

Литература

1. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Фатун Д.А. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N-метилпирролидон // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 11. – С. 17–21.

2. Колбин В.А., Дезорцев С.В., Теляшев Э.Г. и др. Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // Баш. Хим. ж. – 2016. – № 1. – С. 3–6.

УДК 66.061

Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р.

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет))

Камешков А.В.

(ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»)

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОЙЛЯ ВИСБРЕКИНГА N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

На ряде нефтеперерабатывающих заводов газойль установок висбрекинга используется в качестве компонента сырья для производства дизельного топлива гидроочисткой. Однако газойль висбрекинга содержит в значительном количестве непредельные углеводороды, склонные к окислительным и полимеризационным процессам, приводящим к образованию смолистых продуктов и осадков. Газойли установок висбрекинга характеризуются также повышенным содержанием азоторганических соединений, особенно гомологов пиррола, образующихся при терморекинге порфириновых оснований, содержащихся в гудроне. Азоторганические соединения являются сильными промоторами смоло- и осадкообразования, каталитическими ядами катализаторов процесса гидроочистки, и требуют, наряду с непредельными углеводородами, повышенного расхода водорода по сравнению с гидроочисткой прямогонных дизельных фракций.

В то же время азотсодержащие соединения ароматического характера легче всего экстрагируются из смесей с насыщенными углеводородами селективными растворителями, в том числе N,N – диметилформамидом (ДМФА) [1].

Цель данной работы – установление степени извлечения азот- и сераорганических соединений, полициклоаренов при одноступенчатой

и четырехступенчатой экстракции с различным соотношением ДМФА к газойлю висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Газойль висбрекинга – фракция 191-332°C, $t_{50} = 264^\circ\text{C}$, бромное число 31 г $\text{Br}^2/100$ г, содержание моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов 23.8, 9.5 и 0.5 %мас. соответственно, цетановый индекс, рассчитанный по ГОСТ 27768, составляет 37.2. Остальные показатели использованного в работе сырья приведены в таблице 1, как и результаты одноступенчатой экстракционной очистки.

Таблица 1 – Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракцией газойля висбрекинга при 50°C при различных массовых отношениях ДМФА:сырье (S/F)

S/F	Выход рафината % мас.	Содержание			Степень извлечения, % мас.			n_D^{20}	ρ^{20}_{20} , г/см ³
		серы, % мас.	азота, мг/кг.	ПАУ, % мас.	серы	азота	ПАУ		
Сырьё	–	1.896	380	10.0	–	–	–	1.4815	0.8566
0.4:1	86.4	1.57	308	4.8	28.5	30.0	58.5	1.4770	0.8489
0.5:1	82.4	1.50	288	4.7	34.8	37.5	61.3	1.4710	0.8470
0.75:1	79.04	1.32	239	3.9	45.0	50.3	69.2	1.4675	0.8415
1.0:1	78.4	1.30	230	3.7	46.3	52.5	71.0	1.4660	0.8390
0.7:1									
гептан/F	89.0	1.30	192	6.3	39.0	55.0	44.0	1.4670	0.8247
0.3:1									

Наибольшая степень извлечения при одноступенчатой экстракции достигается для полиароматических углеводородов (ПАУ) – суммы ди- и триароматических углеводородов. Это можно объяснить невысоким концом кипения сырья, при котором ди- и триароматические углеводороды содержат короткие алкильные заместители и хорошо экстрагируются ДМФА. Гомологи пиррола, содержащиеся в газойле висбрекинга, содержат алкильные заместители с большим числом углеводородных атомов, что снижает их коэффициенты распределения при экстракции, а меньшая степень извлечения сернистых соединений обусловлена наличием не только тиофеновой серы, но и насыщенных сераорганических компонентов, которