9	22,9
	бензол (γ_B^0)	1,45	1,08	2,20	2,28
Селективность по отношению к системам	γ_I^0/γ_B^0	11,7	13,1	17,9	18,4
	$\gamma_{ЦГ}^0/\gamma_B^0$	7,72	7,89	9,95	10,0
	γ_{II}^0/γ_I^0	1,24	1,26	1,41	1,47

Как следует из данных, приведенных в таблице 12, *N*-метилморфолинон-3 проявляет значительно более высокую групповую селективность по отношению к ароматическим углеводородам, чем *N,N*-диметилформаид и имеет ряд преимуществ по сравнению с *N*-формилморфолином:

- более высокая растворяющая способность по отношению к углеводородам, о чем свидетельствуют меньшие значения предельных коэффициентов активности γ_i^0 ;
- меньшая вязкость, обеспечивающая повышенные значения КПД контактных устройств при экстракции;
- пониженная температура кипения при одинаковой брутто – формуле с *N*-формилморфолином – показатель меньшей степени ассоциации и меньшего значения

параметра растворимости Гильдебранда с учетом пониженной плотности и большего молярного объема *N*-метилморфолина-3;

- меньшее значение селективности по молекулярным массам;
- повышенная растворяющая способность и меньшая вязкость позволяют проводить экстракцию при меньшей температуре и, как следствие, более высокой селективности.

В рамках исследования, проведенного в СПбГТИ, были выполнены эксперименты по одноступенчатой и пятиступенчатой противоточной экстракционной очистке легкого газойля замедленного коксования и содержащего 0,97 % мас. серы, с использованием диметилформамида в качестве экстрагента. В ходе одноступенчатой экстракционной очистки при массовом соотношении экстрагента к сырью 0,75:1 и температуре 20 °С был получен рафинат с выходом 78,0 % мас. и содержанием серы 0,52 % мас. В результате пятиступенчатой противоточной экстракционной очистки при массовом отношении диметилформамида к сырью 0,5:1 и температуре 40 °С был получен рафинат с выходом 74,6 % мас. и содержанием серы 0,47 % мас. [102].

В обзоре [105] было установлено, что как для модельных образцов, так и для реальных образцов, наблюдается аналогичная тенденция в эффективности исследуемых экстрагентов по отношению к сернистым компонентам: *N*-метилпирролидон > диметилацетамид > диметилформамид > диметилсульфоксид. Однако при переходе от модельных растворов к реальным наблюдается снижение степени экстракции. В модельных смесях диметилформамид демонстрирует способность извлекать соединения серы в следующем порядке: бензотиофен ≈ дибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > 3-метилбензотиофен ≈ 4,6-диметилдибензотиофен > 2-*N*-октилтиофен >> 1-додекантиол [57].

Для увеличения эффективности процесса экстракционной очистки газойлей вторичных процессов нефтепереработки могут быть применены следующие подходы [95]:

1. Применение экстракционных систем, которые состоят из полярного растворителя и неполярного экстрагента, ограниченно растворимых друг в друге;
2. Использование растворителей, образующих азеотропы с насыщенными углеводородами исходного сырья, а также не образующих гомогенные азеотропные смеси с экстрагируемыми компонентами (например, ароматическими углеводородами и гетероциклическими соединениями ароматического характера). Для этой цели могут применяться такие растворители, как диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМАА) при экстракции легкой дизельной фракции, а также *N*-метилпирролидон при экстракционной очистке тяжелой дизельной фракции. Это приводит к увеличению выхода рафината, повышению концентрации ароматических углеводородов в ароматическом концентрате и повышению

селективности разделения путем удаления насыщенных углеводородов при регенерации экстрагентов из экстракционной фазы в виде гетероазеотропов.

В СПбГТИ были проведены опыты одноступенчатой экстракционной очистки легкого и тяжелого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» с содержанием серы 1,65 и 1,72 % мас. соответственно, *N*-метилпирролидоном и экстракционной системой *N*-метилпирролидон – ундекановая фракция. В результате одноступенчатой экстракции легкого газойля при 40 °С *N*-метилпирролидоном при массовых соотношениях к сырью 1:1, 1,5:1, 2:1, 3:1 содержание серы в рафинатах снижено в 1,56, 2,43, 2,75 и 3,84 раза, при выходе рафинатов 68,8, 63,7, 59,1 и 53,4 % мас. соответственно. Выход рафинатов повышается при экстракционной очистке легкого газойля с использованием смеси *N*-метилпирролидон – ундекановая фракция при массовом соотношении ундекановой фракции к сырью 0,3:1 и *N*-метилпирролидона к сырью 1,5:1, 2:1, 3:1 до 68,1, 64,5 и 59,6 % мас., т.е. на 4,4–6 % мас. Эффективное снижение содержания серы в тяжелом вакуумном газойле через экстракционную очистку представляет собой более сложную проблему, чем в легком вакуумном газойле. Однако, при массовом соотношении *N*-метилпирролидона и ундекановой фракции к сырью 3:1 и 0,3:1 соответственно, достижимо получение рафината с содержанием серы 0,97 [114,115].

В работе [116] исследована экстракционная очистка смеси газойля висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ – УНП» (г. Ухта) и НПЗ «ТАИФ – НК» (г. Нижнекамск) в массовом отношении 70:30 экстракционной системы ДМФА – гексан. В результате пятиступенчатой противоточной экстракции смешанного сырья с содержанием серы 0,78 % мас., сульфидирующихся соединений 41,9 % об., с цетановым индексом 35,9 при температуре 40 °С и массовом отношении ДМФА : сырьё 0,50:1 и гексан : сырьё 0,17:1 получен рафинат с выходом 66,5 % мас. со следующей характеристикой: содержание серы 0,50 % мас. сульфидирующихся соединений 22,0 % об., с цетановым индексом 51,1.

Следовательно, компоненты, трудноудаляемые в процессе гидроочистки, такие как серосодержащие и азотсодержащие соединения ароматического характера, а также полициклические ароматические углеводороды, могут быть эффективно удалены с использованием селективных растворителей в процессе экстракции.

1.6.2 Использование ионных жидкостей и глубоко эвтектических растворителей

Ионные жидкости представляют собой безопасную альтернативу органическим растворителям с точки зрения токсичности. Они создаются путем комбинирования различных анионов и катионов, что позволяет получать желаемые термодинамические и физико-химические свойства. Эти свойства могут включать в себя химическую и физическую

стабильность, широкий диапазон температур жидкого состояния, низкое давление насыщенных паров и возможность простой регенерации [117].

В последние десятилетия значительное внимание уделяется исследованию возможностей применения ионных жидкостей в процессах селективной очистки для снижения содержания ароматических и гетероатомных соединений в нефтяных продуктах. В литературе были опубликованы работы, посвященные изучению избирательной способности ионных жидкостей в отношении различных смесей, таких как тиофен с бензологами и алканами, а также смеси алканов с ароматическими углеводородами. Эти исследования показали, что ионные жидкости обладают высокой избирательной способностью по отношению как к ароматическим, так и гетероатомным соединениям, что открывает перспективы для их использования в улучшении процессов очистки нефтепродуктов.

В рамках исследований, проведенных в Институте нефтехимических процессов НАНА, был выполнен ряд экспериментов, направленных на оценку эффективности применения ионных жидкостей на основе муравьиной, уксусной и бензойной кислот с различными аминами для селективной очистки дистиллята дизельного топлива, бензина каталитического крекинга и трансформаторного масла. В результате было выявлено, что в процессе селективной очистки дизельного дистиллята, содержащего 16,5 % мас. ароматических углеводородов и 0,089 % мас. серы, был получен рафинат с сниженным содержанием ароматических соединений (9,8–10,5 % мас.) и серосодержащих соединений (0,0034–0,0035 % мас.) [118].

В работе [119] приведены результаты экстракционной очистки образцов дизельного дистиллята с температурным диапазоном 191–350 °С. В качестве экстрагента использовался *N*-метилпирролидинумацетат, который был синтезирован на основе уксусной кислоты и *N*-метилпирролидона. Процесс экстракционной очистки осуществлялся с использованием двукратного избытка ионно-жидкостного экстрагента при температуре 22–25 °С. Однако было отмечено низкое значение степени деароматизации (33,3 %) и обессеривания (41,3 %), что особенно характерно для нефтей из Азербайджана и дистиллятов с низким содержанием серы и полициклоаренов.

Также была рассмотрена альтернатива органическим растворителям в виде глубоко эвтектических систем. Эти системы, аналогичные ионным жидкостям, представляют собой эвтектические смеси нескольких соединений, включающих доноры и акцепторы водородных связей. Глубоко эвтектические растворители обладают аналогичными положительными характеристиками, такими как химическая стабильность, низкая летучесть и удобство в технологическом применении, при этом лишены некоторых недостатков, свойственных ионным жидкостям [120]. В работе Э. Эббота и его соавторов (2007 год) были определены различные типы глубоко эвтектических растворителей, описываемых общей формулой $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$

[121,122]:

- 1) тип 1 $Y = MCl_x$, $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$;
- 2) тип 2 $Y = MCl_x \cdot yH_2O$, $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$;
- 3) тип 3 $Y = R_5Z$, $Z = CONH_2, COOH, OH$.

В 2021 году ученые из Китая представили результаты экстракционной очистки модельного образца нефти с применением глубоко эвтектических растворителей. Модельный образец нефти был контролируемым составом, содержащим 1000 ppm азотсодержащих соединений, полученных из растворения хинолина (500 ppm) и индола (500 ppm) в н-октане. Для синтеза глубоко эвтектического растворителя использовали триэтиламин и о-гидроксibenзойную кислоту [120]. Проведенные эксперименты показали, что при использовании глубоко эвтектического растворителя в процессе многоступенчатой экстракционной очистки содержание азотистых соединений уменьшается до уровня 10 ppm.

В промышленности производство глубоко эвтектических растворителей осуществляется из доступного сырья. Эти растворители не требуют дополнительной очистки, характеризуются химической стабильностью и отсутствием летучих компонентов, однако они обладают рядом недостатков. Некоторые ионные жидкости имеют ограниченную растворимость и термическую устойчивость, а также высокую стоимость, но можно использовать сравнительно дешевые ионные жидкости (узбеки) для очистки малосернистых фракций, но их селективность невысокая [106]. С другой стороны, глубоко эвтектические растворители, хотя и обещают значительные преимущества, все еще находятся на ранних стадиях исследований и не обрели широкого промышленного применения.

1.6.3 Направления использования ароматических экстрактов

Одним из ключевых направлений использования экстракта является его применение в качестве исходного сырья при производстве технического углерода (сажи). Современное расширение ассортимента технического углерода и рост его экспортной доли на мировых рынках требуют соблюдения высоких стандартов качества, включая требования к составу исходного сырья. Особое внимание уделяется содержанию полициклических ароматических углеводородов в сырье, что оценивается с помощью эмпирического показателя - индекса корреляции [123].

Нефтяное сырье, используемое в производстве технического углерода, составляет 70 % от общего объема на долю ТГКК приходится более 50 %. Кроме того, 15 % занимают смолы, образующиеся при пиролизе нефти, и оставшиеся доли представлены ароматизированными фракциями, получаемыми при производстве масел, а также отходами от процесса коксования нефтяных остатков и кубовых фракций, используемых в нефтехимической промышленности.

Несмотря на перевес объемов производства технического углерода над доступными ресурсами сырья в России, частично приходится прибегать к использованию мазута, что снижает индекс корреляции на 2–3 пункта и выход ТУ на 4–5. Однако значительным недостатком мазута является высокое содержание первичных асфальтенов (27,6 %), обладающих высоким содержанием водорода по сравнению с вторичными асфальтенами, что значительно увеличивает количество газов, выделяющихся в процессе, и затрудняет формирование структуры технического углерода [124].

Второе применение экстракта, полученного в результате селективной очистки, заключается в его использовании в качестве компонента масел-мягчителей. Эти масла-мягчители, содержащие ароматические наполнители и пластификаторы, используются в производстве бутадиен-стирольных каучуков методами растворной и эмульсионной полимеризации [125]. Эти составы, включающие экстракт, служат универсальными пластификаторами для резиновых смесей.

Экстракт, полученный в результате селективной очистки, также находит применение в производстве битума. В одном из патентов описывается метод, который включает смешивание окисленного битума с различными неокисленными нефтепродуктами, такими как гудрон, дистиллятная фракция и экстракт селективной очистки, при повышенной температуре [126]. Кроме того, существует патент на производство полимерно-битумных вяжущих для дорожного покрытия. В этом патенте описывается метод получения вяжущих, которые содержат в своем составе битум, блоксополимер алкадиена и стирола, парафино-нафтовый пластификатор и ароматический пластификатор. Этот ароматический пластификатор представляет собой экстракт селективной очистки масел [127].

Экстракты селективной очистки широко используются в производстве смазывающе-охлаждающих жидкостей (СОЖ), предназначенных для охлаждения, смазывания и удаления отходов от резания в зоне обработки [128]. Эти жидкости играют ключевую роль в металлообрабатывающей промышленности. Кроме того, экстракты являются важным исходным материалом для производства анионных ПАВ (поверхностно-активных веществ) [129], так как они используются в процессе получения нефтяных сульфонатов, которые имеют широкий спектр применения в различных отраслях промышленности.

Дополнительное применение экстрактов селективной очистки легких газойлей заключается в гидрировании бициклических и трициклических ароматических соединений с целью производства реактивных топлив с повышенной плотностью и высоким содержанием полицикланов, предназначенных для использования в сверхзвуковой авиации.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика экстракционной очистки сырья

Опыты одноступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» *N,N*-диметилформамидом проводили при 50 °С и массовых соотношениях растворителя к сырью 0,4; 0,5; 0,75 и 1:1 и с использованием экстракционной системы *N,N*-диметилформамид–гептан 0,7:0,3:1. Расход сырья на каждый опыт составил 50 г. Выбор температуры опытов обусловлен тем, что при более высокой температуре снижается селективность ДМФА и выход рафината, а при проведении процесса экстракции при $T < 50^{\circ}\text{C}$ затруднительно охлаждение регенерированного экстрагента, отгоняемого из экстрактной фазы. Так же проводили опыты с газойлем висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», разделённым на лёгкую и тяжёлую фракции с использованием *N,N*-диметилформамида и смесью растворителей – *N,N*-диметилформамида с *N*-метилморфолиноном-3 в различных соотношениях.

Опыты одноступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга проводили в термостатированной делительной воронке при 50 °С. Для достижения фазового равновесия системы осуществлялось интенсивное перемешивание в течение 20 мин. После расслаивания гетерогенной системы экстрактную фазу, имеющую более высокую плотность, сливали из делительной воронки, а из рафинатной фазы реэкстрагировали ДМФА дистиллированной водой трижды при равных объемных пропорциях воды и сырья.

ДМФА образует с водой систему с отрицательными отклонениями от закона Рауля благодаря образованию стабильных межмолекулярных водородных связей: предельный коэффициент активности ДМФА в воде при 25 °С $\gamma^0 = 0,83$ [130]. В связи с этим, ДМФА легко отмывается водой от рафината. Тем не менее, из-за наличия атома азота в молекуле экстрагента необходима его тщательная, многоступенчатая реэкстракция, чтобы не произошло завышения содержания азота в рафинатах.

Аналогичное обоснование необходимости тщательной отмывки экстрагента из рафинатной фазы относится и к *N*-метилпирролидону: предельный коэффициент активности которого в воде при 25,7 °С $\gamma^0 = 0,37$ [130].

Данные о степени неидеальности системы вода – *N*-метилморфолинон-3, еще одного азотсодержащего растворителя, использованного в работе, в литературе отсутствуют, однако и этот экстрагент образует с водой стабильные водородные связи с молекулами воды и должен легко реэкстрагироваться из рафинатной фазы.

Предельный коэффициент активности этиленгликоля, также использованного в составе

смешанных экстрагентов, при бесконечном разбавлении в воде при 24,4 °С $\gamma^0 = 0,80$, что свидетельствует и о его легкой отмывке водой из рафинатной фазы [130].

Удаление примесей воды из рафината осуществлялось путем адсорбции на прокаленном хлористом кальции. Растворитель из экстрактной фазы дистиллировали методом вакуумной ректификации.

Опыты многоступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» с использованием *N,N*-диметилформамида были проведены при температуре 40 °С и различных массовых соотношениях растворителя к сырью, а именно 0,4:1, 0,5:1 и 0,75:1. Для каждого цикла экстракции использовалось 70 г сырья.

Процесс многоступенчатой экстракции осуществлялся в системе термостатированных делительных воронок, по классической схеме, имитирующей четырехступенчатую противоточную экстракцию (рисунок 4) [131].

Исходное сырье *F* и полярный растворитель диметилформамид *S* перемешивали в заданном соотношении в делительной воронке 1 в течение 10–15 минут. После расслоения фаз из воронки сливали и взвешивали экстрактную фазу Q_1 , а рафинатную фазу P_1 переносили в делительную воронку 2, где перемешивали с таким же количеством растворителя *S*. Полученную в ней экстрактную фазу Q_2 смешивали с новой порцией сырья в воронке 1, а рафинатную фазу P_2 в воронке 3 – с новой порцией растворителя *S*. По аналогии, полученную в ней рафинатную фазу P_3 обрабатывали новым растворителем и образовавшуюся рафинатную фазу P_4 сливали и взвешивали. Выделившиеся в каждой воронке промежуточные экстрактные фазы направлялись на новый цикл согласно рисунку 4.

Процесс осуществлялся до получения конечной экстрактной Q_1 и рафинатной P_4 фаз при установившемся стационарном режиме в системе, то есть, при постоянстве масс и показателей преломления равновесных фаз.

При проведении экстракционной очистки в перекрестном токе исходное сырье *F* и полярный растворитель диметилформамид *S* перемешивали в заданном соотношении в делительной воронке 1 в течение 10–15 минут. После расслоения фаз из воронки сливали и взвешивали рафинатную фазу P_1 , переносили в делительную воронку 2, где перемешивали с таким же количеством растворителя *S*. Полученный в ней рафинат P_2 смешивали с новой порцией растворителя в воронке 3. По аналогии, полученную в ней рафинатную фазу P_3 обрабатывали новым растворителем и образовавшиеся экстрактную фазу Q_1 и рафинатную фазу P_4 сливали и взвешивали. Полученные экстрактные фазы: Q_2 , Q_3 , Q_4 выводили из системы.

Конечные рафинаты и экстракты получали после удаления из соответствующих фаз растворителя.

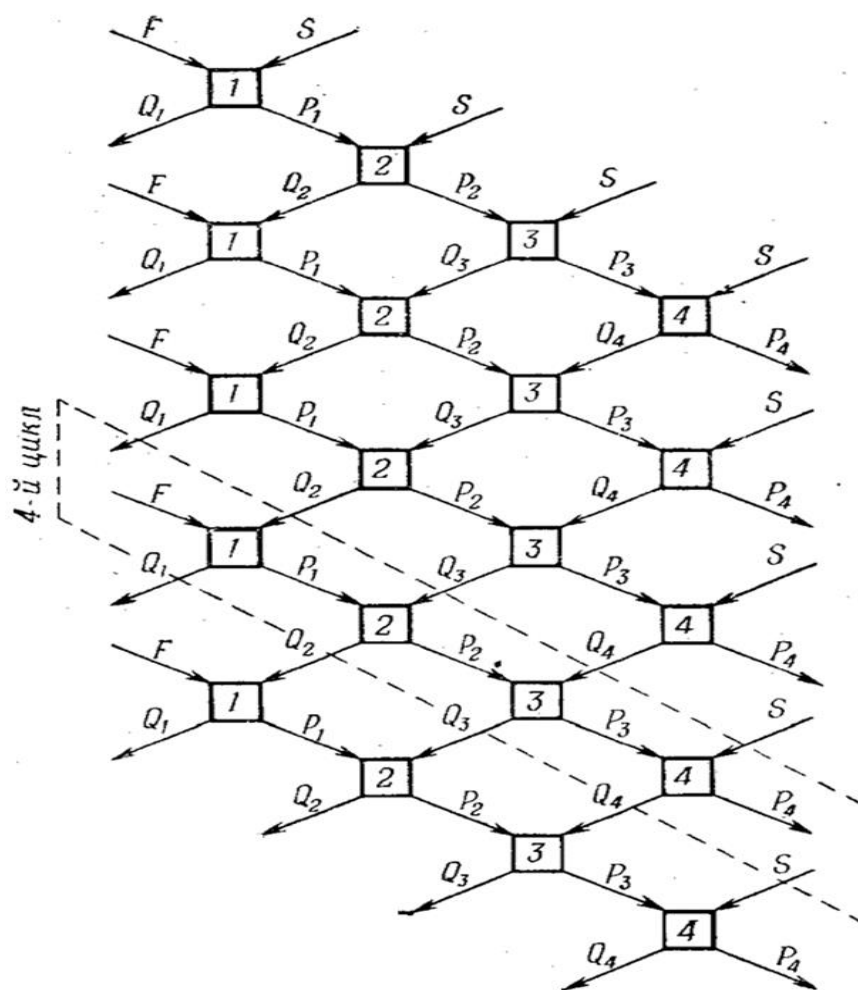


Рисунок 4 – Операционная схема проведения четырехступенчатой противоточной экстракции растворителем при использовании четырех делительных воронок

Предварительно взвешенную рафинатную фазу тщательно отмывали от ДМФА трижды дистиллированной водой при интенсивном перемешивании при объемном соотношении воды 1:1. Нижние, водные слои сливали из делительной воронки после каждой промывки. Затем в предварительно взвешенную колбу сливали промытую рафинатную фазу и определяли ее массу, после чего отгоняли с дефлегматором неполярный растворитель с примесями воды в виде азеотропных смесей. Полученный рафинат взвешивали.

С полученным рафинатом проводили следующие анализы:

- 1) определение плотности при 20 °С;
- 2) определение кинематической вязкости при 20 и 40 °С;
- 3) определение показателя преломления n_D^{20} ;
- 4) определение содержания серы;
- 5) определение содержания азота;
- 6) определение содержания ароматических углеводородов:
 - Моноароматические углеводороды (МАУ).

- Диароматические углеводороды (ДАУ).
- Полиароматические углеводороды (ПАУ).
- Суммарные арены.

7) определение бромного числа;

8) расчет цетанового индекса.

Цетановые индексы газойлей висбрекинга и замедленного коксования и рафинатов рассчитывали в соответствии с ГОСТ 27768 по формуле:

$$\text{ЦИ} = 454,74 - 1641,41\rho + 774,74\rho^2 - 0,554t_{50} + 97,803(\lg t_{50})^2$$

где ρ – плотность при 15 °С, г/см³;

t_{50} – температура выкипания 50 % об. фракции при атмосферном давлении, °С.

Аналогичным образом были проведены опыты по экстракционной очистке легкого и тяжелого газойля замедленного коксования, полученных на лабораторной установке из сырья ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» и тяжелого газойля Омского НПЗ.

Проводились одноступенчатые экстракции прямогонных керосиновой, легкой и тяжелой дизельных фракций, атмосферного газойля, легкого вакуумного газойля, а также газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга при 40 °С и массовом соотношении смешанного экстрагента *N*-метилпирролидон-этиленгликоль 60/40 % мас. к сырью 1:1. Высокое содержание этиленгликоля в смеси с *N*-метилпирролидоном обусловлено для проведения экстракционной очистки газойля каталитического крекинга, отличающегося высоким содержанием компонентов ароматического характера, необходимостью образования гетерогенной системы. Экстракционную очистку других нефтепродуктов пришлось проводить с использованием смешанного экстрагента того же состава для получения сравнительных данных об эффективности экстракции различных видов сырья.

2.2 Методы анализа сырья и полученных рафинатов

В таблице 13 представлены методы анализов, которые использовали для определения характеристик сырья и рафинатов.

Таблица 13 – Перечень методов анализа и область их применения

Наименование показателя	Документы, устанавливающие правила и методы исследований, измерений	Сущность метода
Плотность	ГОСТ 3900. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности	Метод основан на определении относительной плотности – отношения массы испытуемого продукта к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Так как за единицу массы принимают массу 1 см ³ воды при температуре 4 °С, то плотность, выраженная в г/см ³ , будет численно равна плотности по отношению к воде при температуре 4 °С.
Кинематическая вязкость	ГОСТ 33 – 2016 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости	Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения (сек), определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.
Показатель преломления	ASTM D 1747 «Стандартный метод определения коэффициента преломления вязких материалов»	Коэффициент преломления измеряется методом критического угла с использованием монохроматического света от натриевой лампы. Измерительный прибор рефрактометр предварительно калибруется с помощью сертифицированных эталонов жидкости.

Продолжение таблицы 13

Наименование показателя	Документы, устанавливающие правила и методы исследований, измерений	Сущность метода
Содержание аренов	ГОСТ EN 12916 «Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции»	Образец определенной массы разбавляют гептаном, и известный объем полученного раствора вводят в высокоэффективный жидкостной хроматограф. Колонка с полярной неподвижной фазой обладает слабым сродством к неароматическим углеводородам, но обладает определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды разделяются в зависимости от числа ароматических колец, то есть на соединения МАУ, ДАУ и Т ⁺ -АУ (моноароматических, диароматических и три+ ароматических углеводородов) (в качестве подвижной фазы используется гептан), хроматографическая колонка из нержавеющей стали заполнена неподвижной кремниевой фазой с аминогруппой.
Содержание серы	ASTM D4294-16e1 «Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»	Испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых рентгеновской трубкой. Измеряют результирующее возбужденное характеристическое рентгеновское излучение и для получения значения общего содержания серы в процентах по массе и сравнивают полученный сигнал счётчика импульсов с сигналами, полученными при испытании заранее приготовленных калибровочных образцов.

Продолжение таблицы 13

Наименование показателя	Документы, устанавливающие правила и методы исследований, измерений	Сущность метода
Содержание азота	ASTM D5762-18a «Стандартный метод определения содержания азота в жидких углеводородах, нефти и нефтепродуктах с помощью хемилюминесценции введенного на лодочке материала»	Объект исследования, имеющий комнатную температуру, помещают в систему ввода проб в лодочке. Затем лодочка с объектом поступает в высокотемпературную область трубки для пиролиза, в которой объект полностью сжигается в атмосфере кислорода до углекислого газа, воды и оксида азота (II) (NO), если в объекте присутствуют азотсодержащие вещества. Образовавшийся NO с потоком газа-носителя попадает в зону взаимодействия с озоном, в результате образуется возбужденный диоксид азота (NO₂[*]) в возбужденном состоянии. Свет, излучаемый при переходе NO₂[*] в стабильное состояние, регистрируется фотоумножителем. Интенсивность полученного сигнала пропорциональна содержанию азота в исследуемом объекте.
Бромное число	ГОСТ 8997-89 Нефтепродукты. Электрометрический метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов	Испытуемый образец растворяют в растворителе, затем полученный раствор титруют раствором бромид – бромата при температуре от 0 до 5 °С и определяют бромное число по количеству бромид – бромата, израсходованного на титрование. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по бромному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Продолжение таблицы 13

Наименование показателя	Документы, устанавливающие правила и методы исследований, измерений	Сущность метода
Цетановый индекс	ГОСТ 27768 «Определение цетанового индекса расчетным методом»	Метод заключается в определении плотности нефтепродукта при 15 °С по ГОСТ 3900-85 и средней температуры кипения 50 %-ной (по объему) фракции по ГОСТ 2177-82. На основе полученных данных рассчитывают по уравнению или определяют по номограмме цетановый индекс дизельного топлива.

Ряд анализов, требующих использования приборов и оборудования, отсутствующих на кафедре нефтехимии, был выполнен в лаборатории кафедры ресурсосберегающих технологий СПбГТИ(ТУ).

Точностные характеристики:

Содержание ароматических углеводородов:

- Моноароматические углеводороды в диапазоне от 6-30 мас. %
Повторяемость $r = 0,032X - 0,161$. Воспроизводимость $R = 0,144X - 0,344$.
 - Диароматические углеводороды в диапазоне от 1-10 мас. %
Повторяемость $r = 0,151X - 0,036$. Воспроизводимость $R = 0,363X - 0,087$.
 - Три+-ароматические углеводороды в диапазоне от 0-2 мас. %
Повторяемость $r = 0,092X + 0,098$. Воспроизводимость $R = 0,442X + 0,471$.
 - Полициклические ароматические углеводороды в диапазоне от 1-12 мас. %
Повторяемость $r = 0,074X + 0,186$. Воспроизводимость $R = 0,185X + 0,465$.
- X – среднеарифметическое значение сравниваемых результатов.

Содержание серы:

$$\text{Повторяемость } r = 0,1462 \times X^{0,8015}.$$

$$\text{Воспроизводимость } R = 0,4273 \times X^{0,8015}, \text{ где } X - \text{концентрация серы в мг/кг.}$$

Содержание азота:

$$\text{Повторяемость } r = 0,087 X \text{ мкг/г.}$$

$$\text{Воспроизводимость } R = 0,266 X \text{ мкг/г, где } X - \text{среднее значение двух результатов.}$$

2.3 Характеристика использованного в работе сырья

В работе были использованы газойль висбрекинга, тот же газойль висбрекинга, разделённый на лёгкую и тяжёлую фракции, а также лёгкий и тяжёлый газойли замедленного коксования.

Установка висбрекинга производительностью по сырью — гудрону 1,8 млн т в год ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» построена и работает по технологии фирмы Shell. Гудрон поступает на установку с секции 1000 комплекса гидрокрекинга, нагревается в печи и выдерживается в сокинг-камере в течение 10–15 мин при 450 °С. На входе в печь подают пар для турбулизации и реагент Chimes (10 граммов на тонну сырья) для снижения осаждения кокса в змеевиках.

Характеристика использованного в работе газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» представлена в таблицах 14 и 15.

Таблица 14 – Характеристика газойля висбрекинга

Показатель	Значение показателя	Показатель	Значение показателя
Фракционный состав, °С:		Групповой углеводородный состав, % мас.:	
н.к.	191	сумма н-парафинов,	12,26
5 %	215	в том числе:	
10 %	224	C ₇	0,02
20 %	232	C ₈	0,05
30 %	242	C ₉	0,13
40 %	253	C ₁₀	0,31
50 %	264	C ₁₁	1,60
60 %	277	C ₁₂	1,65
70 %	288	C ₁₃	1,50
80 %	304	C ₁₄	1,48
90 %	318	C ₁₅	1,23
95 %	327	C ₁₆	1,06
к.к. (98 %)	332	C ₁₇	0,88
		C ₁₈	0,75
		C ₁₉	0,67
		C ₂₀	0,53
		C ₂₁	0,29
		C ₂₂	0,09
		C ₂₃	0,02

Таблица 15 – Результаты технического анализа газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Наименование показателя		Сырьё
Показатель преломления n_D^{20}		1,4815
Плотность при 20 °С, кг/м ³		856,6
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с		4,25
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с		2,23
Групповой углеводородный состав, мас %		
н-алканы		12,26
Сумма аренов		33,8
в том числе:	моноароматические (МАУ)	23,8
	полиароматические (ПАУ)	10,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г		31
Содержание серы, мас %		1,896
Содержание азота, ppm		380
Цетановый индекс		37,2

Газойль с установки висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» разделили на две фракции – легкую и тяжелую вакуумной перегонкой при остаточном давлении 10 мм рт. ст.

Фракционный состав легкой и тяжелой фракций исследовали методами ASTM D86 «Стандартный метод дистилляции нефтепродуктов и жидких топлив» и по методике ASTM D4629 имитированной хроматодистилляции (таблица 16). Их характеристики представлены в таблице 17.

Таблица 16 – Фракционный состав легкой и тяжелой фракций газойля висбрекинга

% отгона	Легкая фракция		Тяжелая фракция	
	Кривая ИТК, %	Стандартная разгонка,	Кривая ИТК, %	Стандартная разгонка,
	мас.	% об.	мас.	% об.
н.к.	186	204	240	257
10	201	210	263	268
20	211	215	274	273
30	220	219	284	278
40	227	222	292	283
50	234	227	300	287
60	242	232	307	292

Продолжение таблицы 16

% отгона	Легкая фракция		Тяжелая фракция	
	Кривая ИТК, % мас.	Стандартная разгонка, % об.	Кривая ИТК, % мас.	Стандартная разгонка, % об.
70	250	237	315	296
80	262	245	323	303
90	276	258	333	309
к.к.	284	264	371	343

Таблица 17 – Характеристика легкой и тяжелой фракции газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Наименование		Тяжелая фракция газойля	Легкая фракция газойля
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4810	1,4670
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³		864,4	837,9
Содержание серы, % мас.		2,406	1,911
Содержание азота, ppm		730	120
Содержание аренов, % мас.		37,4	33,1
в том числе:	моно –	24,3	29,5
	ди –	10,2	3,6
	три+ –	0,2	0,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г		35,1	45,5
Цетановый индекс		45,6	39,2

Характеристики использованных в работе тяжелого газойля установки замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из сырья ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», и тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» представлены в таблицах 18 и 19.

Таблица 18 – Фракционный состав газойлей УЗК

Фракционный состав, °С	Значение показателя		
	Легкий газойль УЗК	Тяжелый газойль УЗК	Омский тяжелый газойль УЗК
н.к.	94,0	138,0	267,5
5 %	137,0	235,0	311,3
10 %	153,0	263,0	327,9
20 %	176,0	294,0	347,5
30 %	197,0	317,0	358,0
40 %	213,0	337,0	365,7
50 %	228,0	356,0	376,0
60 %	243,0	376,0	386,0
70 %	260,0	396,0	395,9
80 %	281,0	420,0	406,4
90 %	311,0	449,0	418,1
95 %	337,0	472,0	418,2
к.к. (98 %)	397,0	511,0	418,4

Таблица 19 – Характеристика газойлей УЗК

Показатель	Значение показателя		
	Легкий газойль УЗК	Тяжелый газойль УЗК	Омский тяжелый газойль УЗК
Бромное число, г Br ₂ /100 г	-	-	19,1
Содержание серы, мас %	1,046	1,582	0,926
Содержание азота, ppm	784	1865	3420
Содержание ароматических углеводородов, мас %:	27,36	39,71	46,7
моноароматические	19,9	20,6	10,0
диароматические	7,01	15,9	24,2
три+-ароматические	0,45	3,21	12,5
Цетановый индекс	42,5	43,6	33,7
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	829,2	895,0	915,6
Показатель преломления n_D^{20}	1,4690	1,5130	1,5565

Фракционный состав использованных в работе прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки представлен в таблице 20. Довести стандартную разгонку легкого газойля каталитического крекинга до конца кипения не удалось из-за его низкой термической стабильности, обусловленной повышенным содержанием непредельных углеводородов.

Таблица 20 – Фракционный состав образцов сырья, °С

% отгона	Керосиновая фракция	Легкая дизельная фракция	Тяжелая дизельная фракция	Атмосферный газойль	Легкий вакуумный газойль	Газойль висбрекинга	Легкий газойль кат. крекинга
н.к.	144	208	274	227	272	191	240
10%	157	230	302	253	331	222	258,5
50%	182	260	328	305	366	270	301,5
90%	210	287	351	358	412	319	345,5
к.к.	232	301	362	384	458	340	-
Выход, %	98,2	98,1	97,8	97,7	97,5	97,0	-

Физико-химические свойства прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки представлены в таблице 21. Состав образцов сырья, а также цетановые индексы охарактеризованы в таблице 22.

Таблица 21 – Физико-химические свойства образцов сырья

Наименование	n_D^{20}	ρ_4^{20}	ρ_4^{15}
Керосиновая фракция	1,4380	0,7817	0,7857
Легкая дизельная фракция	1,4610	0,8295	0,8332
Тяжелая дизельная фракция	1,4820	0,8664	0,8698
Атмосферный газойль	1,4860	0,8698	0,8732
Легкий вакуумный газойль	1,5060	0,9065	0,9097
Газойль висбрекинга	1,4740	0,8460	0,8496
Легкий газойль каталитического крекинга	1,5420	0,9340	0,9370

Таблица 22 – Характеристика образцов сырья

Наименование	Содержание S, мас. %	Содержание N, ppm	Содержание аренов, мас. %			Бромное число, г Br ₂ / 100 г	Цетановый индекс
			моно-	ди-	три+-		
Керосиновая фракция	0,216	1,3	16,2	1,0	0,0	1,8	42,1
Легкая дизельная фракция	0,790	16	20,6	6,2	0,1	4,4	51,3
Тяжелая дизельная фракция	1,38	320	22,2	10,8	0,4	6,4	50,5
Атмосферный газойль	1,57	250	25,4	12,9	0,7	9,4	46,8
Легкий вакуумный газойль	1,89	1700	46,3	14,0	1,4	9,1	42,6
Газойль висбрекинга	2,00	470	24,0	8,0	0,1	35,9	48,0
Легкий газойль каталитического крекинга	2,1	880	21,4	39,0	10,7	12,3	31,1

2.4 Обоснование выбора селективных растворителей в работе

Для экстракционной очистки газойля висбрекинга, его легкой фракции и легкого газойля замедленного коксования, учитывая их невысокие температуры начала кипения, в качестве селективного растворителя был выбран *N,N*-диметилформамид. ДМФА имеет невысокую температуру кипения (153 °С / 760 мм рт. ст.), что снижает вероятность образования гомогенных азеотропов с аренами и гетероатомными компонентами газойлей ароматического характера, также проявляет достаточно высокую групповую селективность по отношению к ароматическим углеводородам, хорошую растворяющую способность и низкую селективность по молекулярным массам, что позволяет эффективно экстрагировать компоненты из фракций с широкими пределами кипения.

В качестве селективного растворителя для эффективной экстракционной очистки Киришского тяжелого газойля замедленного коксования и Омского тяжелого газойля замедленного коксования был выбран *N*-метилпирролидон. Выбор данного растворителя объясняется тем, что эти газойли имеют достаточно высокую температуру начала кипения, что позволяет избежать образования гомогенных азеотропов. *N*-МП, в отличие от ДМФА, является более стабильным растворителем, температура начала термического разложения *N*-метилпирролидона составляет 320 °С [132], что также упрощает процесс его регенерации. Однако высокая растворяющая способность *N*-метилпирролидона может привести к образованию гомогенных систем, поэтому в процессе экстракции используют низкие соотношения экстрагента к сырью или экстракционные системы, включающие неполярный растворитель, плохо растворимый в *N*-МП.

Для установления влияния гептана как неполярного растворителя в составе экстракционной системы на степень извлечения сераорганических компонентов, непредельных и ароматических углеводородов с различным числом циклов, были проведены опыты экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования с использованием экстракционной системы *N,N*-диметилформамид – гептан и *N*-метилпирролидон – гептан.

Выбор гептана в качестве неполярного растворителя, а не пентана, обусловлен его меньшей растворимостью в *N*-метилпирролидоне и большим концентрированием гептана в рафинатной фазе, а ундекан или ундекановая фракция имеют повышенную вязкость, что снизило бы КПД экстракционных тарелок. Критическая температура растворения (КТР) гептана в *N*-метилпирролидоне 52,9 °С [133,134], а добавление к *N*-МП 2 % мас. воды еще повышает КТР, и при температуре экстракции 40 °С экстракционная система гетерогенная.

Для оценки эффективности *N*-метилморфолинона-3, были проведены опыты экстракционной очистки тяжелой фракции газойля висбрекинга смешанным экстрагентом *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолинон-3.

Для сравнения степени извлечения экстрагируемых компонентов из прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки, в качестве селективного растворителя была выбрана смесь *N*-метилпирролидона с этиленгликолем. *N*-Метилпирролидон проявляет высокую растворяющую способность и низкую селективность по молекулярным массам, а преимущество этиленгликоля – повышенная групповая селективность по отношению к аренам и гетероциклическим соединениям ароматического характера (таблица 23).

Таблица 23 – Предельные коэффициенты активности компонентов и селективные свойства *N*-метилпирролидона и этиленгликоля

Показатели		<i>N</i> -метилпирролидон (60 °С)		Этиленгликоль (25 °С)	
		Значения показателей	Литер. источник	Значения показателей	Литер. источник
γ^o	н-гексан	8,60	[135]	630	[138]
	1-гексен	6,10	[130]	280	[138]
	циклогексан	6,30	[136]	-	-
	бензол	1,08	[136]	31,0	[138]
	тиофен	0,78	[137]	-	-
$\gamma^o_{\Gamma}/\gamma^o_6$		7,96	-	20,3	-
$\gamma^o_{\Gamma}/\gamma^o_{\Gamma}$		11,0	-	-	-
$1/\gamma^o_6$		0,93	-	0,032	-
$\gamma^o_{\Gamma\Gamma}/\gamma^o_{\Gamma}$		1,246	[95]	1,706	[95]

Селективность *N*-метилпирролидона по отношению к тиофену выше, чем к бензолу, по ряду причин:

- более стабильного π -комплекса с тиофеном вследствие сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с двойными связями тиофенового цикла;
- молекулы тиофена, в отличие от бензола, способны к ориентационному взаимодействию с молекулами *N*-метилпирролидона;
- меньший молярный объем тиофена по сравнению с бензолом (78,9 и 88,7 см³/моль соответственно при 20 °С) приводит к меньшим затратам энергии на образование полости в структуре растворителя при растворении тиофена.

ГЛАВА 3

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ГАЗОЙЛЕЙ ВИСБРЕКИНГА И ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

3.1 Экстракционная очистка газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамид и системами на его основе

3.1.1 Одноступенчатая и многоступенчатая экстракция газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом [139-142]

Характеристика газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» приведена ранее в таблицах 14 и 15, обоснование выбора *N,N*-диметилформамида в качестве экстрагента при его облагораживании – в разделе 2.4. Материальные балансы одноступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» ДМФА при массовом соотношении экстрагента к сырью 0,4:1, 0,5:1, 0,75:1 и 1:1 и многоступенчатой экстракционной очистки 0,4:1, 0,5:1 и 0,75:1 приведены в таблицах 24 и 25.

Таблица 24 – Материальный баланс одноступенчатой экстракции газойля висбрекинга при массовом отношении ДМФА : сырьё 0,4:1, 0,5:1, 0,75:1 и 1:1 и температуре 50 °С

Компоненты	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас. %	г	мас. %	г	мас. %
	0,4:1					
Сырьё	50,2	71,5	43,4	89,2	6,8	31,6
ДМФА	20,0	28,5	5,2	10,8	14,8	68,4
Всего	70,2	100	48,6	100	21,6	100
	0,5:1					
Сырьё	51,0	67,1	42,0	87,2	9,0	32,3
ДМФА	25,0	32,9	6,2	12,8	18,8	67,7
Всего	76,0	100	48,2	100	27,8	100
	0,75:1					
Сырьё	50,1	57,1	39,6	80,5	10,5	27,2
ДМФА	37,7	42,9	9,6	19,5	28,1	72,8
Всего	87,8	100	49,2	100	38,6	100
	1:1					
Сырьё	50,4	50,1	39,5	90,8	10,9	19,09
ДМФА	50,2	49,9	4,0	9,2	46,2	80,91
Всего	100,6	100,0	43,5	100,0	57,1	100,0

Таблица 25 – Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции газойля висбрекинга при массовом отношении ДМФА : сырье 0,4:1, 0,5:1 и 0,75:1 и температуре 40 °С

Компоненты	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас. %	г	мас. %	г	мас. %
	0,4:1					
Сырье	70,1	71,4	53,0	90,3	17,1	43,3
ДМФА	28,1	28,6	5,7	9,7	22,4	56,7
Всего	98,2	100,0	58,7	100,0	39,5	100,0
	0,5:1					
Сырье	70,2	67	25,3	66,3	44,9	66,9
ДМФА	35,1	33	12,8	33,7	22,3	33,1
Всего	105,3	100	38,1	100	67,2	100
	0,75:1					
Сырье	70,1	57	23,6	87,5	46,5	48,6
ДМФА	52,5	43	3,4	12,5	49,1	51,4
Всего	122,6	100	27,0	100	95,6	100

Физико-химические показатели всех рафинатов, полученных при одноступенчатой и многоступенчатой экстракции газойля висбрекинга, приведены в таблицах 26 и 27.

Таблица 26 – Физико-химические показатели сырья и рафинатов, полученных при одноступенчатой экстракции газойля висбрекинга ДМФА

Показатель	Сырье	ДМФА : сырье			
		0,4:1	0,5:1	0,75:1	1:1
Выход рафината, % мас.	-	86,4	82,4	79,04	78,4
Показатель преломления n_D^{20}	1,4815	1,4770	1,4710	1,4675	1,4660
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	856,6	848,9	847,0	841,5	839,0
Содержание серы, % мас.	1,896	1,570	1,500	1,320	1,300
Содержание азота, ppm	380	308	288	239	230
Содержание полиароматических углеводородов, % мас.	10,0	4,8	4,7	3,9	3,7
Степень извлечения, % мас.					
сернистых соединений	-	28,5	34,8	45,0	46,3
азотистых соединений	-	30,0	37,5	50,3	52,5
полиароматических углеводородов	-	58,5	61,3	69,2	71,0

Как следует из таблицы 26, содержание серы в газойле висбрекинга в 3,8 раза превышает

допустимый уровень 0,5 % мас., соответствующий международным требованиям к судовым топливам. Не достигается требуемое содержание серы в рафинатах одноступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга даже при массовом отношении ДМФА : сырье 1:1.

Таблица 27 – Физико-химические показатели рафинатов, полученных при четырехступенчатой экстракции газойля висбрекинга ДМФА

Показатель	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
Показатель преломления n_D^{20}	1,4570	1,4570	1,4530	1,4650	1,4640	1,4625
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	821,5	821,0	814,9	831,4	828,7	822,2
Содержание серы, % мас.	0,691	0,604	0,369	1,31	1,06	0,731
Содержание азота, ppm	72	57	27	90	87	65
Содержание МАУ, % мас.	12,1	12,0	7,6	19,1	19,0	15,5
Содержание ПАУ, % мас.	2,1	2,2	0,9	4,4	3,7	2,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	21,4	23,6	21,0	27,8	27,5	27,3
Степень извлечения, % мас.						
сернистых соединений	83,7	88,5	93,4	47,8	59,1	76,5
азотистых соединений	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

Из данных таблиц 26 и 27 следует, что при увеличении массового соотношения ДМФА к газойлю висбрекинга происходит снижение таких показателей как показатель преломления и плотность, что обусловлено уменьшением содержания нежелательных компонентов: полиароматических углеводородов и гетероциклических компонентов с низкими цетановыми числами. Данные зависимости для рафинатов, полученных при одностадийной экстракционной очистке, наглядно представлены на рисунках 5 и 6.

На рисунке 7 представлена зависимость содержания серы в рафинатах от массового отношения *N,N*-диметилформамид : газойль висбрекинга при различных вариантах экстракционной очистки.

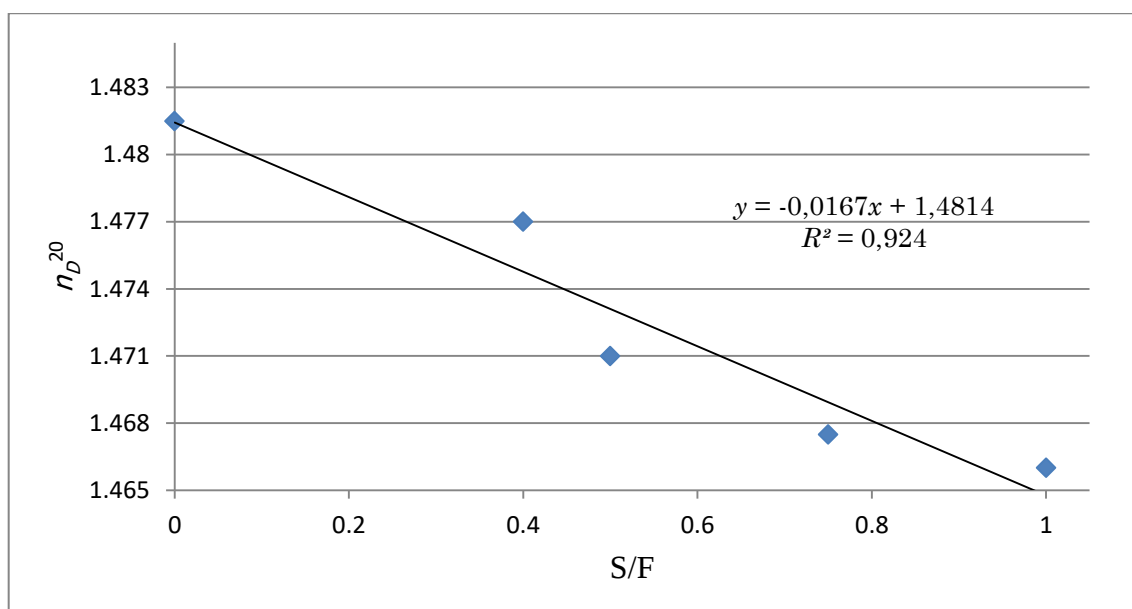


Рисунок 5 – Зависимость показателя преломления рафинатов от соотношения экстрагента к сырью

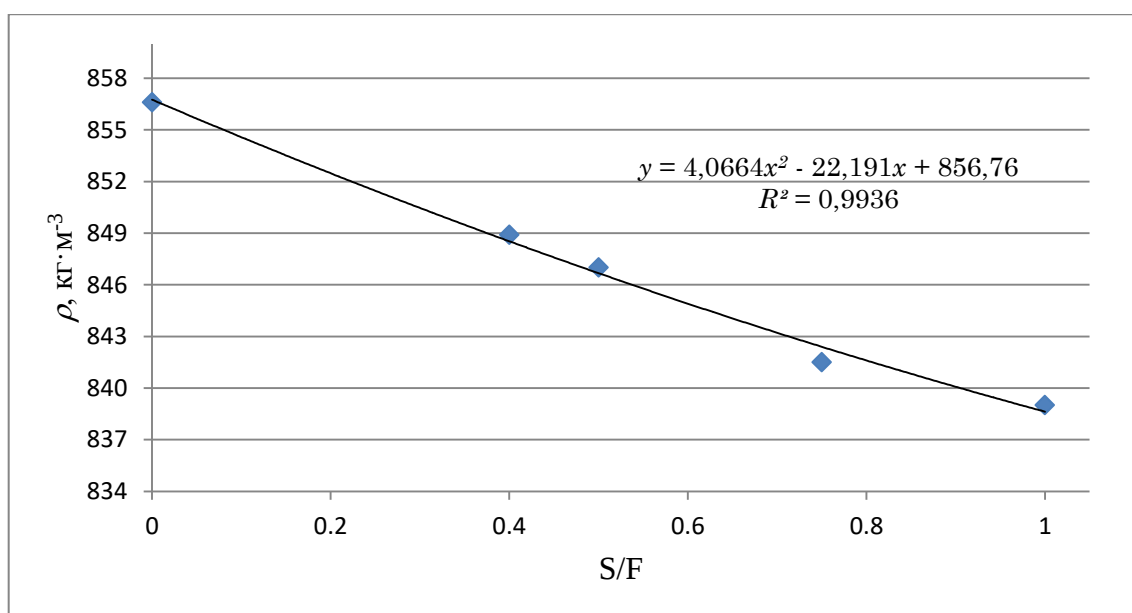


Рисунок 6 – Зависимость плотности рафинатов при 20 °C от соотношения экстрагента к сырью

Путем экстраполяции экспериментальной зависимости (III) установлено, что снижение содержания серы в рафинате до 0,5 % мас., необходимого для судовых топлив, при четырехступенчатой противоточной экстракционной очистке газойля висбрекинга может быть достигнуто при $S/F \approx 0,9$, а интерполируя данные экстракции в перекрестном токе с использованием зависимости (II) – при соотношении ДМФА 0,59:1 (по массе).

При четырехступенчатой экстракции в перекрестном токе зависимость содержания серы в рафинате от соотношения ДМФА к сырью в интервале (0,4-0,8):1 становится нелинейной из-за экстракции сравнительно трудноудаляемых насыщенных сернистых компонентов, которые в

небольшом количестве остаются в газойле висбрекинга.

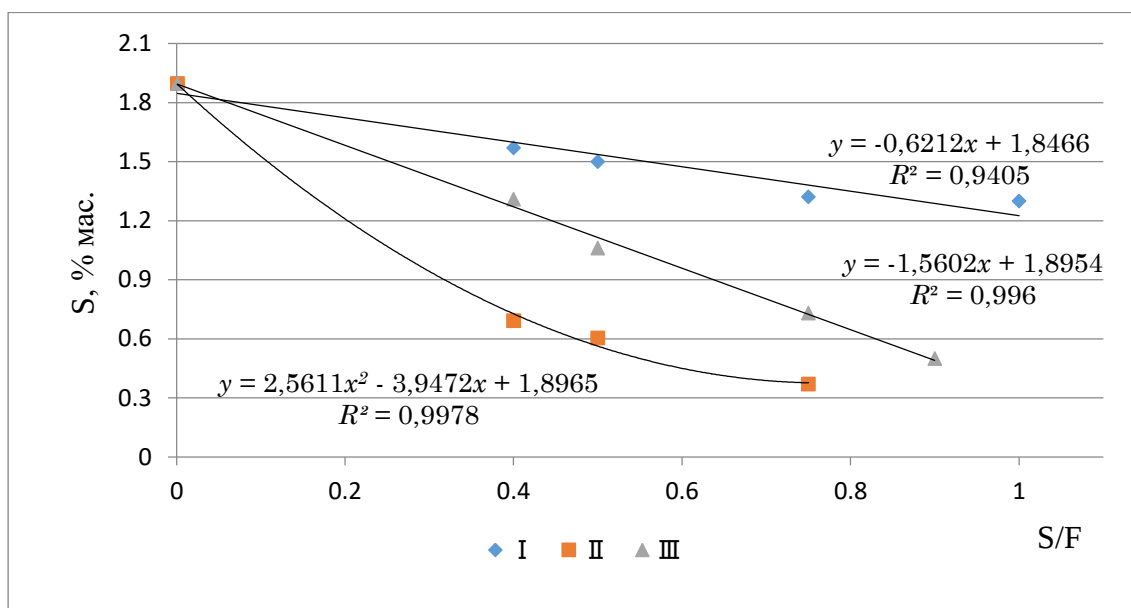


Рисунок 7 – Зависимость содержания серы в рафинатах от массового отношения ДМФА : сырье при одноступенчатой экстракции (I), четырехступенчатой перекрестноточной (II) и противоточной (III) экстракциях

Более резкое снижение содержания азота в рафинатах по сравнению с общей серой обеспечивается при увеличении соотношения ДМФА к сырью (рисунок 8).

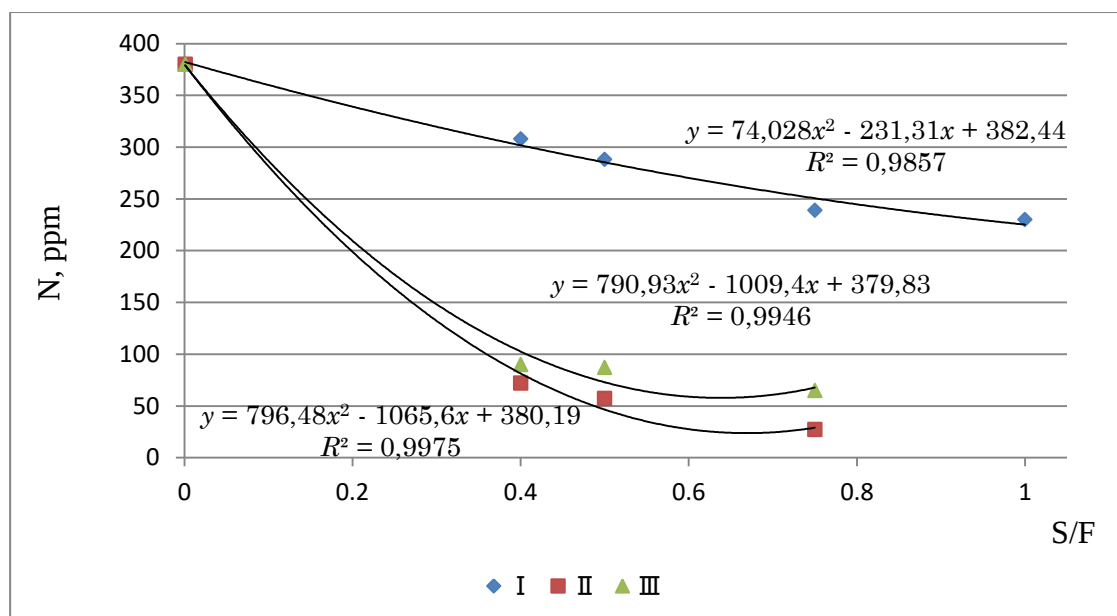


Рисунок 8 – Зависимость содержания азота в рафинатах от массового отношения ДМФА : сырье при одноступенчатой экстракции (I), четырехступенчатой перекрестноточной (II) и противоточной (III) экстракциях

Зависимость содержания азота в рафинатах от соотношения ДМФА к сырью при одноступенчатой экстракции близка к линейной, так как при этом экстрагируются гомологи карбазола и индола, образующие с экстрагентом не только π -комплексы, но и водородные

связи. При многоступенчатых экстракциях зависимости при соотношениях $S/F > 0,4:1$ становятся нелинейными, снижение содержания азота в рафинатах замедляется из-за экстракции также гомологов хинолина и пиридина, не образующих водородные связи с ДМФА.

Последовательность групп экстрагируемых компонентов по степени извлечения при многоступенчатом процессе сохраняется такой же, как и при одноступенчатой экстракции: азотистые соединения > полиароматические углеводороды > сернистые соединения > моноароматические углеводороды > непредельные углеводороды. Степень извлечения сераорганических соединений выше, чем моноароматических углеводородов, но ниже, чем полициклоаренов.

Степень извлечения тиафена, бензотиафена, дибензотиафена при экстракции ДМФА выше, чем бензола, нафталина, антрацена соответственно, из-за более высокой электронодонорной способности бензологов тиафена, обусловленной сопряжением неподелённых электронных пар атомов серы с двойными связями тиафенового цикла, а также вследствие дополнительного ориентационного взаимодействия с полярным экстрагентом [143]. Кроме того, плотность серистых соединений ароматического характера значительно выше, чем аналогичных ароматических углеводородов, а молярные объёмы, рассчитанные как отношение молярной массы к плотности, ниже. Поэтому затрата энергии на образование полости меньшего объёма в структуре растворителя при растворении сернистых компонентов ароматического характера ниже, и по этой также причине они экстрагируются легче, чем арены с тем же числом циклов.

Однако апротонные растворители, в том числе ДМФА, сравнительно малоселективны по отношению к насыщенным сераорганическим соединениям – диалкилсульфидам и тиацикланам [144,145]. Известно, что сераорганические соединения промышленной смеси западносибирских нефтей характеризуются примерно одинаковым содержанием сульфидной и остаточной тиафеновой серы [132,146,147]. Наличие не только ароматических, но и насыщенных сераорганических соединений в газойле висбрекинга приводит к снижению степени удаления общей серы при экстракционной очистке ДМФА.

В отличие от процесса замедленного коксования, продолжительность высокотемпературной обработки сырья установок висбрекинга многократно ниже, в связи с чем не все насыщенные сернистые компоненты подвергаются термодеструкции.

Бромное число рафинатов снижается по сравнению с газойлем висбрекинга, но степень извлечения непредельных углеводородов, рассчитанная при допущении, что они представлены моноолефинами, ниже, чем МАУ, что объясняется их меньшей электронодонорной способностью и стабильностью π -комплексов с молекулами ДМФА.

При переходе от экстракции в перекрёстном токе к противоточному процессу выход

рафината повышается на 30 % мас. и более, однако качество рафинатов, как и следовало ожидать, снижается.

Важное преимущество процесса экстракции перед гидроочисткой – значительное увеличение цетанового индекса рафинатов – на 14–17,5 цетановых пунктов по сравнению с газойлем висбрекинга. Повышение цетанового индекса положительно отражается на качестве рафината, это является следствием удаления полициклоаренов, характеризующихся отрицательными цетановыми числами [148].

Даже при низком массовом соотношении *N,N*-диметилформамида и газойля висбрекинга (0,4–0,5):1 степень извлечения сернистых соединений составляет 50–60 %. К примеру, при экстракционной очистке прямогонных дизельных фракций для достижения таких показателей обессеривания требуется отношение экстрагентов к сырью в 5–8 раз более высокое [102]. Это объясняется преобладанием в газойле висбрекинга голаядерных сераорганических соединений ароматического характера (или с короткими алкильными заместителями), которые сравнительно легко экстрагируются, как и аналогичные полициклоарены и азотсодержащие гетероциклические соединения.

При использовании газойлей висбрекинга в качестве сырья для производства дизельного топлива предварительная экстракционная очистка с последующей гидроочисткой рафината позволит значительно сократить расход водорода, уменьшить опасность отравления и закоксовывания катализатора, снизить температуру и давление процесса, повысить объемную скорость подачи сырья. Это обусловлено тем, что сернистые соединения в рафинате представлены в основном труднее экстрагируемыми тиацикланами и диалкилсульфидами, которые легче всего подвергаются гидрогенолизу.

Характеристики экстрактов, выделенных из экстрактных фаз вакуумной перегонкой, приведены в таблицах 28–30.

Таблица 28 – Характеристика экстрактов, полученных при различных массовых отношениях ДМФА: сырьё при одноступенчатой экстракции

Показатель	<i>N,N</i> -диметилформамид : сырьё			
	0,4:1	0,5:1	0,75:1	1:1
Выход, % мас.	13,6	17,6	20,96	21,6
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	905,9	901,7	913,6	920,4
Содержание серы, % мас.	3,973	3,749	4,071	4,061
Содержание азота, ppm	838	810	912	924
Содержание моноароматических углеводородов, % мас.	17,5	18,7	26,5	22,0
Содержание полиароматических углеводородов, % мас.	43,0	34,8	33,0	32,9

Таблица 29 – Характеристика экстрактов, полученных при различных массовых отношениях ДМФА: сырье (S/F) четырехступенчатой экстракцией в перекрестном токе

Показатель	ДМФА: сырье		
	0,4:1	0,5:1	0,75:1
Выход, % мас.	55,2	64,0	66,3
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	885,2	876,7	877,7
Содержание серы, % мас.	2,87	2,63	2,65
Содержание азота, ppm	630	563	560
Содержание моноаренов, % мас.	33,2	30,5	31,8
Содержание полиаренов, % мас.	16,5	14,6	14,5
Бромное число, г Br ₂ /100 г	38,6	35,0	36,1

Таблица 30 – Характеристика экстрактов, полученных при различных массовых отношениях ДМФА:сырье (S/F) четырехступенчатой противоточной экстракцией

Показатель	ДМФА: сырье		
	0,4:1	0,5:1	0,75:1
Выход, % мас.	24,4	26,9	39,1
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	935,0	932,4	921,3
Содержание серы, % мас.	3,70	4,15	3,75
Содержание азота, ppm	1280	1180	827
Содержание моноаренов, % мас.	38,5	36,8	36,7
Содержание полиаренов, % мас.	27,4	27,7	22,7

В экстракте, как и следовало ожидать, концентрируются наиболее нежелательные для гидроочистки компоненты газойля висбрекинга – азотистые и сернистые соединения и полициклоарены. Повышенное содержание углерода в экстрактах по сравнению с сырьем делает их хорошим сырьем для производства технического углерода (сажи), а также ароматических неканцерогенных масел-мягчителей в шинной промышленности. В связи с невысоким концом кипения газойли висбрекинга практически не содержат канцерогенных тетра⁺-ароматических углеводородов. Однако в связи с требованием по температуре вспышки (> 75 °С) необходимо из газойля полностью отгонять бензин висбрекинга. Сужение пределов кипения газойля висбрекинга приведет и к повышению эффективности экстракционной очистки, а также к гарантированному отсутствию образования гомогенных азеотропов ДМФА с компонентами сырья.

Наряду с экстракцией газойля висбрекинга чистым ДМФА, были проведены одноступенчатые экстракции с использованием экстракционной системы ДМФА-гептан.

Характеристики рафинатов, полученных в ходе опытов приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракцией ДМФА и экстракционной системой ДМФА-гептан

Наименование показателя	ДМФА	ДМФА-гептан
Массовое соотношение:		
<i>N,N</i> -диметилформамид : сырье	0,75:1	0,7:1
гептан : сырье	-	0,3:1
Выход рафината, % мас.	79,04	89,0
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4675	1,4670
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³	841,5	824,7
Содержание серы, % мас.	1,32	1,30
Содержание азота, ppm	239	192
Содержание ПАУ, % мас.	3,9	6,3
Степень извлечения, % мас.:		
сернистых соединений	45,0	39,0
азотистых соединений	50,3	55,0
полиароматических углеводородов	69,2	44,0
Цетановый индекс	49,3	55,3

Из представленных данных следует, что при близких показателях обессеривания и деазотирования использование экстракционной системы, включающей неполярный растворитель, позволяет повысить выход рафината на 10 % мас.

Гептан, плохо растворимый в ДМФА, концентрируется в рафинатной фазе и увеличивает коэффициенты разделения, так как образует с насыщенными углеводородами системы близкие к идеальным, а с гетероатомными компонентами значительно более неидеальные системы с положительными отклонениями от закона Рауля, усиливая концентрирование последних в экстрактной фазе.

3.1.2 Экстракционная очистка тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями

N,N-диметилформамида с *N*-метилморфолином-3 и легкой фракции

N,N-диметилформамидом [149]

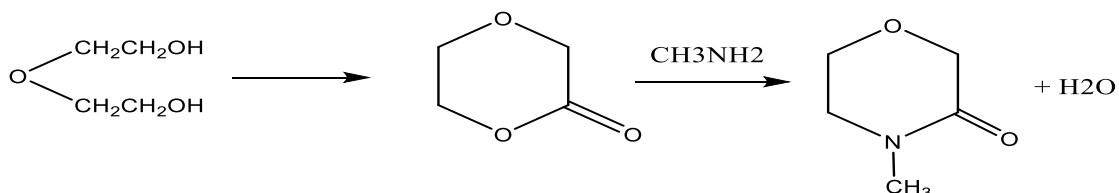
Газойль с установки висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» разделили на две фракции – легкую и тяжелую вакуумной перегонкой при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Выход легкой фракции – 54 % мас., тяжелой фракции – 46 % мас.

Известно, что эффективность экстракционной очистки нефтепродуктов тем выше, чем более узкокипящая фракция сырья; этим и была обусловлена необходимость предварительного

разделения газойля висбрекинга на две фракции. При экстракционной очистке тяжелой фракции, в которой концентрируются гибридные углеводороды и гетероциклические соединения, содержащие кроме ароматических циклов также и насыщенные кольца, важно повысить селективность экстрагента для увеличения выхода рафината.

Один из таких селективных растворителей – *N*-метилморфолин-3, наиболее близкий по строению, физико-химическим свойствам и эффективности в процессах разделения к *N*-формилморфолину. *N*-Формилморфолин – наиболее широко применяющийся селективный растворитель для выделения ароматических углеводородов из пироконденсатов в процессе экстрактивной ректификации [100]. *N*-Метилморфолин-3 был также предложен в качестве эффективного экстрагента аренов из смесей с неароматическими углеводородами [108].

N-Метилморфолин-3 может быть получен по аналогии с *N*-метилпирролидоном с использованием вместо 1,4-бутандиола более доступного диэтиленгликоля дегидроциклизацией последнего с образованием 1,4-диоксан-2-она и последующим взаимодействием с метиламином [131]:



Цель данного раздела работы – установление эффективности экстракционной очистки легкой фракции газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» *N,N*-диметилформамидом и тяжелой фракции смесями *N,N*-диметилформамида с *N*-метилморфолином-3 и возможности получения смешением выделенных рафинатов судового топлива, удовлетворяющего международным требованиям по содержанию серы, – не более 0,5 % мас.

После разделения газойля было проведено пять опытов одноступенчатой и два опыта двухступенчатой перекрестноточной экстракции тяжелой фракции газойля висбрекинга (ТФГВ) смешанным экстрагентом *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолин-3 при 40 °С и два опыта – одноступенчатой и четырёхступенчатой экстракционной очистки легкой фракции газойля висбрекинга (ЛФГВ) чистым *N,N*-диметилформамидом.

Условия опытов одноступенчатой и двухступенчатой экстракции тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями *N,N*-диметилформамида и *N*-метилморфолина-3 различного состава и при разных массовых отношениях к сырью приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Параметры опытов экстракционной очистки тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями *N,N*-диметилформамида (I) и *N*-метилморфолинона-3 (II) при 40 °С

№ опыта	Содержание II в экстрагенте, % мас.	Массовое отношение экстрагент : сырье	Число теоретических ступеней экстракции
1	50	0,5:1	1
2	50	0,6:1	1
3	50	0,75:1	1
4	70	0,6:1	1
5	30	0,6:1	1
6	50	0,6:1	2 (перекрестный ток)
7	30	1,5:1	2 (перекрестный ток)

Материальные балансы одноступенчатых экстракционных очисток тяжелой фракции газойля висбрекинга смешанным экстрагентом *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолинон-3 приведены в таблицах 33 и 34.

Таблица 33 – Материальный баланс одноступенчатой экстракции ТФГВ смесями *N,N*-диметилформамида (50 %) и *N*-метилморфолинона-3 (50 %) и массовом отношении экстрагента к сырью 0,5:1, 0,6:1 и 0,75:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	0,5:1					
Сырье	15	66,4	12,1	79,1	2,9	39,7
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	7,6	33,6	3,2	20,9	4,4	60,3
Всего	22,6	100	15,3	100	7,3	100
	0,6:1					
Сырье	15,2	62,0	12,1	80,1	3,1	33,0
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	9,3	38,0	3,0	19,9	6,3	67,0
Всего	24,5	100	15,1	100	9,4	100
	0,75:1					
Сырье	15,2	57,1	12,0	80,5	3,2	27,4
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	11,4	42,9	2,9	19,5	8,5	72,6
Всего	26,6	100	14,9	100	11,7	100

Таблица 34 – Материальный баланс одноступенчатой экстракции ТФГВ смесями *N,N*-диметилформамида (30 % и 70 %) и *N*-метилморфолинона-3 (70 % и 30 %) и массовом отношении экстрагента к сырью 0,6:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	ДМФА (30 %) + <i>N</i> -ММ-3 (70 %)					
Сырье	15,1	62,1	13,1	84,0	2,0	23,0
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	9,2	37,9	2,5	16,0	6,7	77,0
Всего	24,3	100	15,6	100	8,7	100
	ДМФА (70 %) + <i>N</i> -ММ-3 (30 %)					
Сырье	15,0	62,5	11,7	80,7	3,3	34,7
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	9,0	37,5	2,8	19,3	6,2	65,3
Всего	24,0	100	14,5	100	9,5	100

Материальные балансы двухступенчатых экстракционных очисток тяжёлой фракции газойля висбрекинга в перекрёстном токе смешанным экстрагентом *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолинон-3 приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Материальный баланс двухступенчатой экстракции в перекрёстном токе ТФГВ смесями *N,N*-диметилформамида (50 % и 70 %) и *N*-метилморфолинона-3 (50 % и 30 %) и массовом отношении экстрагента к сырью 0,6:1 и 1,5:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	ДМФА (50 %) + <i>N</i> -ММ-3 (50 %) : ТФГВ : 0,6:1					
Сырье	20,0	61,9	13,6	74,3	6,4	45,7
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	12,3	38,1	4,7	25,7	7,6	54,3
Всего	32,3	100	18,3	100	14,0	100
	ДМФА (70 %) + <i>N</i> -ММ-3 (30 %) : ТФГВ : 1,5:1					
Сырье	26,0	39,2	14,0	83,3	12,0	24,2
ДМФА + <i>N</i> -ММ-3	40,3	60,8	2,8	16,7	37,5	75,8
Всего	66,3	100	16,8	100	49,5	100

Физико-химические показатели всех рафинатов, полученных при одноступенчатых экстракциях и двух двухступенчатых экстракций в перекрёстном токе тяжёлой фракции газойля висбрекинга, а также степень извлечения нежелательных компонентов приведены в таблицах 36 и 37.

Таблица 36 – Характеристика тяжелой фракции газойля висбрекинга и рафинатов экстракционной очистки

Наименование		Сырье	№ опыта						
			1	2	3	4	5	6	7
Выход рафината, % мас.		—	80,7	79,6	79,0	86,7	78,0	68,0	51,6
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4810	1,4800	1,4795	1,4790	1,4805	1,4790	1,4740	1,4625
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³		864,4	858,0	850,9	847,0	854,6	853,7	840,9	828,9
Содержание серы, % мас.		2,406	1,974	1,972	1,940	2,032	1,958	1,657	0,952
Содержание азота, ppm		730	310	280	200	240	180	130	94
Содержание аренов, % мас.		37,4	33,0	33,3	31,2	32,3	31,4	28,8	18,7
в том числе:	моно –	24,3	24,8	25,2	24,1	24,4	23,9	23,0	16,4
	ди –	10,2	8,1	8,0	7,0	7,8	7,4	5,7	2,3
	три+ –	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г		35,1	30,6	33,4	33,8	38,1	30,4	30,2	26,6
Цетановый индекс		45,6	47,5	49,7	51,0	48,6	48,9	52,9	57,0

Таблица 37 – Степень извлечения экстрагируемых компонентов из тяжелой фракции газойля, % мас.

Экстрагируемые компонент	№ опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Сернистые	38,3	34,8	36,3	26,8	36,5	53,2	79,6
Азотистые	65,7	69,5	78,4	71,5	80,8	87,9	93,4
Арены	23,3	23,6	29,0	19,3	29,4	43,6	72,2
– моно	17,6	17,5	21,7	13,0	23,3	35,6	65,2
– поли	36,4	38,0	46,0	34,2	43,8	63,4	88,6
Алкены	26,9	24,3	24,0	5,9	32,4	41,5	60,9

Образец тяжелой фракции газойля висбрекинга, использованный в данной работе, характеризуется повышенным содержанием серы, азота, бромным числом по сравнению с сырьем, которое подвергалось экстракционной очистке ранее [139,140]. С учетом более высокого содержания нежелательных компонентов в тяжелой фракции газойля висбрекинга было необходимо обеспечить их более избирательное экстрагирование, чтобы предотвратить значительное снижение выхода рафината.

Использование смешанного эксрагента *N,N*-диметилформамид – *N*-метилморфолин-3 состава 50/50 % мас. при массовых соотношениях к сырью (0,5–0,75):1 позволяет получать рафинаты с выходом около 80 % мас., однако содержание серы в них снижается в

недостаточной степени (таблица 36).

Повышение содержания *N*-метилморфолина-3 в смешанном эксрагенте до 70 % мас. (опыт 4) приводит к повышению выхода рафината до 86,7 % мас., но к снижению степени извлечения сернистых компонентов, полиароматических и непредельных углеводородов (таблица 37). Лишь при использовании двухступенчатой экстракции в перекрестном токе смешанным эксрагентом, содержащим 30 % мас. *N*-метилморфолина-3, при повышенном массовом отношении к сырью 1,5:1 содержание серы в рафинате снижается более чем в два раза при степени обессерования около 80 % (опыт 7).

Близкая степень обессерования прямогонного легкого вакуумного газойля 77,5 % мас. при экстракции *N,N*-диметилформамидом достигается при еще более жестких параметрах – массовом отношении эксрагент : сырье 2,5:1 и четырехступенчатой противоточной экстракции [150]. С другой стороны, экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования *N,N*-диметилформамидом более эффективна, чем тяжелой фракции замедленного коксования с близкими пределами кипения : степень обессерования 75,1 % мас. четырехступенчатой противоточной экстракцией достигается при массовом отношении эксрагент : сырье, равном 0,4:1 [151].

Такой ряд снижения эффективности экстракционного обессерования: газойли замедленного коксования > газойли висбрекинга > прямогонные вакуумные газойли может быть объяснен тем, что в прямогонных средних фракциях западно – сибирских нефтей, перерабатываемых в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», относительно велика доля насыщенных сераорганических компонентов. Так, в фракции 190–360 °С западносургутской нефти доля тиацикланов от общего содержания сераорганических соединений составляет 46 % мас., а в фракции 360–410 °С – 51 % мас. [65].

Как известно, насыщенные сераорганические соединения образуют с апротонными селективными растворителями типа *N,N*-диметилформамида системы более неидеальные и труднее экстрагируются, чем гомологи и бензологи тиофена [144,152].

Более высокая эффективность экстракционной сераочистки газойлей висбрекинга и в особенности газойлей замедленного коксования объясняется тем, что при температуре до 490–510 °С и последующей длительной выдержке в коксовой камере крекируются прежде всего насыщенные сераорганические соединения. Энергия разрыва связи C–S, равная 213–222 кДж/моль, значительно ниже энергий связей атомов серы и азота с ароматическими атомами углерода. Легко крекируются и алкильные заместители в молекулах аренов и гетероциклических соединений ароматического характера – энергия разрыва β-связи C–C составляет 240–263 кДж/моль [58].

Бензологи тиофена и азотсодержащие соединения ароматического характера

значительно более термостабильны, вследствие крекинга алкильных заместителей концентрируются в более низкокипящих газойлевых фракциях и легко экстрагируются полярными растворителями в результате специфических взаимодействий – образования π -комплексов, а гомологи и бензологи пиррола еще и водородных связей.

В то же время, именно эти легко экстрагирующиеся гетероатомные компоненты ароматического характера труднее всего подвергаются гидрогенолизу в процессе гидроочистки [75].

Экстракционное удаление большей части сернистых, азотистых компонентов ароматического характера и полиароматических углеводородов, имеющих низкие цетановые числа [153], приводит к повышению цетанового индекса рафината на 11,4 пункта в опыте 7 при очистке тяжелой фракции газойля висбрекинга. По той же причине снижаются значения плотности и показателя преломления рафинатов по сравнению с сырьем.

Степень извлечения алкенов при экстракции ниже, чем ароматических соединений, но она также достаточно высока при двухступенчатой экстракции (опыт 7). Это можно объяснить наличием в дистиллятах высокотермических процессов не только моноолефинов, но и диеновых углеводородов, причем с невысоким числом углеродных атомов в молекулах, о чем свидетельствует повышенное бромное число легкой фракции газойля висбрекинга (таблица 40). Низкокипящие алкадиены также легко экстрагируются селективными растворителями вследствие низких затрат энергии на образование полости в структуре растворителей при растворении и образования π -комплексов.

Экстракционная очистка легкой фракции газойля висбрекинга проводилась *N,N*-диметилформамидом – без использования сравнительно высококипящего *N*-метилморфолина-3, образующего гомогенные азеотропные смеси с близкокипящими компонентами этой фракции, что нежелательно из-за проблем его регенерации. Экстракционная очистка легкой фракции проводилась при 40 °С в одну ступень экстракции при массовом соотношении *N,N*-диметилформамида к сырью 1:1, а четырехступенчатая противоточная экстракция при соотношении 1,5:1.

Материальные балансы экстракций легкой фракции газойля висбрекинга *N,N*-диметилформамидом, а также параметры рафинатов и степеней извлечения представлены в таблицах 38–41.

Экстракционная очистка легкой фракции более эффективна, чем тяжелой фракции газойля висбрекинга. В результате четырехступенчатой экстракции содержание серы в рафинате снижается почти в 8 раз – до 0,24 % мас., то есть с большим запасом по сравнению с требованиями к судовым топливам, используемым при плавании судов в открытых акваториях.

Таблица 38 – Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки ЛФГВ *N,N*-диметилформамидом при массовом отношении экстрагента к сырью 1:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	40,5	50,3	22,6	73,1	17,9	36,1
ДМФА	40,0	49,7	8,3	26,9	31,7	63,9
Всего	80,5	100	30,9	100	49,6	100

Таблица 39 – Материальный баланс четырёхступенчатой противоточной экстракционной очистки ЛФГВ *N,N*-диметилформамидом при массовом отношении экстрагента к сырью 1,5:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	16,2	40,2	5,4	83,1	10,8	32,0
ДМФА	24,1	59,8	1,1	16,9	23,0	68,0
Всего	40,3	100	6,5	100	33,8	100

Таблица 40 – Характеристика легкой фракции газойля висбрекинга и рафинатов экстракционной очистки *N,N*-диметилформамидом

Наименование		Легкая фракция газойля	Рафинат одноступенчатой экстракции	Рафинат четырехступенчатой экстракции в противотоке
Выход рафината, % мас.		—	56,5	33,3
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4670	1,4580	1,4440
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³		837,9	827,0	801,3
Содержание серы, % мас.		1,911	1,310	0,240
Содержание азота, ppm		120	96	—
Содержание аренов, % мас.		33,1	24,2	5,2
в том числе:	моно-	29,5	22,2	4,8
	ди-	3,6	2,0	0,4
	три+-	0,0	0,0	0,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г		45,5	39,5	29,5
Цетановый индекс		39,2	42,9	52,5

Таблица 41 – Степень извлечения экстрагируемых компонентов из легкой фракции газойля, % мас.

Экстрагируемые компоненты	Одноступенчатая экстракция	Четырехступенчатая противоточная экстракция
Сернистые	61,3	95,8
Азотистые	54,8	—
Арены	58,7	94,8
– моно	57,5	94,6
– ди	68,6	96,3
Алкены	51,0	78,4

Смешением рафинатов экстракционной очистки легкой и тяжелой фракций газойля висбрекинга может быть получено судовое топливо с содержанием серы 0,5 % мас., низким содержанием полиароматических углеводородов и высоким значением цетанового индекса.

Экстракты могут использоваться для снижения вязкости котельного топлива вместо применявшегося для этой цели газойля висбрекинга. В результате такой замены уменьшится вероятность образования гетерогенной системы при смешении с котельным топливом [153]. Параметры растворимости Гильдебранда (δ) экстрактов с высоким содержанием компонентов ароматического характера ближе к параметрам растворимости мазута, чем у газойля висбрекинга, содержащего и насыщенные углеводороды с низкими значениями δ .

3.2 Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования

3.2.1 Экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК) *N,N*-диметилформамидом [154]

Продукты процесса замедленного коксования были получены на лабораторной установке кафедры ресурсосберегающих технологий из гудрона установки АВТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Температурный режим коксования устанавливался путем повышения температуры до 500 °С со скоростью 1,5 °С/мин с последующей выдержкой 2 часа до прекращения выделения жидких продуктов. Выход легкого и тяжелого газойля замедленного коксования составил 19,1 и 37,2 % мас. соответственно.

Материальные балансы одноступенчатой и двухступенчатой экстракций в перекрестном токе легкого газойля замедленного коксования *N,N*-диметилформамидом при массовом соотношении экстрагента к сырью в первом опыте 0,5:1 и во втором – 0,3:1 приведены в таблицах 42 и 43.

Таблица 42 – Материальный баланс одноступенчатой экстракции ЛГЗК *N,N*-диметилформамидом при температуре 40 °С и соотношении 0,5:1

Компоненты	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	20,0	66,67	16,3	85,79	3,7	33,64
ДМФА	10,0	33,33	2,7	14,21	7,3	66,36
Всего	30,0	100,00	19,0	100,00	11,0	100,00

Таблица 43 – Материальный баланс двухступенчатой экстракции в перекрестном токе ЛГЗК *N,N*-диметилформамидом при температуре 40 °С и соотношении 0,3:1

Компоненты	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	75,80	55,53	52,10	86,69	23,70	31,02
ДМФА	60,70	44,47	8,00	12,31	52,70	68,98
Всего	136,50	100,00	60,10	100,00	76,40	100,00

Физико-химические свойства сырья и рафинатов, полученных при экстракционной очистке ЛГЗК *N,N*-диметилформамидом, приведены в таблице 44, содержание и степень извлечения гетероатомных и ароматических соединений в таблицах 45 и 46.

Таблица 44 – Физико-химические свойства рафинатов, полученных при экстракции ЛГЗК *N,N*-диметилформамидом

S/F	Выход рафината, % мас.	n_D^{20}	ρ_4^{20}	ρ_4^{15}	Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹		Цетановый индекс
					20 °С	40 °С	
Сырье	—	1,4690	829,2	832,9	2,17	1,68	42,5
0,3:1	86,8	1,4679	817,7	821,5	2,34	1,74	46,6
0,4:1	82,0	1,4664	815,6	819,4	2,35	1,75	47,4
0,5:1	81,1	1,4654	813,9	817,7	2,35	1,77	48,1
0,6:1	77,6	1,4644	812,2	816,0	2,42	1,75	48,7
0,3:1*	69,0	1,4624	811,9	815,7	2,45	1,75	48,8
* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе							

Содержание серы в газойлях замедленного коксования, полученных из гудрона ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», соответствует среднему уровню в газойлях замедленного коксования на российских НПЗ.

Таблица 45 – Содержание в рафинатах серы, азота и аренов с различным числом ароматических циклов

S/F	Содержание серы, % мас.	Содержание азота, ppm	Содержание аренов, % мас.		
			моно-	ди-	три+-
Сырье	1,046	784	19,9	7,01	0,45
0,3:1	0,960	404	19,5	6,67	0,38
0,4:1	0,885	377	18,8	6,21	0,35
0,5:1	0,831	355	17,5	5,65	0,29
0,6:1	0,775	(330)	(17,0)	5,63	(0,28)
0,3:1*	0,660	(330)	16,2	4,50	0,27
* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе					

Так, содержание серы в легком и тяжелом газойлях УЗК-1 АО «ТАНЕКО» – 2,36 и 2,76 % мас. соответственно [155], а в дизельной фракции и газойлях коксования Омского НПЗ значительно ниже, чем в нефтепродуктах Киришского НПЗ [156]. Это соответствует среднему содержанию серы в нефтях, поставляемых на эти заводы, %: Омский НПЗ – 0,49, КИНЕФ – 1,40, АО «ТАНЕКО» – 1,78 [157].

Содержание азота в газойлях замедленного коксования значительно выше, чем в прямогонных фракциях, перерабатываемых в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Так, содержание азота в тяжелой части сырья установки Л–24–10/2000, включающей дизельную фракцию и атмосферный газойль (> 250 °C) – 389 ppm [158], в легком вакуумном газойле 705 ppm и в тяжелом вакуумном газойле – 1290 ppm [114, 115]. Азотсодержащие соединения концентрируются в тяжелых нефтяных остатках в составе порфириновых оснований и алкилпроизводных гетероциклических компонентов ароматического характера, которые в результате термодеструкции при 450–500 °C переходят в газойлевые фракции [71].

Таблица 46 – Степень извлечения сернистых, азотсодержащих соединений и аренов с различным содержанием ароматических циклов, % мас.

S/F	Сернистые соединения	Азотсодержащие соединения	Арены		
			моно-	ди-	три+-
0,3:1	20,3	55,3	15,0	17,4	27,7
0,4:1	30,6	60,6	22,5	27,4	36,2
0,5:1	35,6	63,3	28,7	34,6	47,7
0,6:1	42,5	67,3	33,7	37,7	51,7
0,3:1*	56,5	71,0	43,8	55,7	58,6
* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе					

Из данных таблиц 45 и 46 следует, что с увеличением массового соотношения ДМФА : ЛГЗК степень извлечения сернистых, азотсодержащих соединений и полиаренов увеличивается. Снижение содержания серы и азота наглядно показано на рисунках 9 и 10.

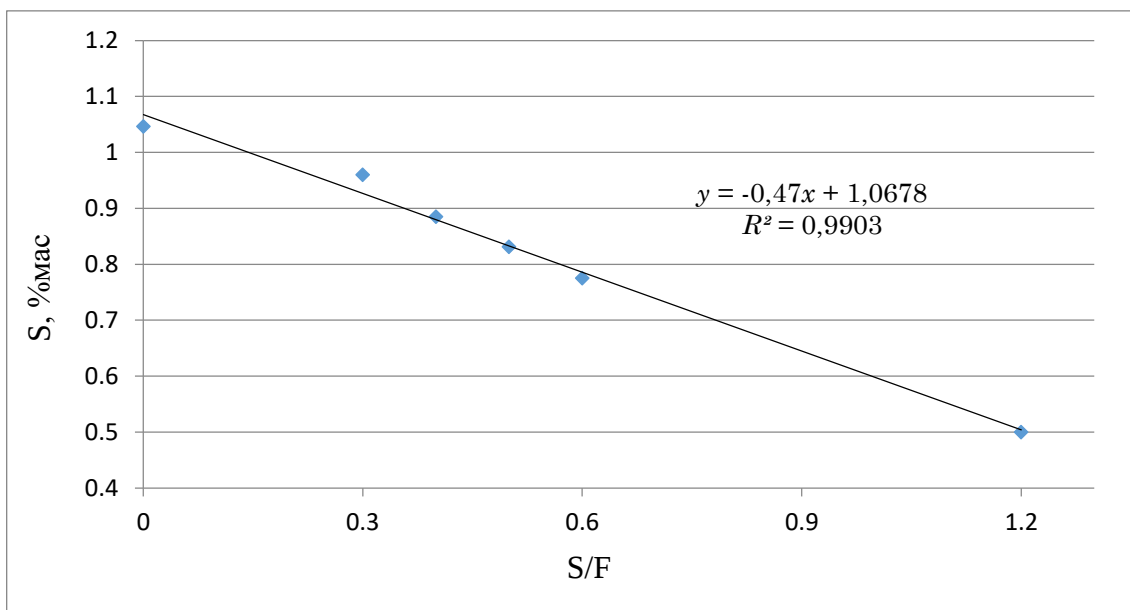


Рисунок 9 – Зависимость содержания серы в рафинатах от массового соотношения ДМФА к ЛГЗК

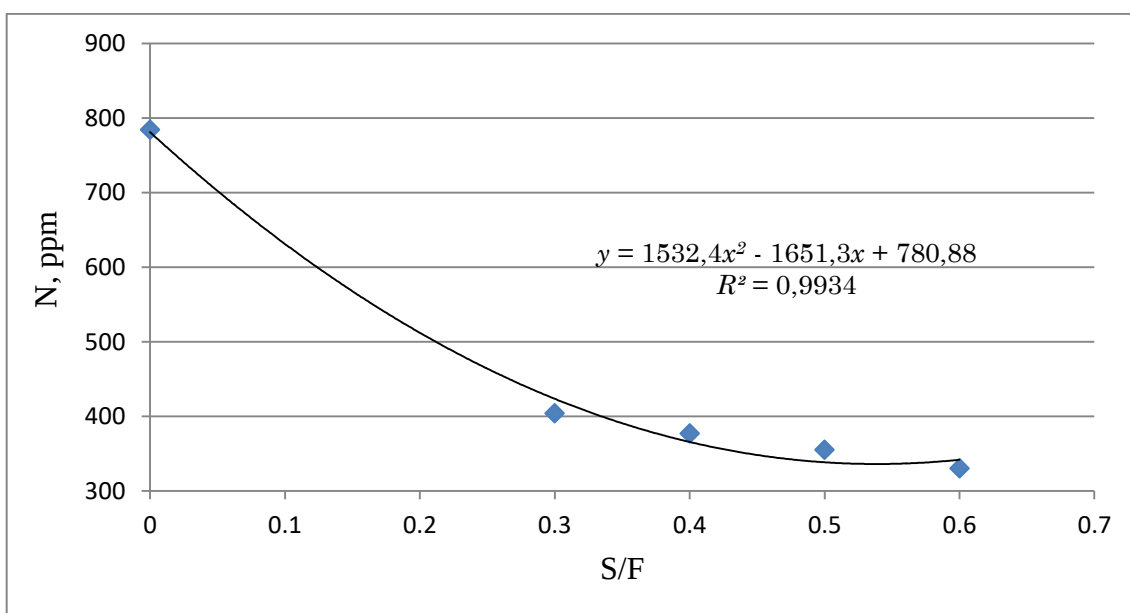


Рисунок 10 – Зависимость содержания азота в рафинатах от массового соотношения ДМФА к ЛГЗК

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.

Следует отметить, что экстракционная очистка газойлей замедленного коксования более эффективна, чем близки кипящих прягонных фракций. Так, одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелой дизельной фракции (с содержанием серы 1,53 % мас.) при 20 °С *N*-метилпирролидоном при объемном соотношении экстрагента к сырью 0,5:1, 1,5:1 и 2,5:1 получены рафинаты с выходом 92,5, 78,5 и 68,5 % об., степень снижения содержания серы в котором составила 17,0, 42,8 и 55,6 % мас. соответственно [159]. Двухступенчатая экстракция легкого газойля замедленного коксования в перекрестном токе при массовом соотношении ДМФА к сырью всего 0,3:1 позволяет достичь практически такого же выхода рафината и степени извлечения серы, что и при объемном соотношении *N*-метилпирролидон/дизельная фракция 2,5:1. Относительную простоту экстракционной очистки газойлей замедленного коксования можно объяснить тем, что при 450–500 °С происходит крекинг алкильных заместителей в молекулах гетероциклических соединений и полициклоаренов. Коэффициенты активности голоядерных компонентов ароматического характера (или с короткими алкильными группами) снижаются, и они значительно эффективнее экстрагируются полярными селективными растворителями.

По степени извлечения компоненты легкого газойля замедленного коксования при экстракции с использованием ДМФА располагаются в следующий ряд:

азотсодержащие > три+- арены > сернистые $\approx$ диароматические углеводороды > моноарены.

Этот ряд аналогичен ряду экстрагируемых компонентов газойля висбрекинга. Степень извлечения серо- и азотсодержащих компонентов при одинаковых массовых соотношениях ДМФА: сырье из ЛГЗК выше, чем из газойля висбрекинга, что можно объяснить более жестким температурным режимом и продолжительностью замедленного коксования (см. таблицы 27 и 46). В результате в ЛГЗК должно оставаться меньше насыщенных сераорганических соединений и гетероциклических компонентов ароматического характера с длинными

алкильными радикалами, которые сравнительно плохо экстрагируются полярными растворителями.

Экстраполяцией зависимости, представленной на рисунке 9, найдено массовое отношение ДМФА : ЛГЗК $\approx 1,2:1$, при котором в результате одноступенчатой экстракции содержание серы в рафинате может быть снижено до 0,5 % мас.

При многоступенчатой экстракции такое содержание серы, необходимое для судового топлива, может быть достигнуто при существенно меньшем соотношении *N,N*-диметилформамида, как следует из результата двухступенчатой экстракции в перекрестном токе.

3.2.2 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) Киришского НПЗ *N*-метилпирролидоном (*N*-МП) [160]

Материальные балансы опытов одноступенчатой и двухступенчатой экстракции тяжелого газойля замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из гудрона ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», при массовом соотношении экстрагента к сырью в опытах одноступенчатой экстракции 0,3, 0,4, 0,5, 0,6:1 и при двухступенчатой экстракции – 0,3:1 приведены в таблицах 47 и 48 соответственно.

Таблица 47 – Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки ТГЗК *N*-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 0,3, 0,4, 0,5, 0,6:1 и температуре 40 °С

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	0,3:1					
Сырье	15,00	76,92	12,90	84,87	2,10	48,84
<i>N</i> -МП	4,50	23,08	2,30	15,13	2,20	51,16
Всего	19,50	100,00	15,20	100,00	4,30	100,00
	0,4:1					
Сырье	15,00	71,43	11,50	79,31	3,50	53,85
<i>N</i> -МП	6,00	28,57	3,00	20,69	3,00	46,15
Всего	21,00	100,00	14,50	100,00	6,50	100,00
	0,5:1					
Сырье	20,0	66,67	14,80	79,60	5,20	45,55
<i>N</i> -МП	10,0	33,33	3,80	20,40	6,20	54,45
Всего	30,0	100,00	18,60	100,00	11,40	100,00

Таблица 48 – Материальный баланс двухступенчатой экстракционной очистки в перекрестном токе ТГЗК *N*-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 0,3:1 и температуре 40 °С

Физико-химические свойства рафинатов, полученных при экстракции ТГЗК *N*-метилпирролидоном, приведены в таблице 49, содержание и степень извлечения ароматических и гетероатомных соединений в таблицах 50 и 51.

Таблица 49 – Физико-химические свойства рафинатов, полученных при экстракционной очистке ТГЗК *N*-метилпирролидоном

S/F	Выход рафината, % мас.	n_D^{20}	ρ_4^{20}	ρ_4^{15}	Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		Цетановый индекс
					20 °C	40 °C	
Сырье	-	1,5130	895,0	898,2	21,07	7,39	43,6
0,3:1	86,5	1,5045	884,9	888,2	20,94	6,90	46,2
0,4:1	77,7	1,5040	884,0	887,3	20,77	6,73	46,5
0,5:1	74,0	1,5028	878,5	881,9	19,33	6,57	47,5
0,6:1	73,0	1,4990	875,9	879,3	19,05	6,37	49,6
0,3:1*	71,1	1,5000	877,5	880,9	19,21	6,57	48,2

* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе

Таблица 50 – Содержание серы и аренов с различным числом ароматических циклов в полученных рафинатах, % мас.

S/F	Содержание серы	Содержание аренов		
		моно-	ди-	три+-
Сырье	1,582	20,6	15,9	3,21
0,3:1	1,381	19,7	14,5	2,64
0,4:1	1,368	19,6	13,1	2,20
0,5:1	1,266	19,0	12,7	2,12
0,6:1	1,178	19,3	11,3	1,83
0,3:1*	1,238	20,5	12,8	2,08
* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе				

Таблица 51 – Степень извлечения сернистых соединений и аренов с различным содержанием ароматических циклов, % мас.

S/F	Сернистые соединения	Содержание аренов		
		моно-	ди-	три+-
0,3:1	24,5	17,3	21,1	28,8
0,4:1	32,8	26,0	36,0	46,7
0,5:1	40,8	31,7	40,9	51,1
0,6:1	45,6	31,6	48,1	58,3
0,3:1*	44,6	29,3	42,8	53,9
* Двухступенчатая экстракция в перекрестном токе				

Увеличение соотношения *N*-метилпирролидона к газойлю замедленного коксования приводит к повышению степени извлечения аренов и гетероциклических компонентов из сырья, что проявляется в снижении значений плотности и показателя преломления, а также в повышении цетанового индекса (рисунки 11 и 12).

Степень извлечения сернистых соединений, ди- и три+-ароматических углеводородов при одноступенчатой экстракции ТГЗК с использованием *N*-МП выше, чем из ЛГЗК экстракционной очисткой ДМФА (таблицы 46 и 51), что можно объяснить повышенной растворяющей способностью *N*-метилпирролидона, а с другой стороны – более высоким содержанием гомологов бензотиофена, дибензотиофена, ди- и три+-аренов в ТГЗК, которые наиболее легко экстрагируются.

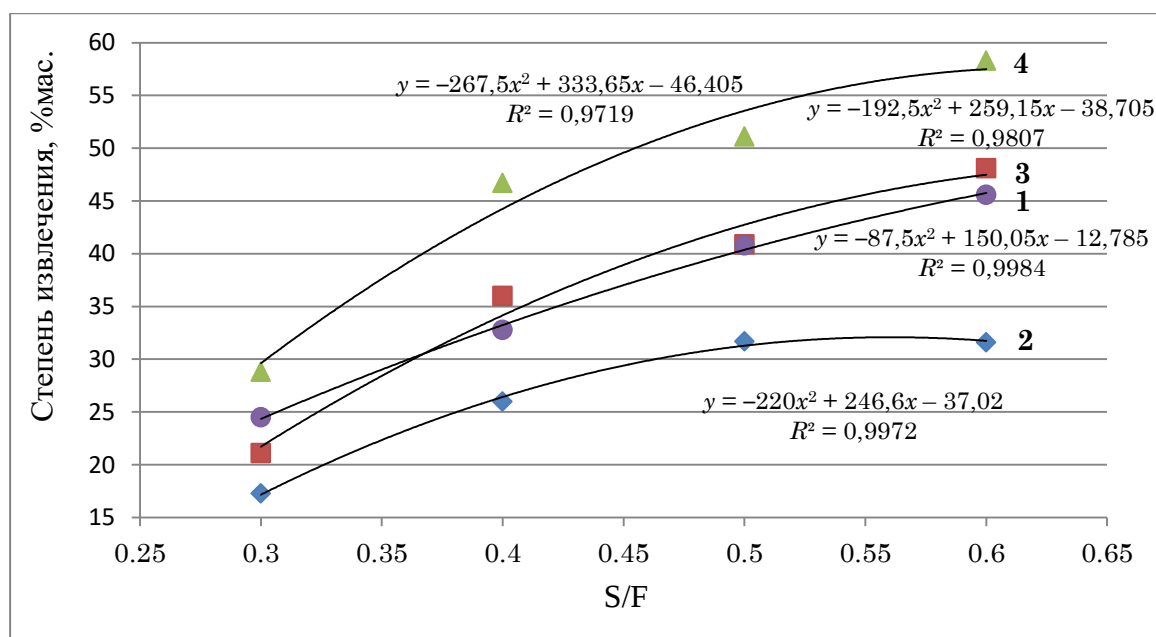


Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения сернистых соединений (1), моно- (2), ди- (3) и три+-аренов (4) от массового соотношения N-МП : ТГЗК

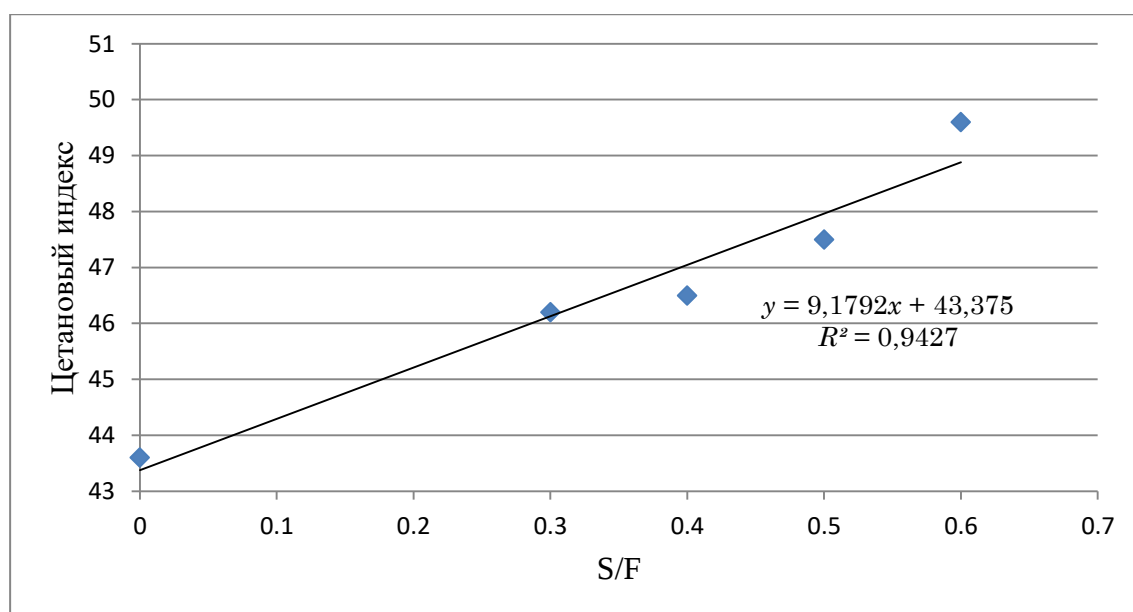


Рисунок 12 – Зависимость изменения цетанового индекса от массового соотношения N-МП : ТГЗК

Однако из-за высокого содержания серы в ТГЗК, полученном из высокосернистого гудрона ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», одноступенчатая экстракция N-метилпирролидоном не позволяет достичь необходимого для судовых топлив содержания серы 0,5 % мас при соотношениях S/F до 0,6:1. Для этого целесообразно использовать многоступенчатую противоточную экстракционную очистку или комбинированный процесс экстракции с последующей гидроочисткой рафината от насыщенных сераорганических компонентов при мягких режимах процесса.

Как установлено в работе [161], выполненной на кафедре РСТ, в результате гидроочистки ТГЗК при использовании двухслойной системы катализаторов – 36 % Al-Co-Mo и 64 % Al-Ni-Mo, температуре 360 °С, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ содержание серы в гидрогенизате снижается до 0,101 % мас.

При гидроочистке рафината, полученного одноступенчатой экстракцией при массовом отношении *N*-МП : ТГЗК 0,6:1, при тех же условиях содержание серы снижается до 0,033 %мас., а степень гидрообессеривания возрастает с 93,7 % до 97,1%. Еще одно преимущество комбинированного процесса – снижение расхода водорода с 1,10 до 0,78 г/кг (от 12,4 до 8,7 нм³/т). В результате удаления большей части азотистых соединений при экстракционной очистке повышается стабильность катализатора, которая может еще больше повыситься при смягчении параметров процесса гидроочистки рафината.

3.2.3 Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования Омского НПЗ [162,163]

Как отмечено ранее, ОАО "Газпромнефть-Омский НПЗ" перерабатывает малосернистые нефти. Это приводит к получению ТГЗК с более низким содержанием серы по сравнению с продуктом, полученным из гудрона Киришского НПЗ. Так, содержание серы в ТГЗК, произведенном на Омском НПЗ, составляет 0,926 % мас., что значительно меньше, чем в продукте, полученном из гудрона Киришского НПЗ (1,582 % мас.). Тем не менее, содержание серы в ТГЗК Омского НПЗ почти вдвое превышает предельно допустимый уровень для судовых топлив, используемых на судах, плавающих в открытых акваториях.

Материальные балансы одноступенчатой экстракции ТГЗК ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» в первом опыте *N*-метилпирролидоном при массовом соотношении экстрагента к сырью, 0,5:1, во втором *N*-метилпирролидоном с добавлением 2 % мас. воды – 0,5:1 и в третьем опыте *N*-метилпирролидоном с добавлением неполярного растворителя гептана – 0,5:0,2:1 приведены в таблице 52.

Материальный баланс трехступенчатой экстракции тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» *N*-метилпирролидоном с добавлением 2 % мас. воды при массовом соотношении экстрагента к сырью 0,3:1 приведен в таблице 53.

Таблица 52 – Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки Омского тяжелого газойля замедленного коксования *N*-МП, *N*-МП с 2 % мас. воды при массовом отношении к сырью 0,5:1 и *N*-МП с добавлением гептана при массовом отношении к сырью 0,5:0,2:1 и температуре 40 °С

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	<i>N</i> -МП : ТГЗК : 0,5:1					
Сырье	70,1	66,7	32,9	82,04	37,2	57,23
<i>N</i> -МП	35,0	33,3	7,2	17,96	27,8	42,77
Всего	105,1	100,0	40,1	100,0	65,0	100,0
	<i>N</i> -МП с 2 % мас. воды : ТГЗК : 0,5:1					
Сырье	50,3	66,8	26,5	80,55	23,8	56,13
<i>N</i> -МП	25,0	33,2	6,4	19,45	18,6	43,87
Всего	75,3	100,0	32,9	100,0	42,4	100,0
	<i>N</i> -МП с добавлением гептана : ТГЗК : 0,5:0,2:1					
Сырье	60,00	58,71	31,70	61,43	28,30	55,93
<i>N</i> -МП	30,20	29,55	12,90	25,00	17,30	34,19
Гептан	12,00	11,74	7,00	13,57	5,00	9,88
Всего	102,00	100,00	51,60	100,00	50,60	100,00

Таблица 53 – Материальный баланс трехступенчатой экстракционной очистки в перекрестном токе Омского тяжелого газойля замедленного коксования *N*-МП с 2 % мас. воды при массовом отношении к сырью 0,3:1 и температуре 40 °С

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	150,1	52,54	55,1	85,16	95,00	42,99
<i>N</i> -МП	135,6	47,46	9,6	14,84	126,00	57,01
Всего	285,7	100,00	64,7	100,00	221,00	100,00

Характеристика сырья и рафинатов, полученных экстракцией Омского тяжелого газойля замедленного коксования при 40 °С селективными растворителями на основе *N*-метилпирролидона, представлена в таблице 54.

Таблица 54 – Характеристика сырья и рафинатов, полученных экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

Показатель		Сырье	Опыт				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5*
Состав экстрагента		-	N-МП	N-МП	N-МП–вода 98/2 % мас.	N-МП– гептан	N-МП–вода 98/2 % мас.
Массовое соотношение: экстрагент : сырье гептан : сырье		-	0,3:1 0	0,5:1 0	0,5:1 0	0,5:1 0,2:1	0,3:1 0
Выход рафината, % мас.		100	58,9	46,9	52,7	55,8	36,7
Показатель преломления n_D^{20}		1,5565	1,5320	1,5190	1,5165	1,5255	1,4865
Плотность при 25 °С, кг·м ⁻³		951,6	911,0	904,3	892,1	897,9	864,6
Содержание серы, % мас.		0,926	0,764	0,642	0,642	0,739	0,332
Содержание азота, ppm		3420	1794	1484	1084	1784	327
Содержание аренов, % мас.:		46,7	37,4	32,6	31,7	35,9	16,2
моноароматические		10,0	10,8	10,5	11,2	10,6	7,0
диароматические		24,2	19,0	15,5	15,1	18,0	7,8
три+-ароматические		12,5	7,6	6,6	5,4	7,3	1,4
Бромное число, г Br ₂ /100 г		19,1	18,8	15,1	15,9	17,1	14,9
Цетановый индекс		33,7	41,3	42,8	45,7	44,2	53,0
Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹	при 25 °С	41,71	39,1	39,1	38,8	33,0	36,21
	при 40 °С	19,07	16,5	15,2	15,1	14,2	13,58
Степень извлечения, % мас:							
Сернистых соединений			51,4	67,5	63,5	55,5	86,8
Азотистых соединений			69,1	79,7	83,3	70,9	96,5
моноаренов		-	36,4	50,8	41,0	40,9	74,31
диаренов			53,8	70,0	67,1	58,5	88,2
три+-аренов			64,2	75,2	77,2	67,4	95,9
непредельных углеводородов			42,0	63,0	56,1	50,0	71,4
* Трехступенчатая экстракция в перекрестном токе							

Содержание азота в сырье значительно выше, чем в газойле висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», – 3420 и 380 мг·кг⁻¹ соответственно [139]. Это можно объяснить более высокой степенью конверсии и деструкции алкильных заместителей гомологов азотсодержащих гетероциклических соединений и порфиринов в более длительном процессе

замедленного коксования. Содержание серы в сырье, наоборот, ниже, чем в газойле висбрекинга – 0,926 и 1,896 % мас. соответственно [139], что обусловлено переработкой малосернистых нефтей в ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» со средним содержанием серы 0,49 % мас., в то время как в нефтях, поставляемых в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», оно составляет 1,40 % мас. [157]. Суммарное содержание ди- и три+-ароматических углеводородов в газойле замедленного коксования почти в 3 раза выше, чем в газойле висбрекинга [139], что обусловлено утяжеленным фракционным составом сырья, использованного в данной работе.

Характеристика рафинатов, полученных при экстракционной очистке Омского тяжелого газойля замедленного коксования, свидетельствует о существенном удалении как полиароматических углеводородов, так и гетероатомных соединений, что согласуется с результатами состава рафинатов. По степени извлечения экстрагируемые компоненты во всех опытах можно расположить в ряд: азотистые соединения > три+-ароматические углеводороды > диароматические углеводороды > серинистые соединения > непредельные углеводороды > моноароматические углеводороды. Степень извлечения непредельных углеводородов рассчитывали исходя из допущения, что в их молекулах содержится лишь одна двойная связь, с учетом значений бромного числа и выхода экстрактов. При этом оказалось, что олефины экстрагируются легче, чем моноароматические углеводороды. Возможные объяснения этого результата: кроме моноолефинов в газойле могут присутствовать диеновые углеводороды, а также то, что непредельные углеводороды в основном низкокипящие, с меньшим числом углеродных атомов по сравнению с моноароматическими углеводородами.

Добавление 2 % мас. воды к *N*-МП привело к повышению селективности экстрагента и выхода рафината при одновременном улучшении качества рафинатов. Использование экстракционной системы *N*-МП – гептан также приводит к повышению коэффициентов разделения компонентов и выхода рафината, однако качество рафината и степень извлечения нежелательных компонентов снизилась.

В таблице 55 представлена характеристика экстрактов, полученных при экстракции тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» *N*-метилпирролидоном при различных массовых соотношениях. Экстракты были выделены из экстрактных фаз вакуумной отгонкой *N*-МП.

Ароматические экстракты характеризуются высокой плотностью и индексом корреляции (ИК), последний был рассчитан по формуле [164]:

$$\text{ИК} = \frac{48640}{273 + t_{50}} + 473,7\rho_{16}^{16} - 456,8,$$

где t_{50} – температура 50 %-ного отгоны сырья (°C), ρ_{16}^{16} – относительная плотность сырья при 16 °C (г·см⁻³).

Таблица 55 – Характеристика экстрактов, полученных при различных массовых отношениях *N*-МП : ТГЗК одноступенчатой экстракцией

Показатель		Опыт			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав экстрагента		<i>N</i> -МП	<i>N</i> -МП	<i>N</i> -МП–вода 98/2 % мас.	<i>N</i> -МП– гептан
Массовое соотношение:	экстрагент : сырье	0,3:1	0,5:1	0,5:1	0,5:1
	гептан : сырье	0	0	0	0,2:1
Выход экстракта, % мас.		41,1	53,1	47,3	44,2
Плотность при 20 °С, кг·м ⁻³		1010	993	1018	1019
Содержание серы, % мас.		1,160	1,176	1,242	1,162
Содержание азота, ppm		5750	5130	6020	5480
Содержание моноароматических углеводородов, % мас.		8,8	9,6	8,7	9,2
Содержание диароматических углеводородов, % мас.		31,6	31,9	34,3	32,1
Содержание три+-ароматических углеводородов, % мас.		19,5	17,7	20,4	19,0
Индекс корреляции		99,7	91,5	103,4	103,8

3.2.4 Экстракционная очистка Омского газойля замедленного коксования *N,N*-диметилформамидом [165]

Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки ТГЗК ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» *N,N*-диметилформамидом при 40 °С и массовом соотношении экстрагента к сырью 0,5:1 представлен в качестве примера в таблице 56. Характеристика рафинатов, полученных при экстракции представлена в таблице 57.

Таблица 56 – Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки Омского газойля замедленного коксования ДМФА при 40 °С и соотношении 0,5:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	Г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
Сырье	40,0	66,67	21,9	86,6	18,1	52,2
ДМФА	20,0	33,33	3,4	13,4	16,6	47,8
Всего	60,0	100,0	25,3	100,0	34,7	100,0

Таблица 57 – Характеристика рафинатов, полученных экстракционной очисткой Омского тяжелого газойля замедленного коксования ДМФА

Показатель	Соотношение ДМФА к сырью		
	0,3:1	0,5:1	0,3:1*
Выход рафината, % мас.	59,0	54,8	45,7
Показатель преломления n_D^{20}	1,5270	1,5125	1,4955
Плотность при 25 °С, кг·м ⁻³	914,5	895,7	876,8
Содержание серы, % мас.	0,712	0,598	0,428
Содержание азота, ppm	1765	1189	510
Содержание ароматических углеводородов, % мас:	37,4	31,9	26,2
моноароматические	11,1	11,3	13,3
диароматические	21,0	16,8	11,0
три+-ароматические	5,3	3,8	1,9
Бромное число, г Br ₂ /100 г	16,1	12,5	12,1
Цетановый индекс	40,5	45,6	49,6
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² ·с ⁻¹	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 углеводородов	34,5	38,1	39,2
диароматических углеводородов	48,8	62,0	79,2
три+-ароматических углеводородов	75,0	83,3	92,1
непредельных углеводородов	50,3	64,1	71,0
* Трехступенчатая экстракция в перекрестном токе			

В процессе удаления нежелательных компонентов: полиаренов, гетероциклических соединений ароматического характера происходит снижение кинематической вязкости, показателя преломления, плотности, значительное увеличение цетанового индекса по сравнению с сырьем.

Содержание ДМФА в рафинатной фазе (13,4 %мас.) существенно меньше, чем *N*-МП при тех же параметрах процесса (18,0 % мас.). Более высокая концентрация *N*-МП, остающегося в рафинатной фазе, обусловлена его повышенной взаимной растворимостью с насыщенными углеводородами. Так, критическая температура растворения гексадекана в *N,N*-ДМФА 112°С, в *N*-МП – 94,4 °С [109]. Повышенное содержание *N*-МП в рафинатной фазе приводит к снижению коэффициентов разделения, групповой селективности по сравнению с

ДМФА при невысоких соотношениях экстрагентов и сырья [166], хотя при бесконечном разбавлении разделяемых компонентов несколько более селективен по отношению к аренам *N*-метилпирролидон [98].

При массовом соотношении экстрагента к сырью 0,3:1 и одинаковом выходе рафината содержание серы и азота в экстрагированном ДМФА рафинате ниже, чем при экстракции *N*-МП, при использовании которого эти значения соответствуют 0,764 % мас. и 1794 мг/кг (таблицы 54 и 57). Содержание три⁺-ароматических углеводов в рафинате при экстракции ДМФА также ниже (5,3 % мас.), чем с *N*-МП (7,6 % мас.). Более высокая эффективность ДМФА при низком соотношении с сырьём согласуется с ранее отмеченной закономерностью при выделении 1,3-бутадиена и изопрена из смесей с моноалкенами: при бесконечно большой концентрации *N*-МП при экстрактивной ректификации обеспечивает повышенные коэффициенты относительной летучести по сравнению с ДМФА, но при снижении концентрации растворителей в системе более селективным становится ДМФА [167]. Чем более ассоциирован растворитель и чем выше его молярная масса, тем более резко снижается его селективность при уменьшении соотношения с сырьём.

При увеличении массового отношения экстрагентов к газойлю до 0,5:1 выход рафината при экстракции ДМФА на 7,9 % мас. больше (17 % отн.), чем при экстракции *N*-МП. Даже при использовании последнего с 2 % мас. воды выход рафината на 2,1 % мас. ниже, чем с безводным ДМФА (таблицы 54 и 57). Содержание серы, азота, три⁺-ароматических углеводов в рафинате при экстракции ДМФА также существенно ниже. Более высокая эффективность ДМФА при экстракции азотистых соединений согласуется с данными о максимальных коэффициентах разделения системы индол-нафталин, которые составляют для ДМФА 22 и для *N*-МП 12 [168].

Трёхступенчатая экстракция в перекрёстном токе обоими экстрагентами позволяет снизить содержание серы в рафинатах до значений, удовлетворяющих с запасом международным требованиям к судовым топливам (таблица 57). Содержание серы, азота и полициклоаренов, а также показатель преломления и плотность рафинатов при очистке *N*-МП с 2 % мас. воды ниже, что объясняется повышенной растворяющей способностью по сравнению с ДМФА. Однако выход рафината при использовании ДМФА на 9 % мас. (на 24,5 % отн.) выше, чем при использовании *N*-МП. Повышение выхода рафината возможно при проведении противоточной экстракции и увеличении числа теоретических ступеней экстрактора.

В таблице 57 приведены данные о степени извлечения нежелательных компонентов из ТГЗК одноступенчатой и трёхступенчатой экстракцией. Наиболее высокая степень извлечения азотистых соединений объясняется тем, что они представлены в газойле ароматическими гетероциклическими компонентами, образующими стабильные π -комплексы с

электроноакцепторными растворителями, а с гомологами нейтральных азотистых соединений (пиррол, индол, карбазол) – ещё и водородные связи.

В результате удаления низкоцетановых полициклоаренов и гетероциклических компонентов ароматического характера цетановый индекс рафинатов повышается при трёхступенчатой экстракции на 16–19 ед. по сравнению с сырьём. Такого значительного увеличения цетановых чисел тяжёлого газойля замедленного коксования практически невозможно достичь в процессе гидроочистки, так как полициклоарены при гидрировании превращаются в полициклоалканы с низкими цетановыми числами.

Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования значительно более эффективна, осуществляется при массовом соотношении с сырьём на порядок меньшем, чем прямогонных фракций – утяжелённых дизельных фракций и вакуумных газойлей – при одинаковой степени обессеривания [71, 159]. Степень извлечения нежелательных компонентов из тяжёлого газойля замедленного коксования Омского НПЗ при экстракции как *N*-МП, так и ДМФА значительно выше, чем из газойля замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из гудрона ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (таблицы 51, 54 и 57). Это обусловлено различиями фракционного состава, содержания серы, азота и полициклоаренов в образцах сырья. Газойль из гудрона Киришского завода отличается более широкими пределами кипения (фр. 138–511 °С), повышенным содержанием серы и меньшим содержанием азота и полициклоаренов. Как известно, чем более узкокипящая фракция подвергается экстракционной очистке, тем более эффективен процесс экстракции.

Сопоставление эффективности *N*-метилпирролидона и *N,N*-диметилформамида при экстракционной очистке газойлей замедленного коксования позволяет сделать вывод о более высоком выходе рафинатов с использованием *N,N*-диметилформамида при близком их качестве. Однако *N*-метилпирролидон более гидролитически стабилен, менее коррозионоактивен и токсичен, имеется обширный опыт его промышленного применения на установках селективной очистки масляных фракций и деасфальтизатов.

3.2.5 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования экстракционной системой *N,N*-диметилформамид – гептан [169]

В процессе экстракционной очистки было установлено влияние гептана в составе экстракционной системы с ДМФА на степень извлечения сераорганических соединений, непредельных и ароматических углеводородов с различным числом циклов.

Температура экстракции 40 °С выбрана в качестве оптимальной в связи с тем, что повышение температуры приводит к снижению стабильности π -комплексов аренов и гетероциклических компонентов ароматического характера с ДМФА, снижению селективности

и выхода рафината. Понижение температуры процесса осложнит использование воды в качестве охлаждающего агента ДМФА после ректификационной регенерации.

Были проведены три одноступенчатых экстракции тяжёлого газойля замедленного коксования (ТГЗК) с использованием ДМФА и экстракционной системы «ДМФА – гептан» и две четырёхступенчатые экстракции ТГЗК в режимах противоточной экстракции и в перекрестном токе с использованием той же экстракционной системы «ДМФА – гептан» при параметрах, приведенных в таблице 58.

Таблица 58 – Параметры опытов экстракционной очистки ТГЗК *N,N*-диметилформамидом и экстракционной системой «ДМФА – гептан»

№ опыта	Массовое соотношение		<i>t</i> , °C	Число теоретических ступеней
	ДМФА:ТГЗК	гептан: ТГЗК		
1	0,75:1	-	40	1
2	0,75:1	0,3:1	40	1
3	1:1	0,3:1	40	1
4	1:1	0,3:1	40	4 (в перекрёстном токе)
5	1:1	0,3:1	40	4 (в противотоке)

Материальные балансы одноступенчатых и четырёхступенчатых экстракций с использованием экстракционной системы «ДМФА – гептан» приведены в таблицах 59 и 60.

Характеристика рафинатов, полученных при экстракции, и степень извлечения экстрагируемых компонентов представлены в таблицах 61 и 62.

Таблица 59 – Материальный баланс одноступенчатой экстракции ТГЗК с использованием чистого ДМФА при соотношении экстрагент : сырьё 0,75:1 и системы «ДМФА – гептан» при соотношении экстрагент : сырьё 0,75:1 и 1:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	ДМФА : ТГЗК : 0,75:1					
Сырьё	15,3	57,1	7,5	80,6	7,8	44,6
ДМФА	11,5	42,9	1,8	19,4	9,7	55,4
Всего	26,8	100	9,3	100	17,5	100
	«ДМФА – гептан» : ТГЗК : 0,75:1					
Сырьё	21,7	48,5	12,9	64,2	8,8	35,8
ДМФА	16,4	36,7	3,6	17,9	12,8	52,0
Гептан	6,6	14,8	3,6	17,9	3,0	12,2
Всего	44,7	100,0	20,1	100,0	24,6	100,0

Продолжение таблицы 59

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	«ДМФА – гептан» : ТГЗК : 1:1					
Сырье	19,6	43,3	11,3	66,9	8,3	29,2
ДМФА	19,8	43,7	2,7	16,0	17,1	60,2
Гептан	5,9	13,0	2,9	17,2	3,0	10,6
Всего	45,3	100,0	16,9	100	28,4	100

Таблица 60 – Материальный баланс четырёхступенчатой экстракции в перекрёстном токе и противоточной экстракции ТГЗК экстракционной системой «ДМФА – гептан» при соотношении экстрагент : сырье 1:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	Четырёхступенчатая экстракция в перекрёстном токе					
Сырье	29,2	43,1	7,8	59,1	21,4	39,2
ДМФА	29,5	43,5	2,0	15,2	27,5	50,4
Гептан	9,1	13,4	3,4	25,8	5,7	10,4
Всего	67,8	100,0	13,2	100	54,6	100
	Четырёхступенчатая противоточная экстракция					
Сырье	29,2	43,1	16,9	67,9	12,3	28,7
ДМФА	29,5	43,5	3,8	15,2	25,7	59,9
Гептан	9,1	13,4	4,2	16,9	4,9	11,4
Всего	67,8	100,0	24,9	100	42,9	100

Таблица 61 – Характеристика рафинатов, полученных при экстракционной очистке ТГЗК с использованием ДМФА и экстракционной системы «ДМФА –гептан»

Показатель		ТГЗК	Рафинаты опытов				
			1	2	3	4	5
Выход рафината, % мас.		-	49,0	59,5	57,5	26,7	57,9
Содержание аренов, % мас.:	моноароматические	14,5	14,2	13,2	13,3	8,9	14,0
	диароматические	13,4	10,9	11,0	4,1	< 0,1	4,2
	три+-ароматические	18,7	2,9	2,2	2,0	< 0,1	2,1
Содержание серы, % мас.		1,271	0,755	0,837	0,736	0,239	0,796
Бромные числа, г Br ₂ /100 г		19,1	13,5	12,8	10,9	7,2	11,7
Показатель преломления		1,5490	1,5080	1,5140	1,5025	1,4710	1,5080

Таблица 62 – Степень извлечения экстрагируемых компонентов, % мас.

Показатель	Рафинаты опытов				
	1	2	3	4	5
Арены: моноароматические	40,0	45,8	47,3	83,6	44,1
диароматические	60,1	51,1	82,4	> 99,8	81,9
три+-ароматические	92,4	93,0	93,9	> 99,8	93,5
Сернистые соединения	70,1	60,8	66,7	95,0	63,7
Алкены	65,4	60,1	67,2	89,9	64,5

Многоступенчатую экстракцию проводили в системе термостатированных делительных воронок по классической схеме с использованием полярного и неполярного растворителя, описанной в монографии [131, с. 208]. Выделение рафината из рафинатной фазы проводили, отгоняя гептан, с последующей экстракцией примесей ДМФА водой при объемном соотношении 3:1 в четыре ступени в перекрестном токе.

Выход рафината при экстракционной очистке ТГЗК экстракционной системой ДМФА – гептан в опыте № 2 на 10,5 % масс. выше, чем при том же соотношении ДМФА к сырью без гептана. В рафинате опыта № 2 по сравнению с рафинатом № 1 несколько снижается содержание три+-аренов и бромное число, однако содержание сераорганических соединений при использовании экстракционной системы ДМФА – гептан увеличивается. При увеличении массового отношения ДМФА:ТГЗК до 1:1 (опыт № 3) содержание серы в рафинате снижается, но остается выше допустимого уровня 0,5 % масс. для судового топлива.

При четырехступенчатой экстракционной очистке в перекрестном токе (опыт № 4) когда на каждую ступень экстракции подается свежий ДМФА, содержание серы в рафинате значительно ниже 0,5 % масс. При этом происходит практически полное удаление ди- и три+-аренов, значительно снижается и содержание непредельных углеводородов, однако выход рафината снижается до 26,7 % масс., как и следовало ожидать.

При проведении экстракционных процессов в промышленности обычно применяется многоступенчатая противоточная экстракция, позволяющая повысить степень извлечения экстрагируемых компонентов полярным растворителем по сравнению с одноступенчатым процессом. Однако как следует из результатов, приведенных в таблице 61 (опыты № 3 и № 5), очистка ТГЗК четырехступенчатой противоточной экстракцией с использованием гетерогенной системы ДМФА – гептан не привела к ожидаемому улучшению качества рафината.

С учетом выхода и состава рафинатов рассчитана степень извлечения экстрагируемых компонентов. Как следует из представленных результатов, степень извлечения сераорганических компонентов и непредельных углеводородов при четырехступенчатой противоточной экстракции даже ниже, чем при одноступенчатой экстракции, а показатель

преломления выше, что свидетельствует об ухудшении качества рафината.

Снижение степени извлечения сераорганических соединений при использовании экстракционной системы ДМФА – гептан можно объяснить тем, что гептан, как и другие алканы, образует системы, близкие к идеальным, не только с алканами и циклоалканами, но и с насыщенными сераорганическими компонентами тяжелого газойля замедленного коксования. Так, при 95 °С предельный коэффициент активности этилметилсульфида в 2,2,4-триметилпентане $\gamma^\circ = 1,17$ [170]. В то же время полярные экстрагенты образуют значительно более неидеальные системы с насыщенными сераорганическими соединениями: например, предельные коэффициенты активности этилметилсульфида, диэтилсульфида, тιοфана и 1 – бутантиола в сульфолане при 60 °С составляют 3,64, 4,97, 3,31 и 5,45 соответственно [171]. В связи с этим насыщенные сераорганические соединения, в отличие от аренов и гетероциклических соединений ароматического характера, при экстракции с использованием системы ДМФА – гептан должны оставаться преимущественно в рафинатной фазе, и эффективность сераочистки при экстракции в присутствии насыщенного углеводорода снижается по сравнению с очисткой чистым ДМФА.

Алканы образуют с ароматическими углеводородами и сераорганическими соединениями ароматического характера более неидеальные системы, чем с насыщенными сернистыми компонентами: так, предельные коэффициенты активности при 95 °С в 2,2,4-триметилпентане равны для толуола и тιοфена 1,36 и 1,46 соответственно [170,171]. При одинаковом числе углеродных атомов в молекулах сераорганических соединений величины предельных коэффициентов активности в полярных растворителях изменяются в обратной последовательности: диалкилсульфид > алкилмеркаптан > тιοфан > тιοфен. Например, предельный коэффициент активности тιοфена в ДМФА при 60 °С составляет 1,13, а в *N*-метилпирролидоне 0,78 [109], что ниже значений γ° тιοфена в алканах, например в 2,2,4-триметилпентане. Поэтому и при использовании экстракционных систем типа ДМФА – гептан гетероциклические компоненты ароматического характера и полициклоарены, образующие стабильные π -комплексы с ДМФА, должны концентрироваться в экстрактной фазе, учитывая более высокое соотношение ДМФА к сырью по сравнению с соотношением гептан : сырье.

Непредельные углеводороды, как и насыщенные сераорганические соединения, образуют с алканами системы, близкие к идеальным: например, предельный коэффициент активности 1-гептена в *n*-гексадекане при 60 °С $\gamma^\circ = 0,90$ [172]. В то же время с полярными селективными растворителями алкены образуют, как правило, системы со значительными положительными отклонениями от идеального состояния. Так, предельный коэффициент активности 1-гептена при 60 °С в ДМФА составляет 8,1 [137]. В связи с этим степень извлечения алкенов, как и сераорганических соединений, при использовании экстракционной

системы ДМФА – гептан оказывается ниже, чем без использования неполярного растворителя. Диеновые углеводороды, которые также могут получаться в процессе замедленного коксования, с полярными растворителями образуют, как правило, более неидеальные системы, чем с алканами. Так, при 60 °С предельный коэффициент активности 2,3-диметил-1,3-бутадиена в ДМФА $\gamma^\circ = 3,30$ [173], а γ° 1,3-гексадиена в н-гексадекане равен при той же температуре 0,70 [172].

3.2.6 Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) с использованием экстракционной системы *N*-метилпирролидон – гептан [174]

Известно, что для увеличения выхода рафината можно использовать экстракционные системы, включающие кроме полярного селективного экстрагента неполярный растворитель, ограниченно растворимый в экстрагенте [175].

Неполярный растворитель, концентрирующийся в рафинатной фазе и селективный по отношению к насыщенным углеводородам, способствует снижению содержания последних в экстрактной фазе. После удаления из экстрактной фазы сравнительно низкокипящего растворителя экстракционной системы и экстрагента получается экстракт с высоким содержанием аренов. Были проведены три одноступенчатые экстракции ТГЗК с использованием экстракционной системы «*N*-МП – гептан».

Материальные балансы одноступенчатой экстракционной очистки ТГЗК экстракционной системой «*N*-МП – гептан» при 40°С и при массовом соотношении н-гептана к сырью 0,3 : 1 и *N*-метилпирролидона с 2 % мас. воды 0,5 : 1, 0,75 : 1, 1 : 1 представлены в таблице 63. Выход и состав полученных рафинатов и использованного в работе ТГЗК представлен в таблице 64. Таблица 63 – Материальный баланс при массовом соотношении *N*-МП + 2 % H₂O : ТГЗК 0,5, 0,75 и 1 : 1, гептан : ТГЗК 0,3 : 1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г.	% мас.	г.	% мас.	г.	% мас.
	<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O : гептан : ТГЗК : 0,5:0,3:1					
Сырьё	26,3	55,3	21,8	71,2	4,5	26,5
<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O	13,4	28,2	3,9	12,8	9,5	55,9
Гептан	7,9	16,5	4,9	16,0	3,0	17,6
Всего	47,6	100	30,6	100	17,0	100
	<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O : гептан : ТГЗК : 0,75:0,3:1					
Сырьё	25,3	48,7	15,1	68,0	10,2	34,3
<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O	19,0	36,7	2,9	13,0	16,1	54,2

Продолжение таблицы 63

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г.	% мас.	г.	% мас.	г.	% мас.
	<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O : гептан : ТГЗК : 0,75:0,3:1					
Гептан	7,6	14,6	4,2	19,0	3,4	11,5
Всего	51,9	100	22,2	100	29,7	100
	<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O : гептан : ТГЗК : 1:0,3:1					
Сырьё	25,6	43,5	18,2	74,3	7,4	21,6
<i>N</i> -МП + 2 % H ₂ O	25,6	43,5	2,5	10,2	23,1	67,1
Гептан	7,7	13,0	3,8	15,5	3,9	11,3
Всего	58,9	100	24,5	100	34,4	100

Таблица 64 – Результаты одноступенчатой экстракции ТГЗК экстракционной системой *N*-метилпирролидон – н-гептан

Показатель	ТГЗК	Характеристика рафинатов при <i>N</i> -МП/ТГЗК		
		0,5 : 1	0,75 : 1	1 : 1
Выход рафината, % мас.	–	69,9	59,7	58,2
Содержание аренов, % мас.				
моно-	14,5	13,8	14,0	15,2
ди-	13,4	10,9	10,1	10,0
три+-	18,7	2,4	2,2	2,0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	19,1	13,9	11,9	10,9
Содержание серы, % мас.	1,271	0,986	0,787	0,752
Плотность при 40 °С, кг/м ³	951,3	887,3	863,4	859,1
Цетановый индекс	30,7	48,6	55,3	56,7

Выход рафината при массовом отношении *N*-метилпирролидона с 2 % мас. воды 0,5 : 1 без гептана – 52,7 % мас. [162], а при использовании н-гептана в соотношении к сырью 0,3 : 1 и том же соотношении полярного экстрагента повысился до 69,9 % мас., то есть на 17,2 % мас. Значительно снизилась плотность рафинатов и повысились значения цетанового индекса рафинатов. Снизилось содержание ди- и три+-аренов, бромное число и содержание серы по сравнению с сырьем.

Степень извлечения экстрагируемых компонентов, рассчитанная с учетом выхода и состава рафинатов и сырья, представлена в таблице 65.

Таблица 65 – Степень извлечения компонентов при одноступенчатой экстракции ТГЗК экстракционной системой *N*-метилпирролидон – н-гептан, % мас.

Экстрагируемые компоненты	<i>N</i> -МП/ТГЗК 0,5 : 1 (без гептана)	Массовое отношение <i>N</i> -МП/ТГЗК (с гептаном)		
		0,5 : 1	0,75 : 1	1 : 1
Арены: моноароматические	41,0	33,5	42,4	39,0
диароматические	67,1	43,1	55,0	56,6
три+-ароматические	77,2	91,0	93,0	93,8
Алкены	56,1	49,1	62,9	66,8
Сераорганические	63,5	55,8	63,0	65,6

Степень извлечения при одинаковом массовом соотношении полярного экстрагента к сырью 0,5 : 1 в присутствии н-гептана сопоставлена с результатами экстракции без н-гептана, приведенными в работе [162]. Степень извлечения три⁺-ароматических углеводородов при использовании экстракционной системы с н-гептаном повысилась, но сераорганических компонентов и непредельных углеводородов, судя по значениям бромных чисел, снизилась.

Полученные результаты можно объяснить, как и для системы ДМФА – гептан с учетом степени неидеальности растворов н-гептана и *N*-метилпирролидона с экстрагируемыми компонентами. Гептан, как и другие алканы, образует системы, близкие к идеальным, не только с алканами, циклоалканами и алкенами, но и с насыщенными сераорганическими соединениями, а *N*-метилпирролидон с этими компонентами системы со значительными положительными отклонениями от идеальности.

Так, предельный коэффициент активности 1-гептена при температуре 60 °С в *N*-метилпирролидоне 6,45 [176], а 1,3-гексадиена в *N*-метилпирролидоне при 45 °С $\gamma^0 = 2,84$ [172].

Таким образом, гептан, как насыщенный углеводород, селективен, в отличие от *N*-метилпирролидона к насыщенным сераорганическим соединениям и непредельным углеводородам, и способствует тому, что они концентрируются в рафинатной фазе.

Характеристика экстрактов, полученных экстракционной очисткой при массовом отношении н-гептан : ТГЗК 0,3 : 1 и различных расходах *N*-метилпирролидона приведена в таблице 66.

Экстракты отличаются от полученных без использования гептана повышенной плотностью и индексами корреляции, что свидетельствует о более селективном концентрировании в них полиароматических углеводородов и гетероциклических компонентов ароматического характера. В связи с этим экстракты, выделенные из тяжелого газойля замедленного коксования, могут служить хорошим сырьем для производства технического углерода [177,178], или после дополнительного экстракционного удаления канцерогенов – для

получения пластификаторов резино-технических изделий [179].

Таблица 66 – Характеристика экстрактов одноступенчатой очистки ТГЗК с использованием экстракционной системы *N*-метилпирролидон – н-гептан

Показатель	Массовое отношение <i>N</i> -МП/ТГЗК		
	0,5 : 1	0,75 : 1	1 : 1
Выход экстракта, % мас.	30,1	40,3	41,8
Плотность при 40 °С, кг/м ³	1100,0	1082,0	1080,0
Плотность при 16 °С, кг/м ³	1112,0	1094,0	1092,0
Индекс корреляции	144,9	136,4	135,4
Содержание серы, % мас.	1,930	1,988	1,994
Содержание аренов:			
– моноароматические	16,1	15,2	13,5
– диароматические	19,2	18,2	18,2
– три+-ароматические	56,5	43,1	41,9
Бромное число, г Br ₂ /100 г	31,1	29,7	30,5

3.3 Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичных процессов нефтепереработки для получения судовых топлив [180–183]

Для образования гетерогенной системы и возможности проведения экстракции в данной работе, целью которой было сравнение степени извлечения экстрагируемых компонентов из различных видов сырья при одинаковых параметрах экстракции с использованием одного и того же экстрагента, состав которого лимитируется экстракционной очисткой легкого газойля каталитического крекинга, применили смесь *N*-метилпирролидона с этиленгликолем при массовом соотношении компонентов 60 : 40 % мас.. Смешанный растворитель такого состава применяется в процессе «Arosolvan» для экстракции бензола, толуола и ксилолов из риформатов [184].

Материальные балансы одноступенчатой экстракционной очистки образцов сырья при 40 °С и массовом соотношении смешанного экстрагента *N*-метилпирролидон-этиленгликоль 60/40 % мас. к сырью 1 : 1 приведены в таблице 67.

Физико-химические свойства образцов сырья и рафинатов представлены в таблице 68. Состав образцов сырья и рафинатов, а также цетановые индексы охарактеризованы в таблице 69.

Таблица 67 – Материальный баланс экстракционной очистки образцов сырья

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.
	Керосиновая фракция					
Сырьё	31,0	50,0	20,8	60,3	10,2	37,1
N-МП : ЭГ 60/40	31,0	50,0	13,7	39,7	17,3	62,9
Всего	62,0	100,0	34,5	100,0	27,5	100,0
	Легкая дизельная фракция					
Сырьё	28,0	50,0	19,5	78,3	8,5	27,3
N-МП : ЭГ 60/40	28,0	50,0	5,4	21,7	22,6	72,7
Всего	56,0	100,0	24,9	100,0	31,1	100,0
	Тяжелая дизельная фракция					
Сырьё	29,3	50,0	22,0	76,7	7,3	24,4
N-МП : ЭГ 60/40	29,3	50,0	6,7	23,3	22,6	75,6
Всего	58,6	100,0	28,7	100,0	29,9	100,0
	Атмосферный вакуумный газойль					
Сырьё	29,9	50,0	23,4	79,6	6,5	21,4
N-МП : ЭГ 60/40	29,9	50,0	6,0	20,4	23,9	78,6
Всего	59,8	100,0	29,4	100,0	30,4	100,0
	Легкий вакуумный газойль					
Сырьё	29,7	50,0	25,9	0,88	3,8	12,8
N-МП : ЭГ 60/40	29,7	50,0	3,7	0,12	26,0	87,2
Всего	59,4	100,0	29,6	100,0	29,8	100,0
	Газойль висбрекинга					
Сырьё	35,2	50,0	26,4	83,3	8,8	22,7
N-МП : ЭГ 60/40	35,2	50,0	5,3	16,7	29,9	77,3
Всего	70,4	100,0	31,7	100,0	38,7	100,0
	Легкий газойль каталитического крекинга					
Сырьё	39,0	50,0	25,0	81,2	14,0	29,7
N-МП + 40 % ЭГ	39,0	50,0	5,8	18,8	33,2	70,3
Всего	78,0	100,0	30,8	100,0	47,2	100,0

Таблица 68 – Физико-химические свойства образцов сырья и рафинатов одноступенчатой экстракции

Номер образца	Наименование	n_D^{20}	ρ_4^{20}	ρ_4^{15}
1	Керосиновая фракция	1,4380	781,7	785,7
2	Рафинат	1,4350	769,5	773,6
3	Легкая дизельная фракция	1,4610	829,5	833,2
4	Рафинат	1,4570	815,7	819,5
5	Тяжелая дизельная фракция	1,4820	866,4	869,8
6	Рафинат	1,4770	854,7	858,2
7	Атмосферный газойль	1,4860	869,8	873,2
8	Рафинат	1,4810	859,2	862,7
9	Легкий вакуумный газойль	1,5060	906,5	909,7
10	Рафинат	1,5000	888,2	891,5
11	Газойль висбрекинга	1,4740	846,0	849,6
12	Рафинат	1,4690	839,5	843,1
13	Легкий газойль каталитического крекинга	1,5420	934,0	937,0
14	Рафинат	1,5255	888,0	891,3

Таблица 69 – 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

Показатели преломления и плотности рафинатов ниже, чем исходных фракций, что обусловлено частичным экстрагированием аренов и гетероциклических компонентов, имеющих более высокие значения этих показателей.

Во всех рафинатах снижается содержание серы, азота, ди- и три+-ароматических углеводородов. Бромные числа рафинатов изменяются менее значительно, так как непредельные углеводороды образуют менее стабильные π -комплексы, чем арены, и экстрагируются менее эффективно.

С учетом выхода рафинатов и составов сырья и рафинатов рассчитана степень извлечения экстрагируемых компонентов (таблица 70).

Таблица 70 – Выход рафинатов и степень извлечения компонентов при экстракционной очистке образцов сырья

Номер образца	Выход рафината, мас. %	Степень извлечения, мас. %					
		Сернистых компонентов	Азотистых соединений	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

Степень извлечения сернистых и азотистых компонентов, а также моно-, ди-, три+-ароматических углеводородов в результате экстракционной очистки образцов сырья наглядно показана на рисунках 13 и 14.

Наиболее легко экстрагируются азотистые соединения и три+-ароматические углеводороды. Азотистые соединения представлены в прямогонных фракциях и в особенности в газойлях термических и термokatалитических процессов наиболее стабильными гетероциклическими соединениями ароматического характера. При высокой температуре происходит разрыв С–С-связей алкильных заместителей, а остающиеся голоядерные гетероциклические компоненты или с метильными группами имеют низкие коэффициенты активности в полярных растворителях и легко экстрагируются, что установлено при экстракции карбазола и индола из модельных смесей с ундеканом *N*-метилпирролидоном [185].

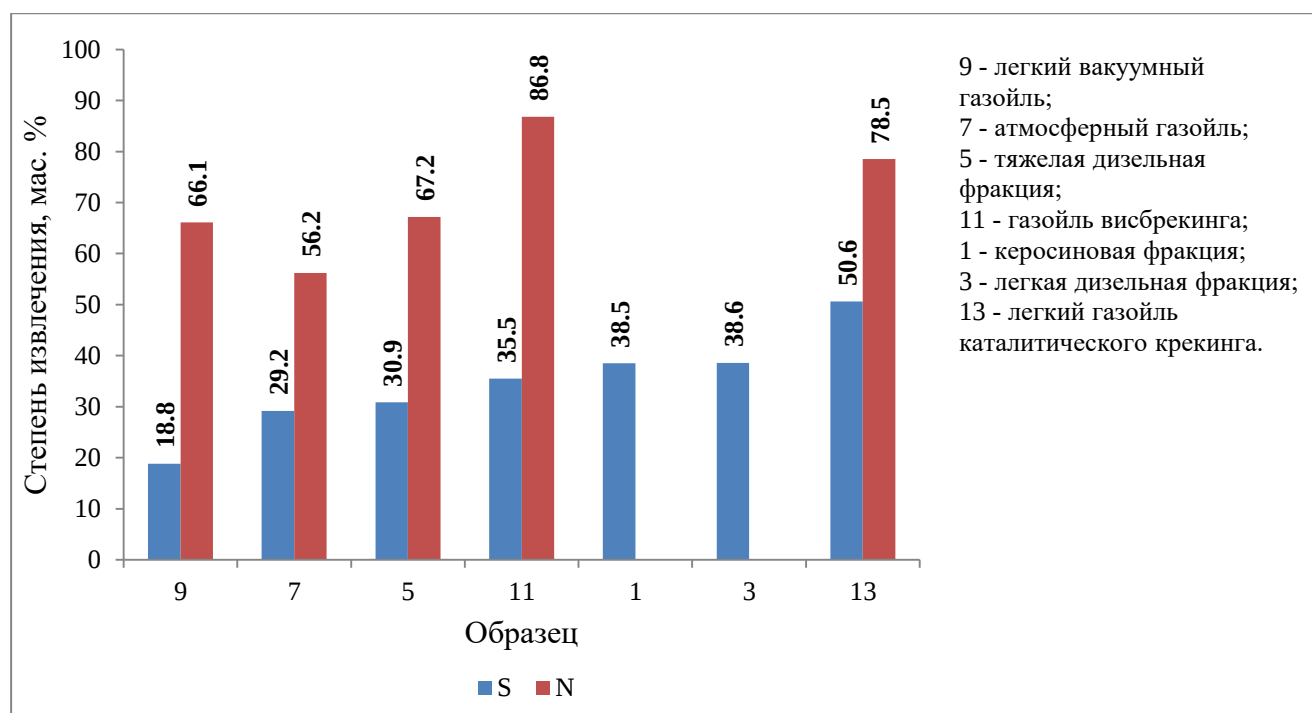


Рисунок 13 – Степень извлечения сернистых и азотистых компонентов в результате экстракционной очистки образцов сырья

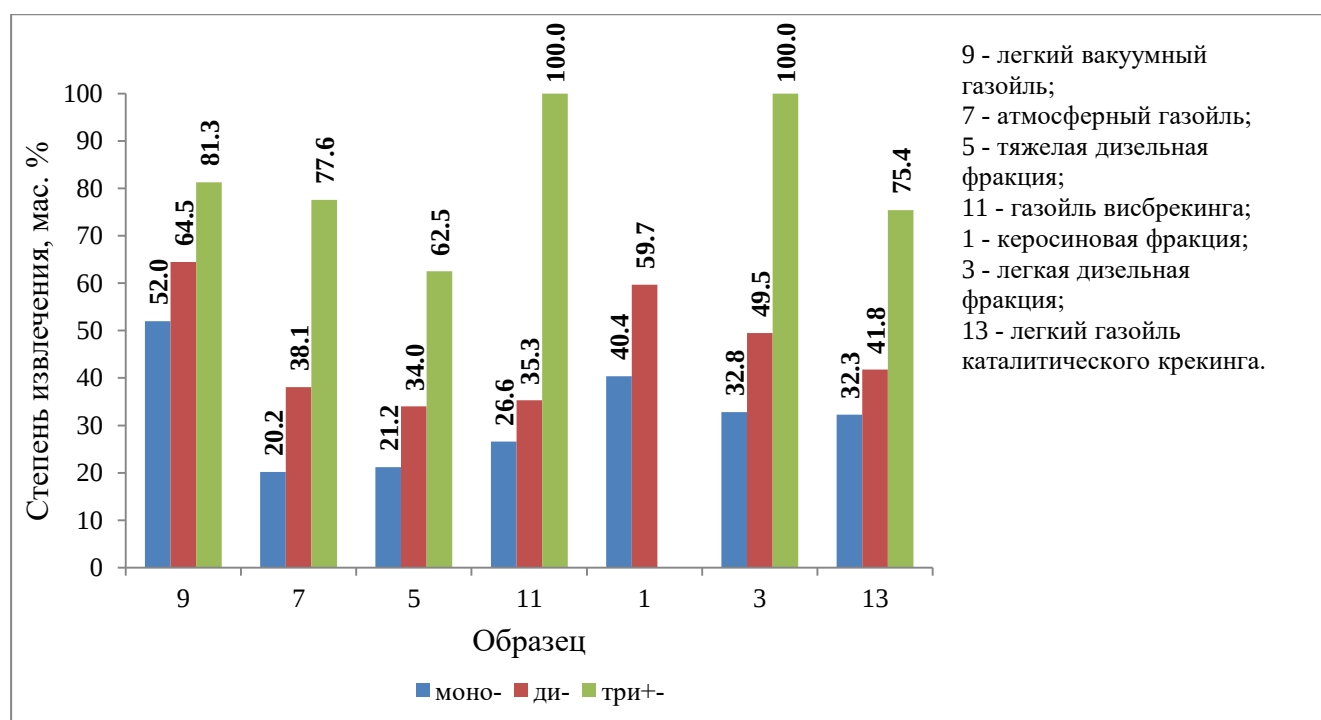


Рисунок 14 – Степень извлечения моно-, ди-, три+-ароматических углеводородов в результате экстракционной очистки образцов сырья

Полиароматические углеводороды также легко экстрагируются полярными растворителями, так как с увеличением числа ароматических циклов возрастает их электронодонорная способность и стабильность π -комплексов с электроноакцепторными экстрагентами [186]. При этом электронодонорная способность ароматических азотистых

гетероциклических соединений выше, чем аренов с одинаковым числом циклов из-за сопряжения неподеленной электронной пары азота с двойными связями, а гомологи индола и карбазола, имеющие при азоте подвижный атом водорода, образуют еще и водородную связь благодаря карбонильному фрагменту в молекуле *N*-метилпирролидона.

Степень извлечения сераорганических соединений из прямогонных фракций ниже, чем азотистых, а также ди- и три⁺-аренов, что обусловлено наличием в них кроме гомологов тиюфена, бензотиюфена и дибензотиюфена насыщенных сернистых соединений – диалкилсульфидов, тиацикланов, не образующих π -комплексы с полярными растворителями. Степень извлечения сернистых компонентов из газойлей висбрекинга и каталитического крекинга, протекающих при температуре 450–490 °С, выше, чем из близки кипящих прямогонных фракций. Энергия разрыва связей $C_{ар}-S$ и $C=N$ значительно выше, чем соответствующих одинарных связей $C-S$ и $C-N$ [187,59]. Так, энергии двойных и одинарных связей $C-N$ составляют 615 и 305 кДж/моль [59]. Поэтому диалкилсульфиды и тиацикланы при высокой температуре вторичных процессов подвергаются деструкции, а остающиеся компоненты с тиюфеновой серой легко экстрагируются.

Добавление 40 % мас. этиленгликоля к *N*-метилпирролидону для образования гетерогенной системы с высокоароматизированным легким газойлем каталитического крекинга приводит к значительному снижению растворяющей способности смешанного экстрагента и к необходимости повышения его соотношения к сырью. Возможно обойтись и без использования в составе экстрагента этиленгликоля при экстракционной очистке смеси газойлей каталитического крекинга и висбрекинга с меньшим содержанием компонентов ароматического характера. Так, при пятиступенчатой экстракционной очистке смеси газойлей висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга состава 70 : 30 % мас. *N,N*-диметилформамидом при массовом соотношении к сырью 0,75 : 1 в присутствии гексана (соотношение к сырью 0,95 : 1), добавляемого для увеличения выхода рафината, содержание серы снижается с 0,81 % мас. до 0,38 % мас. [116].

Сырьем для производства судовых топлив могут служить прямогонные вакуумные газойли и газойли вторичных термических и термokatалитических процессов нефтепереработки – висбрекинга, замедленного коксования и каталитического крекинга, в которых содержание серы при переработке сернистых нефтей превышает 0,5 % мас. Гидрогенизационное облагораживание вакуумных газойлей осложнено из-за повышенного содержания 4,6-диалкилпроизводных дибензотиюфена, для молекул которых проявляются стерические препятствия при подходе к активным центрам катализаторов, а также сераорганических соединений с числом атомов углерода $C \geq 15$, практически не подвергающихся гидрогенолизу [188]. Газойли вторичных процессов, в частности, тяжелые газойли замедленного коксования

(ТГЗК), отличаются также повышенным содержанием азотистых гетероциклических компонентов, дезактивирующих катализаторы гидроочистки, полиароматических и непредельных углеводородов и смол.

В связи с этим актуально исследование экстракционной очистки судовых топлив от нежелательных компонентов и сопоставление эффективности экстракции гетероатомных соединений и полиароматических углеводородов из тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) и ТГЗК.

Как следует из результатов одноступенчатой экстракции *N*-метилпирролидоном, одинаковая степень извлечения сернистых соединений при экстракционной очистке ТГЗК обеспечивается при соотношении экстрагента к сырью в 6–7 раз меньшем, чем при экстракции ТВГ (таблица 71).

Таблица 71 – Степень извлечения сернистых соединений (α) при одноступенчатой экстракции газойлей *N*-метилпирролидоном

Массовое отношение <i>N</i> -МП : ТГЗК	α [162]	Массовое отношение <i>N</i> -МП : ТВГ	α [115]
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

Значительно более высокая эффективность экстракционной очистки ТГЗК объясняется тем, что при температуре процесса коксования в печи 490–510 °С и последующей длительной выдержке в коксовой камере крекируются в основном те компоненты сырья, которые сравнительно трудно экстрагируются апротонными растворителями типа *N*-метилпирролидона – насыщенные сераорганические соединения. Энергия разрыва связи C–S значительно ниже энергии связей атомов серы или азота с ароматическими атомами углерода (таблица 72).

Таблица 72 – Энергии разрыва связей, кДж/моль

Связь	Соединения	<i>E</i>
C–C	Алканы	332 [56]
C–C	Циклоалканы	385 [56]
C _{ар} –C _{ар}	Арены	610 [56]
β -связь C–C	Алкиларены Ar – CH ₂ – R	240–263 [58]
C–S	Диалкилсульфиды, тиацикланы	213–222 [58]
C _{ар} –C	C ₆ H ₅ – CH ₃	384 [56]
C–N	Алифатические амины	305 [59]
C=N	Ароматические гетероциклы	615 [59]

Легко крекируются и алкильные заместители в молекулах аренов и гетероциклических соединений ароматического характера – особенно низка энергия разрыва β -связи C–C.

В газойлях замедленного коксования остаются в основном полиароматические углеводороды и гетероциклические соединения ароматического характера – голоядерные или с метильными группами, которые особенно легко экстрагируются селективными растворителями. Так, температура начала разложения дибензотиофена 545 °C выше температуры процесса замедленного коксования [189], а в статье [130] приведено даже значение 800 °C.

Степень извлечения бензологов тиофена выше, чем соответствующих аренов с тем же числом ароматических циклов.

Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования, для проведения которой требуются низкие соотношения экстрагентов к сырью и низкие энергозатраты, – перспективный процесс производства судовых топлив.

Таким образом, более высокая эффективность экстракционной очистки газойлей вторичных термических и термокаталитических процессов по сравнению с прягонными фракциями может быть объяснена деструкцией при температуре 450–500 °C 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}. Остающиеся термически стабильные гетероциклические компоненты ароматического характера, трудно подвергаются гидрогенолизу при гидроочистке, а также голоядерные полиароматические углеводороды или с метильными группами легко экстрагируются полярными селективными растворителями благодаря специфическим взаимодействиям.

Наибольшая эффективность извлечения азотсодержащих компонентов обусловлена тем, что практически все они представлены гетероциклическими соединениями ароматического характера, образующими более стабильные π -комплексы, чем арены, с электроноакцепторными растворителями из-за сопряжения неподеленной электронной пары азота с двойными связями циклов, а гомологи пиррола, индола, карбазола образуют еще и водородные связи с протоноакцепторными экстрагентами.

Сераорганические гетероциклические компоненты ароматического характера также образуют более стабильные π -комплексы с растворителями, чем арены с тем же числом циклов, имеют меньшие молярные объемы, благодаря чему требуются меньшие затраты энергии на образование полости в структуре экстрагента. Однако в газойлях остаются частично тиацкланы и диалкилсульфиды, неспособные к специфическим взаимодействиям с

апротонными растворителями, что снижает суммарную степень извлечения сернистых компонентов.

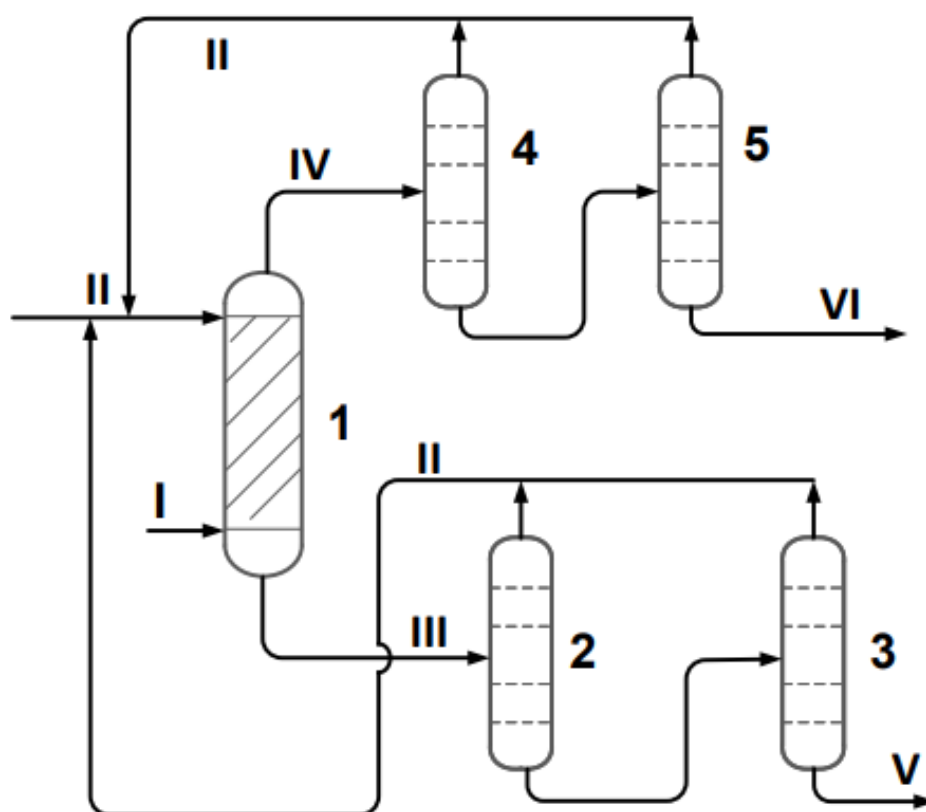
3.4 Принципиальная технологическая схема установки экстракционной очистки газойлей вторичных процессов нефтепереработки

Принципиальная технологическая схема установки экстракционного облагораживания газойлей замедленного коксования и висбрекинга с использованием в качестве экстрагентов *N,N*-диметилформаида и *N*-метилпирролидона представлена на рисунке 15. Для экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования и газойля висбрекинга целесообразно использовать сравнительно низкокипящий *N,N*-диметилформамид (нормальная $T_{\text{кип}} = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$), не образующий гомогенные азеотропы с экстрагируемыми аренами и гетероциклическими компонентами ароматического характера, которые могут "замасливать" этот экстрагент, снижать его селективность [190]. Для экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования возможно применение *N*-метилпирролидона, проявляющего более высокую растворяющую способность, менее токсичного и более гидролитически стабильного по сравнению с *N,N*-диметилформамидом. *N*-метилпирролидон образует с ароматическими углеводородами и гетероциклическими компонентами системы близкие к псевдоидеальным [99], и поэтому в соответствии с условием образования азеотропов и следствиями из него не образует гомогенные азеотропные смеси с вышекипящими компонентами ароматического характера [191].

И *N*-метилпирролидон, и *N,N*-диметилформамид образуют с водой системы с небольшими положительными отклонениями от закона Рауля: предельный коэффициент активности первого растворителя в воде при $77,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен 1,59, а второго при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1,41 [130], поэтому их смеси с водой азеотропны.

В связи с этим, при их использовании не возникает проблем с регенерацией экстрагентов из азеотропов с водой, осложняющих технологические схемы процессов селективной очистки масляных фракций фурфуролом или фенолом: не нужны "осушительные" колонны, абсорбция паров фенола [95].

Для регенерации *N*-метилпирролидона или *N,N*-диметилформаида из равновесных фаз используются сначала атмосферные колонны, затем небольшое оставшееся количество экстрагентов отгоняется в вакуумных колоннах или в присутствии инертного газа для снижения парциального давления пара селективных растворителей. Максимальная температура при регенерации растворителей не должна превышать $280\text{--}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ – на $25\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры начала термического разложения.



1 – экстрактор; 2 – атмосферная колонна регенерации *N*-МП (или ДМФА) из экстрактной фазы;
 3 – вакуумная колонна регенерации экстрагентов из экстрактной фазы; 4 – атмосферная
 колонна регенерации экстрагентов из рафинатной фазы; 5 – вакуумная колонна регенерации
 экстрагентов из рафинатной фазы

Потоки: I – сырьё; II – экстрагент; III – экстрактная фаза; IV – рафинатная фаза; V – экстракт;
 VI – рафинат

Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки газойлей
N-метилпирролидоном или *N,N*-диметилформамидом

3.5 Техничко-экономическое обоснование целесообразности экстракционной очистки газойлей висбрекинга и замедленного коксования для производства моторных топлив

Газойли вторичных процессов нефтепереработки отличаются от прямогонных фракций, как отмечалось выше, повышенным содержанием нежелательных компонентов в моторных топливах – полиароматических углеводородов, сернистых и азотистых компонентов, особенно тяжелые фракции. Так, в тяжелой фракции газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» суммарное содержание ди- и три+- аренов – 10,4 % мас., содержание серы 2,406 % мас., азота – 730 мг/кг (таблица 17). При средней молярной массе этой фракции 257–343 °С (по данным стандартной разгонки) $M \cong 240$ содержание сернистых компонентов (при допущении, что доля дисульфидов очень мала) составит $X_{\text{соед}} = 2,406 \times \frac{240}{32} \approx 18$ % мас. Содержание азотистых компонентов $X_{\text{N-соед.}} = 0,0730 \times \frac{240}{14} \approx 1,25$ % мас. Таким образом, общее содержание нежелательных компонентов, которые следует экстрагировать, составляет около 30 % мас. Учитывая, что при экстракционном облагораживании в экстракт частично переходят моноароматические и непредельные углеводороды и даже небольшая доля насыщенных углеводородов, выход рафината при эффективной экстракционной очистке тяжелой фракции газойля висбрекинга максимально может приблизиться к 70 % мас.

Еще больше нежелательных компонентов содержится в тяжелом газойле установки замедленного коксования Омского НПЗ, в фракции 267–418 °С в которой суммарно ди- и три+- аренов – 36,7 % мас., общей серы – 0,926 % мас., азота – 0,324 % мас. (таблица 19). При $M_{\text{ср}} \approx 280$ суммарное содержание нежелательных компонентов составит более 50% мас., включая свыше 8 % мас. сернистых и 6,5 % мас. азотистых компонентов. В этом случае выход рафината процесса экстракционной очистки может быть лишь около 50 % мас.

Суммарный выход рафинатов при экстракционной очистке газойлей висбрекинга, легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования при использовании многоступенчатой противоточной экстракции, удовлетворяющих требованиям к судовым топливам по содержанию серы 0,5 % мас., составляет 55 % мас., а выход ароматических экстрактов – 45 % мас.

Цены судового топлива на внутреннем российском рынке в настоящее время около 65 тыс. руб/т [192]. По данным АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим», занимающегося производством пластификаторов резиновых смесей, цена экологически чистых нефтяных пластификаторов, получаемых дополнительной экстракционной очисткой экстрактов от канцерогенных полиароматических углеводородов, составляет 100–120 тыс. руб/т, а цена неочищенных ароматических экстрактов – до 50 тыс. руб/т. Ароматические экстракты, применяющиеся для производства полимер – битумных вяжущих и строительства

качественных дорог, а также технического углерода, стали очень дефицитными, поэтому их цена будет возрастать. Ограниченность предложения ароматических экстрактов связана с уменьшением объема производства смазочных масел по традиционной технологии, включающей стадию селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизаторов при возрастающем объеме получения масел гидрокрекинга.

Цена продукции, полученной гидрооблагораживанием газойлей вторичных термических процессов, при выходе основы судовых топлив с содержанием серы 0,5 % мас. 90 % мас. составит из 1 т сырья $65000 \times 0,9 = 58500$ руб. Практически такая же цена продукции может быть получена при экстракционном облагораживании газойлей висбрекинга, легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования при среднем выходе рафинатов 55 % мас., достижимом при многоступенчатой противоточной экстракции. Как установлено в лаборатории СПбГТИ(ТУ), выход рафината из легкого газойля установки замедленного коксования ПАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» при массовом соотношении ДМФА к сырью всего 0,4:1 при четырехступенчатой противоточной экстракции составил 75,1 % мас., то есть значительно выше принятого для расчетов значения 55 % мас. Содержание серы снизилось с 0,733 % мас. в сырье до 0,452 % мас. в рафинате [151].

При выходе рафинатов в среднем 55 % мас. цена продукции полученной при экстракционном облагораживании 1 т газойлей термических процессов, составит:

$$65000 \times 0,55 + 50000 \times 0,45 = 58250 \text{ руб.},$$

то есть практически такую же сумму, как и при гидрооблагораживании газойлей.

При дополнительном экстракционном удалении канцерогенных аренов с получением экологически чистых пластификаторов экстракционная технология станет более рентабельной с учетом более высокой стоимости пластификаторов по сравнению с судовым топливом.

Дополнительные преимущества экстракционного облагораживания газойлей вторичных процессов по сравнению с гидрогенизационными процессами – значительное повышение цетановых чисел, проведение процесса экстракции при невысоких температуре и давлении, отсутствие необходимости в больших объемах водорода и катализаторов в реакторах, эффективное удаление азотистых компонентов.

При производстве дизельных топлив из легких газойлей термических процессов экстракционная очистка позволяет при низких соотношениях экстрагентов к сырью удалить наиболее трудно поддающиеся гидрогенолизу азотистые и сераорганические компоненты ароматического характера, а также полиароматические углеводороды. Последующая гидроочистка рафинатов при мягких параметрах процесса позволит провести гидрообессеривание с получением дизельного топлива с ультранизким содержанием серы.

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*-метилморфолина-3 при составе смешанного экстрагента 70:30% мас., а также при использовании экстракционной системы *N,N*-диметилформамид – гептан.

Благодарность

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 32511—2013. Топливо дизельное евро. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : разработан на основе ГОСТ Р 52368—2005 : дата введения : 2015-01-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. - Москва : Стандартинформ, 2014. - 14 с.
2. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин – Москва: Химия, 2013. - 496 с.
3. Донченко, В.В. Проблема обеспечения международных перевозчиков дизельным топливом европейского уровня на территории России / В.В. Донченко, Ю.И. Кунин, Д.М. Кузьмин // Мир нефтепродуктов. - 2006. - № 1. - С. 3-5.
4. Виппер, А.Б. Влияние качества топлива и масла на работу устройств по очистке выхлопных газов автомобильных двигателей / А.Б. Виппер // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - № 3. - С. 33-34.
5. Гайле, А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива / А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов // Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2009. - 112 с.
6. Лахова, А.И. Гидрооблагораживание высокосернистых дизельных фракций / А.И. Лахова, А.Н. Петрова, С.М. Петров, Д.М. Баранов // Вестник технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 14. - С. 99-103.
7. Хаук, А. Неизбежная альтернатива. История мер по ограничению выбросов на морском транспорте и роль СПГ / А. Хауг // Нефтегазовая Вертикаль. - 2020. - № 5. - С. 54-60.
8. MARPOL: Annex VI and NTC2008 with Guidelines for Implementation. - ИМО, 2013.
9. Троицкий, А.В. Судовое топливо: современная нормативная база / А. В. Троицкий // Мир транспорта. - 2015. - Т. 13. - № 6. - С. 190-195.
10. Гайле, А.А. Получение компонентов судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки (обзор) / А.А. Гайле, А.В. Камешков, В.Н. Клементьев, А.В. Верещагин // Нефтехимия. - 2023. - Т. 63. - № 3. - С. 297-304.
11. Кондрашева, Н.К. Использование современных гидропроцессов для получения высококачественных маловязких судовых топлив / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев // Катализ в промышленности. - 2016. - Т. 16. - № 5. - С. 14-23.
12. Хакк, И. ИМО 2020: новые экологические требования уже реальность / И. Хакк, И. Аветисян // Нефтегазовая Вертикаль. - 2020. - № 3-4. - С. 42-47.

13. Митусова, Т.Н. Судовые топлива: изменения в стандарте / Т.Н. Митусова, М.М. Лобашова, М.А. Ершов, М.В. Бобкова, М.А. Титаренко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2018. - № 11. - С. 44-47.
14. Котов, С.В. Создание перспективных составов судовых топлив / С.В. Котов, Б.Ю. Смирнов, И.Н. Канкаева // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. - 2018. - № 2. - С. 71-81.
15. Кабреро, Х. Мировая нефтепереработка: как подготовиться к глобальным переменам / Х. Кабреро, Х. Говиндахари, Р. Морено // ТЭК России. - 2017. - № 7. - С. 8-12.
16. Туркин, А.В. Система лазерного мониторинга выбросов вредных веществ судовыми энергетическими установками / А.В. Туркин, В.А. Туркин // Эксплуатация морского транспорта. - 2017. - № 3. - С. 119-125.
17. Пахомов, Ю.А. Топливо и топливные системы судовых дизелей / Ю.А. Пахомов, Ю.П. Коробков, Д.В. Дмитриевский, Г.Л. Васильев – Москва: РКонсульт, 2004. - 496 с.
18. Демидова, Н.П. Основные показатели судового топлива и их основные эксплуатационные свойства / Н.П. Демидова, А.А. Марченко, О.А. Онищенко // ВЕСТНИК КамчатГТУ. - 2015. - № 32. - С. 6-11.
19. Теляшев, Э.Г. Некаталитические технологии переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, Р.И. Хайрудинов, А.А. Тихонов // Химия и технология топлив и масел. - 2023. - № 2. - С. 3-9.
20. Жданеев, О.В. О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) / О.В. Жданеев, В.В. Коренев, А.С. Рубцов // Журнал прикладной химии. - 2020. - Т. 93. - № 9. - С. 1263-1274.
21. Носков, А.С. Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов / А.С. Носков // Вестник РАН. - 2022. - Т. 92. - № 10. - С. 940-949.
22. Хаджиев, С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) / С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. - 2011. - Т. 51. - № 1. - С. 3-16.
23. Хаджиев, С.Н. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора / С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Л.А. Зекель, М.Х. Кадиева // Наногетероген. катализ. - 2018. - Т. 3. - № 1. - С. 18-24.
24. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Ч. 2. Физико-химические процессы. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – Москва :Химия. 2015. - 395с.

25. Солодова, Н.Л. Пути снижения коксообразования на установках висбрекинга / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 20. - С. 217-224.
26. Галиев, Д.И. Перспективные решения для установок висбрекинга нефтяных остатков / Д.И. Галиев, Е.А. Емельянычева // Вестник Технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 8. - С. 132-135.
27. Валявин, Г.Г. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, С.А. Ахметов, К.Г. Валявин. – Санкт-Петербург: Недра, 2010. - 224 с.
28. Ахмадова, Х.Х. Висбрекинг с реакционной камерой в отечественной нефтепереработке / Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, Х.М. Кадиев // Научное творчество XXI века: Сб. статей. Т. 3. – Красноярск: Изд. Научно-инновац. центр, 2012. - С. 302 – 309.
29. Вострикова, Ю.В. Способы предотвращения коксоотложения на установках висбрекинга / Ю.В. Вострикова, В.М. Капустин // Материалы Науч.-пр. конф. «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехим. комплекса», Москва, 21–23 нояб., 2018. – ВНИПИ – нефть. Москва, 2018. - С. 109 – 110.
30. Таушев, В.В. Исследование технологии процесса висбрекинга с выносной реакционной камерой с элементом защиты стенок от закоксовывания / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2023. - № 4. - С. 17-24.
31. Тараканов, Г.В. Современные методы интенсификации процесса висбрекинга и их классификация / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, И.В. Савенкова, А.Р. Рамазанова // Вестник АГТУ. - 2016. - № 2. - С. 38-46.
32. Хайрудинов, И.Р. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, В.В. Таушев, Э.Г. Теляшев. - Уфа: Изд-во ГУП "ИНХП", 2015. - 328 с.
33. Вострикова, Ю.В. Исследование процесса коксообразования при введении специализированных добавок на установках висбрекинга гудрона / Ю.В. Вострикова, А.В. Гершун, Ф.С. Орлов, В.М. Капустин. // Мир нефтепродуктов. - 2022. - № 3. - С. 6-11.
34. Вострикова, Ю.В. Снижение коксообразования на установках висбрекинга гудрона при введении пассиватора / Ю.В. Вострикова, А.В. Гершун, В.М. Капустин, К.А. Чередникова // Мир нефтепродуктов. - 2023. - № 1. - С. 12-18.
35. Агабеков, В.Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В.Е. Агабеков, В.К. Косяков. – Минск : Беларус. наука, 2011. - 459 с.

36. Деркунский, И. О. Изучение влияния давления на углеводородный состав дистиллятов в процессе замедленного коксования / И.О. Деркунский, Н.К. Кондрашева, Р.Р. Коноплин [и др.] // Научные технологии функциональных материалов : тезисы докладов V Международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 10–12 октября 2018 года / Ответственный редактор О.Э. Бабкин. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2018. - С. 36-37.
37. Фазылзянова, Г.Р. Влияние структурно-группового состава асфальтенов на технологические свойства битумов / Г.Р. Фазылзянова, Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева // Вестник Технологического университета. - 2021. - Т. 24. - № 2. - С. 70-73.
38. Рахматуллин, И.Р. Анализ конструкции коксовых камер установки замедленного коксования / И.Р. Рахматуллин, В.В. Соколова // Технологии нефти и газа. - 2021. - № 5. - С. 42-47.
39. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
40. Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов: под ред. С.А. Ахметова. – Санкт-Петербург: Недра, 2006. - 868 с.
41. Рудко, В.А. Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, С.Ю. Романовский, Д.О. Кондрашев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2017. - № 38. - С. 69-75.
42. Имашева, М.У., Гетероциклические соединения в составе легкого газойля коксования / М.У. Имашева, У.Б. Имашев // Химия и технология гетероциклических соединений: материалы Всероссийской конференции молодых ученых, посвященной празднованию 100-летия образования Республики Башкортостан. – Уфа: изд-во «Реактив», 2017. С. 132-132.
43. Кондрашева, Н.К. Разработка судовых топлив с улучшенными экологическими свойствами на базе вторичных процессов нефтепереработки / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, К.И. Смышляева [и др.] // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2019. - № 48. - С. 101-106.
44. Рудко, В.А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры / В.А. Рудко : Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. СПб. горный университет. - Санкт-Петербург, 2019. - 20 с.

45. Пискунов, И.В. Основные перспективы переработки нефти, производства топлив и нетопливных нефтепродуктов в условиях перехода к низкоуглеродной энергетике / И.В. Пискунов, О.Ф. Глаголева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - № 7. - С. 5-20.
46. Зюба, Б.И. Обоснование модернизации коксовых производств на российских НПЗ / Б.И. Зюба, В.А. Ефимов // Сборник докладов межотраслевой конференции, март 2001 / Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленность: развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам нефтяного кокса. - Красноярск, - 2001. - С. 94-97.
47. Таушев, В.В. Усовершенствованный процесс получения топливного и электродного кокса из нефтяных остатков / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.И. Быстров // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 2. - С. 3-8.
48. Таушев, В.В. Перевод установки замедленного коксования на переработку мазута / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.И. Быстров, А.А. Тихонов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 1. - С. 13-20.
49. Таушев, В.В. Исследование технологии процесса паровой очистки труб змеевика печи от коксоотложений / В.В. Таушев, Ф.М. Султанов, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Г.И. Низамова, Н.А. Таушева, А.И. Быстров, А.А. Тихонов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 7. - С. 11-18.
50. Таушев, В.В. Выгрузка топливного (дробьевидного) из реактора замедленного коксования нефтяных остатков / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.И. Быстров // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 7. - С. 8-10.
51. Патент № 2372374 Российская Федерация, МПК C10B 55/00 (2006.01), C10G 9/14 (2006.01). Способ переработки тяжелых нефтяных остатков и установка для его осуществления : № 2008116013/15 : заявл. 22.04.2008 : опубл. 10.11.2009 / Таушева Е.В., Таушев В.В., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г. - 13 с.
52. Таушев, В.В. Технология замедленного коксования с использованием термоокислительного нагрева тяжёлых нефтяных остатков в трансферном трубопроводе / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев [и др.] // Мир нефтепродуктов. - 2017. - № 1. - с. 15-19.
53. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти. ИТС30-2017 [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/555664731> (дата обращения.10.03.2022).

54. Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. / Е.В. Смидович. – Москва: Химия., 1980 г. - 328 с.
55. Исагулянц, В.И. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям / В.И. Исагулянц, Г.М. Егорова. – Москва: Химия., 1965 г. - 520 с.
56. Бухаркина, Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов / Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, Б.П. Туманян. - Москва : "Техника", 2009. – 204 с.
57. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. Часть II Радикально-цепные процессы органической технологии: Учебник. – 3-е изд., испр. и доп. / В. М. Потехин , В. В. Потехин. – Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2021. - 896 с.
58. Хайрудинов, Р.И. Особенности газообразования при термоллизе высокосернистого нефтяного сырья / Р.И. Хайрудинов, М.Ю. Долматов, Т.И. Сажина, И.Р. Хайрудинов // Мир нефтепродуктов. - 2017. - № 11. - С. 4-7.
59. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт. - Санкт-Петербург : ЦОП «Профессия», 2012. - 384 с.
60. Герасимова, Н.Н. Термические превращения азоторганических оснований смолистых компонентов нефтей различных типов / Н.Н. Герасимова, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Журнал Сибирского федерального университета - 2019. - №12. - С. 231-239.
61. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле и др. – Л.: Химия, 1984. - 360 с.
62. Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. - Баку: Издательство «Баки Университети», 2009. - 660 с.
63. Воронцовская, Н.Г. Термические превращения нефтяных компонентов / Н.Г. Воронцовская, Г.С. Певнева, Д.С. Корнеев, А.К. Головки // Тезисы докладов Международных конференций "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и "Химия нефти и газа" в рамках Международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций" 1-5 октября 2018 г. – г. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2018. –с.693.
64. Воронцовская, Н.Г. Крекинг высокомолекулярных компонентов нефти / Н.Г. Воронцовская, Г.С. Певнева, Д.С. Корнеев, А.К. Головки // Тезисы докладов Международных конференций "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и "Химия нефти и газа" в рамках Международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для

новых технологий и надежных конструкций" 1-5 октября 2018 г.- г. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2018. - с.799.

65. Ляпина, Н.К. Состав и строение сераорганических соединений дистиллята 360-410 °С западносургутской нефти / Н.К. Ляпина, М.А. Парфенова, Т.С. Никитина [и др.] // Нефтехимия. -1980. - Т. 20. - № 4. - С. 619-624.
66. Сергун, В.П. Сульфиды нефтей Западной Сибири / В.П. Сергун, Р.С. Мин, И.В. Гончаров // Изв. Томск. Политехн. унта. - 2009. - Т. 315. - № 3. - С. 102-106.
67. Сираева, И.Н. Сернистые соединения нефтей различного типа / И.Н. Сираева, Н.К. Ляпина // Башк. химический журн. - 2011. - Т. 18. - № 1. - С. 135-139.
68. Xing, B. Reaction network of sulfur compounds in delayed coking process / B. Xing, L. Ye, J. Liu, X. Qin [et al.] // Chemical Engineering. - 2021. - V.422. - P. 129903.
69. Morris, J.C. Purification and properties of ten organic sulfur compounds / J.C. Morris, M.J. Lanum, R.V. Helm, W.E. Haines, G.L. Cook, J.S. Ball // J. Chem. Eng. Data. - 1960. - V. 5. - № 1 - P. 112-116.
70. Томина, Н.Н. Комплексный анализ сырья гидроочистки дизельного топлива / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, Ю.В. Еремина, Е.О. Жилкина // Нефтехимия. - 2009. - Т. 49 - №2. - С. 130-136.
71. Богомолов, А.И. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова [и др.]; Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина.— 3-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Химия, 1995. - 446 с.
72. Мамедова, Т.А. Использование ультразвука в процессе гидроочистки дизельных топлив / Т.А. Мамедова, Х.Ш. Теюбов, А.Р. Гасанова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2019. - № 4 - С. 11- 14.
73. Будукова, С.В. Средние дистилляты вторичного происхождения и их переработка (обзор) / С.В. Будукова, П.М. Елецкий, О.О. Заикина [и др.] // Нефтехимия. - 2019. - Т.59. - № 5. - С. 485- 501.
74. Гайле, А.А. Перспективные методы разделения и очистки нефтепродуктов с использованием селективных растворителей (обзор) / А.А. Гайле, В.Н. Клементьев // Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). - 2018. - № 46. - С. 39-45.
75. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana // Catalysis Today. - 2010. - V.153. - № 1. - P. 1-68.
76. Майо, С. Процесс получения сверхмалосернистого дизельного топлива / С. Майо, Е. Бревуру, Л. Геритсен, Ф. Плантенго // Нефтегазовые технологии. - 2001. - № 3. - С.91-93.

77. Анчейта, Дж. Переработка тяжелой нефти : реакторы и моделирование процессов / Дж. Анчейта, - Санкт-Петербург: Профессия, 2015. - 588 с.
78. Furimsky, E. Hydrodenitrogenation of Petroleum / E. Furimsky, F.E. Massoth // Catal. Rev. Sci. Eng. – 2005. - Vol. 47. - № 3. - P. 297-489.
79. Rana, M.S. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study / M.S. Rana, R. Navarro, J. Leglise // Catal. Today. - 2004. - Vol. 98. - № 1/2 (Spec. Iss.). - P. 67-74.
80. Logadóttir, Á. A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H₂S on MoS₂-based catalysts / Á Logadóttir, P.G. Moses, B. Hinnemann [et al.] // Catal. Today. - 2006. - Vol. 111. - № 1/2. - P. 44-51.
81. Frantsina, E. Thermodynamic analysis of the reactions of sulphur-containing compounds in the process of diesel fractions hydradesulphurization on the base of quantum-chemical calculations / E. Frantsina, N. Krivtsova, N. Belinskaya, E. Kotkova // Petroleum and Coal. - 2019. - №61(1). - P. 74-80.
82. Frantsina, E.V. Thermodynamic analysis of transformation reactions of nitrogen-containing compounds in the hydrotreating process of diesel fractions based on quantum-chemical calculations / E.V. Frantsina, N.I. Krivtsova, T.I. Babii // Petroleum and Coal. - 2019. - №61(6). - P. 1546-1551.
83. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии. Издание 4 Пер. с англ./ Под ред. В.Ф. Травеня. – Москва: Химия, 1991. – Пер. изд.: Великобритания, 1986. - 448 с.
84. Будуква, С.В. Деактивация катализаторов гидроочистки (обзор) / С.В. Будуква, Д.Д. Уваркина, О.В. Климов, А.С. Носков // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. - 2022. - Т. 22. № 3. - С. 38-65.
85. Круковский, И.М. Разработка способа сульфидирования катализаторов гидроочистки тиомочевинной и роданидом аммония / И.М. Круковский, А.Н. Логинова, А.Х. Купцов и др. // XII научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». - 2019.
86. Никульшин, П.А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатов и зауглероженных носителей / П.А. Никульшин. Автореф. дис. д.х.н. – Москва: 2015. - 53 с.
87. Виноградова, Н.Я. О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив / Н.Я. Виноградова, Л.А. Гуляева, В.А. Хавкин // Технология нефти и газа. - 2008. - №1 (54). - С. 4-10.
88. Nehlsen, J. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid / J. Nehlsen, J. Benziger, I. Kevrekidis // Ind. Eng. Chem. Res. - 2006. - №45. - P. 518-524.

89. Ismagilov, Z. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels / Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al – Shahrani, A.A. Hajji, O.R. Koseoglu // Catal. Rev.: Sci. Eng. - 2011. - V. 53. - № 3. - P. 199-255.
90. Акопян, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) / А.В. Акопян, Р.А. Фёдоров, Б.В. Андреев, А.В. Тараканова, А. В. Анисимов, Э. А. Караханов // Ж. прикл. химии. - 2018. - Т. 91. - № 4. - С. 457-471.
91. Есева, Е.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) / Е.А. Есева, А.В. Акопян, А.В. Анисимов, А.Л. Максимов // Нефтехимия. - 2020. - Т. 60. - № 5. - С. 586-599.
92. Al-Shahrani, F. Desulfurization of diesel via the H_2O_2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst / F. Al-Shahrani, T. Xiao, S.A. Llewellyn [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. - 2007. - № 73. - P. 311- 316.
93. Garcia-Gutierrez, J.L. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H_2O_2 catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al_2O_3 / J.L. Garcí'a-Gutí'erez, G.A. Fuentes, M.E. Hernandez-Teran [et al.] // Applied Catalysis A: General. - 2006. - № 305. - P. 15-20.
94. Артемьева, Ж.Н. Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового./ Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, Т.Н. Гершпигель, Е.В. Прудникова // Теоретические основы химической технологии. - 2022. - Т. 56. - № 3. - С. 358-368.
95. Гайле, А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие. Изд. 2-е, испр. и доп. / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2018. - 432 с.
96. Гайле, А.А. Зависимость селективности от структуры растворителей и разделяемых компонентов. I. О применимости уравнения Гаммета для оценки селективности ароматических растворителей / А.А. Гайле, Я.И. Лейтман // Ж. физической химии. - 1967. - Т. 41.- № 11. - С. 2886-2889.
97. Биттрих, Г.Й. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Г.Й. Биттрих, А.А. Гайле, Д. Лемпе, В.А. Проскуряков, Л.В. Семенов – Л. : Химия, 1987. - 192 с.
98. Гайле, А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. - Санкт-Петербург: Химиздат, 2019. – 896 с.

99. Гайле, А.А. *N*-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. - 704 с.
100. Гайле, А.А. Морфолин и его производные. Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, Г.Д. Залищевский. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2007. - 336 с.
101. Гайле, А.А. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2014. - 392 с.
102. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами часть 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Журнал прикладной химии. - 2019. - Т. 92 - № 5. - С. 547-559.
103. Kumar, S. Extractive Desulfurization of Gas Oils: A Perspective Review for Use in Petroleum Refineries / S. Kumar, V.C. Srivastava, S.M. Nanoti // Separation & Purification Reviews. - 2017. - V. 46. - P. 1-29.
104. Kumar, S. Removal of refractory sulfur and aromatic compounds from straight run gas oil using solvent extraction / S. Kumar, V.C. Srivastava, S.M. Nanoti, B.R. Nautiyal, Siyaram // RSC Adv. - 2014. - V. 4. - P. 38830-38838.
105. Катасонова, О.Н. Экстракционные методы выделения серы и соединений из нефти и нефтепродуктов. (обзор) / О.Н. Катасонова, Е.Ю. Савонина, Т.А. Марютина // Ж. прикл. химии. - 2021. - Т. 94. - № 4. - С. 411-439.
106. Максимов, Н.М. Селективная очистка легкого газойля каталитического крекинга *N*-метилпирролидоном с целью получения высокоплотного компонента реактивного топлива или жидкого органического носителя водорода / Н.М. Максимов, П.С. Солманов, А.В. Моисеев, Ю.В. Еремина, Е.О. Жилкина, В.В. Тимошкина, С.П. Веревкин, А.А. Пимерзин // Ж. прикл. химии. - 2021. - Т. 94. - № 4. - С. 507-515.
107. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (Обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Ж. прикл. химии. - 2019. - Т. 92. - № 4. - С. 411-435.
108. Пат. 509573 СССР, МПК C07C 7/10, C07C 15/02, C10G 21/06. Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими углеводородами [Текст] / Ластовкин Г.А. – 2049612; заявл. 30.07.1974; опубл. 30.06.1976 Бюл. № 13. - 6 с.
109. Data of selective Solvennts. ДМФА – NMC – NMP / G. Hradetzky, I. Hammerl, W. Kisan, K. Wehner, H.-J. Bittrich. – Berlin. : Dt. Verl. der Wiss., 1989. – 360 с.

110. Elsner, T. Untersuchungen zur selektiven Stofftrennung. Teil IX: Grenzaktivitätskoeffizienten und Grenzselektivitäten von Kohlenwasserstoffen in *N*-Methylpyrrolidon, Ethandiol und deren Mischungen / T. Elsner, G. Hradetzky, H.-J. Bittrich // *Chemische Technik*. – 1986. – Bd. 38. – S. 120 – 121.
111. Гончаров, А.В. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиафена в процессе крекинга высокосернистого гудрона / А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2021. – Т. 29, №6. – С. 717 – 723.
112. Колдобская, Л.Л. Физико-химические свойства и селективность *N* – метилморфолина – 3 при экстракционном разделении углеводородных смесей. / Л.Л. Колдобская, Г.Л. Поташников, А.А. Гайле, Л.В. Семёнов // *Ж. прикл. химии*, – 1992. – Т. 65. – №4. – С. 860 – 864.
113. Gaile, A. A. Separation of hydrocarbons using *N* – methylmorpholinon – 3 as a selective solvent /A.A. Gaile , L.V. Semenov, L.L. Koldobskaya // *Chem. Techn.* – 1995. – V. 47. – №5. – P. 268 – 271.
114. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» *N*- метилпирролидоном / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. - 2017. - № 40. - С. 69-76.
115. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» *N*-метилпирролидоном и экстракционной системой *N*-метилпирролидон – ундекановая фракция / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - 2018. - № 9. - С. 10-15.
116. Гайле, А.А. Экстракционная очистка легких газойлей вторичных процессов переработки нефти / А.А. Гайле, В.Н. Чистяков, Л.Л. Колдобская, В.В. Колесов // *Химия и технология топлив и масел*. - 2012. - №3. - С. 15-19.
117. Ибрагимова, М.Д. Ионные жидкости в процессах экстракции нефтяных фракций / М.Д. Ибрагимова, А.Г. Азизов, Ф.И. Самедова, Р.Б. Мамедов // *Нефтехимия*. - 2010 - № 11. - С. 26-29.
118. Ибрагимова, М.Д. Селективная очистка нефтяной фракции, выделенной из смеси Азербайджанских нефтей с использованием ионных жидкостей / М.Д. Ибрагимова, В.А. Нагиев, С.А. Сеидова [и др.] // *Нефтехимия*. - 2016 - № 10. - С. 17-20.

119. Ибрагимова, М.Д. Ионно-жидкостная экстракционная очистка дизельных фракций с различным содержанием ароматических и сернистых соединений / М.Д. Ибрагимова, С.А. Сеидова, С.Г. Алиева и др. // Вестник ВГУ. - 2019 - № 4. - С. 26-32.
120. Linhai, L., Экстрактивное выделение основных и нейтральных соединений азота из нефти и керосина глубокими эвтектическими растворителями на основе триэтиламина и ароматических кислот / L. Linhai, X. Wenjing, L. Xunzheng [и др.] // Нефтехимия. - 2021. - Т. 61 - № 5. - С. 681-691.
121. Andrew, P. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations / P. Andrew, P. Abbott, C. John [et al.] // Chemistry-A European Journal. - 2007. - V. 13 - № 22. - P. 6495-6501.
122. Zhang, Q. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang , K. Vigier, S. Royer, F. Jerome // Chem. Soc. Rev. - 2012. - № 41. - P. 7108-7146.
123. Цеханович, М.С. Производство и особенности применения сырья для получения технического углерода / М.С. Цеханович // Рос. хим. ж. - 2007.- №4. - С. 98-103.
124. Гюльмисарян, Т.Г. К вопросу совершенствования технологии производства технического углерода в условиях дефицита дистиллятного сырья / Т.Г. Гюльмисарян, Ф.С. Орлов // Технологическая платформа «Глубокая переработка углеводородных ресурсов». Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса – Москва: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. - С. 20-21.
125. Осинцев, А.А. Изучение структурно-группового углеводородного состава ароматических масел-мягчителей резины, получаемых в процессе экстракционной очистки нефтяного сырья / А.А. Осинцев, Г.К. Зиганшин, К.Г. Зиганшин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - № 10. - С. 11-14.
126. Пат. 2302447 Российская Федерация, МПК C10C 3/04, C08L 95/00. Способ получения компаундированного битума [Текст] / Питиримов В.С.: Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез». – 2006109413/04; заявл. 24.03.2006; опубл. 10.07.2007 Бюл. № 9. - 10 с.
127. Пат. 2477736 Российская Федерация, МПК C08L 95/00, C08L 9/06. Полимерно-битумное вяжущее для дорожного покрытия и способ его получения [Текст] / Котов С.В.: Патентообладатель Открытое акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть». – 2011115520/05; заявл. 27.10.2012; опубл. 20.03.2013 Бюл. №8. - 7 с.
128. Игнаткин, И.Ю. Методы повышения стойкости метчиков / И.Ю. Игнаткин, С.К. Федоров, А.В. Щедрин, А.В. Серов // Вестник НГИЭИ. - 2019. - № 11. - С. 1-10.

129. Жидкова, М.В. Исследование возможности получения анионных поверхностно-активных веществ из низкокачественного углеводородного сырья для повышения нефтеотдачи пластов / М.В. Жидкова, В.В. Коновалов, В.П. Городнов // Управление техносферой. - 2018. - Т.1. - № 1. - С. 34-43.
130. Gmehling, J. Activity Coefficient at Infinite Dilution. C17-C78 with D2O and H2O. Part 6 / J. Gmehling, J. Menke. – Frankfurt am Main, DECHEMA, 2008. – Vol. IX. - P. 2450-2741.
131. Альдерс, Л. Жидкостная экстракция / пер. Г. В. Корпусова, А. Е. Мороховца, под ред. В. И. Левина. – 2-е изд. – Москва: Изд-во ин.лит. - 1962. - 258 с.
132. Никитина, Т.С., Структурно-групповой состав дистиллята 450-500°C промышленной западносибирской нефти / Т.С. Никитина, Е.С. Бродский, Н.К. Ляпина, А.А. Берг // Нефтехимия. - 1989. - Т. 29, №2. - С. 159-164.
133. Fabries, J.-F. Experimental Measurements of Phase Equilibrium Properties for Systems containing n-Heptane, Benzene, N-Methylpyrrolidone and Monoethanolamine. Representation by the NRTL Equation / J.-F. Fabries, J.-L. Gustin, H. Renon // J. Chem. and Eng. Data. - 1977. - V. 22. - № 3. - P.303-308.
134. Malanowski, S. Liquid-liquid equilibria in binary mixtures of N-methyl- α -pyrrolidone and saturated hydrocarbons / S. Malanowski, H.-J. Bittrich, D. Lempe, K. Reinhardt, J.-U. Wüstling // Fluid Phase Equilib. - 1994. - V. 96. - P. 185-193.
135. Gmehling, J. Activity coefficients at infinite dilution. Pt. 4. C10-C36 / J. Gmehling, J. Menke, M. Schiller. – Frankfurt / Main : DECHEMA, 1994. - P. 1390-1844.
136. Deal, C.H. Selectivity and Solvency in Aromatic Recovery / C.H. Deal, E.L. Derr // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. - 1964. - V. 3. - № 4. - P. 394-399.
137. Hradetzky G., Wobst M., Vopel H., Bittrich H.-J. A comparison of the predictive capability of different group contribution methods // Fluid Phase Equilibria. - 1990. - V. 54. - P. 133-145.
138. Masalsccky, T. Utilizarea coeficientilor de activitate la dilutie infinita in studiul separarii hidrocarburilor olefinice si diolefinice / T. Masalsccky, R. Popescu // Rev. Chim. (Bucharest). - 1976. - V. 27. - P. 292.
139. 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.
140. 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.

141. 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.
142. 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.
143. Верещагин, А.В. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах *n*-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – *N,N*-диметилформамид / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, О.В. Землянский, Б. Кахино // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2017.- № 10. - С. 29-37.
144. Abramovich, Z.I., The use of gas liquid chromatography for selective solvents for liquid extraction processes / Z.I. Abramovich, M.F. Bondarenko, E.A. Kruglov, R.M. Masagutov, M.A. Pais // J. Chromatogr. - 1973. - V. 77. - № 1. - P. 37-40.
145. Бондаренко, М.Ф. Избирательность растворителей при разделении органических сульфидов и углеводородов / М.Ф. Бондаренко, З.И. Абрамович, М.А. Паис, Э.А. Круглов // ЖПХ. - 1973. - Т. 46. - № 5. - С. 1163-1165.
146. Ляпина, Н.К. Состав и строение сераорганических соединений дистиллята 410-450°C западносургутской нефти / Н.К. Ляпина, М.А. Парфенова, Т.С. Никитина и др. // Нефтехимия. - 1980. - Т. 20. - № 5. - С. 747-752.
147. Большаков, Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. — Новосибирск: Наука, 1988. - 212 с.
148. Лосикова, Б.В. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение / Под ред. Б. В. Лосикова. - Москва: Химия, 1966. - 776 с.
149. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелой фракции газойля висбрекинга смесями *N,N* – диметилформамида с *N* – метилморфолином – 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.
150. Верещагин, А.В. Экстракционное обогащение вакуумных газойлей с получением компонентов экологически чистых судовых топлив. / Автореферат дисс. на соискание учебной степени к. т. н. Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2021. - 22 с.
151. Камешков, А.В. Одноступенчатая и многоступенчатая экстракционная очистка лёгкого газойля установки замедленного коксования ПАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» *N, N*

- диметилформамидом / А.В. Камешков, А.А. Гайле, П.Ю. Башмаков, А.Э. Петрова // Изв. СПбГТИ(ТУ). - 2022. - № 60. - С. 7-10.
152. Бондаренко, М.Ф. Относительная избирательность растворителей при разделении соединений некоторых классов / М.Ф. Бондаренко, З.И. Абрамович, М.А. Паис // Ж. прикл. химии. - 1974. - Т 47. - № 8. - С. 1819-1822.
153. Пискунов, И.В. Оптимизация смешения нефтяного сырья при производственном планировании НПЗ с целью предупреждения несовместимости компонентов / И.В. Пискунов, Е.А. Чернышева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - №8. - С. 3-11.
154. 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.
155. Хайрудинов, И.Р. Опыт решения проблемы эффективной глубокой переработки гудрона на АО «ТАНЕКО» / И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, А.А. Тихонов // Мир нефтепродуктов. - 2020. - № 4. - С. 22-24.
156. Каботаева, Н.С. Ионные жидкости как экстрагенты серосодержащих соединений дизельного топлива / Н.С. Каботаева, Т.С. Скороходова // Нефтехимия. - 2020. - Т.60. - № 4. - С. 476-482.
157. Давыдов, Б.Н. Ассортимент, структура и качество нефтей, поставляемых на НПЗ России / Б.Н. Давыдов // Мир нефтепродуктов. - 2016. - № 7. - С. 4-11.
158. Камешков, А.В. Экстракционная очистка прямогонной и депарафинированной фракции атмосферного газойля установки Л-24-10/ 2000 / А.В. Камешков, А.А. Гайле, Н.В. Кузичкин, Е.А. Спецов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 10. - С. 6-11.
159. Колбин, В.А. Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива *N*-метилпирролидоном / В.А. Колбин, С.В. Дезорцев, Э.Г. Теляшев и др. // Баш. хим. ж. - 2016. - № 1. - С. 3-6.
160. 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.
161. Камешков, А.В. Комбинированная очистка тяжелых газойлей замедленного коксования / А.В. Камешков, К.В. Семикин, Д.А. Сладковский, Е.В. Сладковская, Н.В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 11. - С. 20-25.
162. 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.

163. 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.
164. Гюльмисарян, Т.Г. Сырье для производства углеродных печных саж / Т.Г. Гюльмисарян, Л.П. Гилязетдинов. – Москва: Химия, 1975.- С. 23-24.
165. 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.
166. Гайле, А.А. Фазовое равновесие жидкость – жидкость в псевдотройных системах н-ундекан – арен (или гетероатомное соединение) – смешанный растворитель *N*-метилпирролидон – этиленгликоль / А.А. Гайле, С.Д. Усанова, Н.С. Баранова // Изв. СПбГТИ(ТУ). - 2021. - № 58. - С. 22-26.
167. Павлов, С.Ю. Зависимость селективного эффекта при разделении углеводородов от концентрации экстрагентов / С.Ю. Павлов, И.Н. Мишенева, В.А. Горшков, Б.А. Сараев // Промышленность синтетического каучука. - 1979. - № 10. - С. 2-4.
168. Зарецкий, М.И. Сопоставление селективности экстрагентов при противоточной экстракции двумя растворителями // Кокс и химия. - 1995. - №5. - С. 23-27.
169. 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.
170. Gmehling, J. Activity coefficients at infinite dilution C1 – C16 / J. Gmehling, J. Menke // Chemistry Data Series. - V. IX, Part 5. DECHEMA Gesellschaft fiir Chemische Technik und Biotechnologie. V. - Frankfurt am Main, 2007. - P. 2225.
171. Паис, М.А. Коэффициенты активности сернистых соединений в различных экстрагентах / М.А. Паис, М.Ф. Бондаренко, З.И. Абрамович, Э.А. Круглов // Нефтехимия. - 1975. - Т. 15. - № 4. - С. 626-629.
172. Schult, C. J. Infinite-dilution activity coefficients for several solutes in hexadecane and in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP): experimental measurements and unifac predictions / C. J. Schult, B. J. Neely, R. L. Robinson, K. A. M. Gasem, B. A. Todd // Fluid Phase Equilib. - 2001. - V. 179. - P. 117-129.
173. Masalscky, T. Utilizarea coeficientilor de activitate la dilutie infinita, in studiul separarii hidrocarburilor olefinice si diolefinice / T. Masalscky, R. Popescu // Rev. Chim. (RSP). - 1976. - V. 27. - № 4. - P. 292-295.

174. 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.
175. Ерженков, А.С. Влияние неполярного растворителя на результаты экстракции ароматических углеводородов из смесей с насыщенными углеводородами / А.С. Ерженков, А.А. Гайле, В.Е. Сомов, Л.В. Семенов // Экстракционная деароматизация нефтяных фракций : Сб. трудов ООО «КИНЕФ» / Под ред. А. А. Гайле и В. Е. Сомова. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. - С. 94-102.
176. Krummen, M. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in *N*-methyl-2-pyrrolidone and *N*-formylmorpholine and their mixtures with water using the dilutor technique / M. Krummen, J. Gmehling // Fluid Phase Equilib. - 2004. - V. 215. - № 2. - P. 283-294.
177. Гюльмисарян, Т.Г. Технический углерод: применение и воздействие на экосистему : очерки / Т.Г. Гюльмисарян, И.П. Левенберг - Москва: Каучук и резина, 2022. - 626 с.
178. Борозняк, И.Г. Производство технического углерода. Процессы подготовки и термического разложения сырья. / И.Г. Борозняк - Москва: Химия, 1981. - 228 с.
179. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства / Т.В. Литвинова - Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. - 89 с.
180. Гайле, А.А. Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямогонных 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.
181. 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) 22-24 апреля 2024 г. - Санкт-Петербург: 2024 - С. 139.
182. 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.
183. 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.
184. Muller, E. Organ der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und kohlechemie / E. Muller, G. Hohfeld // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrchem. ver. Brennst.-Chem. - 1971. - Bd. 24. - № 9. - S. 573-578.
185. Верещагин, А.В. Фатун Д.А. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан-арен (или гетероциклическое соединение) – N-метилпирролидон / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Д.А. Фатун // Нефтепереработки и нефтехимия. - 2017. - № 11. - С. 17-21.
186. Гайле, А.А. Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья / А.А. Гайле, Л.В. Семенов // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna – Merseburg. - 1990. - V. 32. - № 4. - S. 517-518.
187. Веденеев, В.И. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону : Справочник./ В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Франкевич В.И. - Москва : Изд-во АН СССР, 1962. - 216 с.
188. Куликов, Л.А. Гидрооблагораживание средних фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизованных в порах ароматических каркасов / Л.А. Куликов, М.П. Бороноев, Ю.С. Кардашева, а М.В. Теренин// Нефтехимия. - 2020. - Т.60. - № 3. - С. 338-340.
189. Johns, I.B. Thermal stability of some organic compounds / I.B. Johns, E.A. Mc Elhill, J.O. Smith // J. Chem. Eng. Data. - 1962. - V.7. - № 2. - P. 277-281.
190. Камешков, А.В. Образование азеотропных смесей диметилформаида с углеводородами / А.В. Камешков, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, А.Р. Воробьева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2021. - № 1. - С. 9-12.
191. Камешков, А.В. Образование азеотропных смесей N-метилпирролидона с углеводородами / А.В. Камешков, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, С.Д. Усанова // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2021. - № 56. - С. 12-16.
192. Судовое топливо // ООО «Моснефтебизнес», генеральный поставщик московского региона: сайт. – URL: <https://toplivo777.ru/sudovoe-toplivo> (дата обращения: 31.05.2024).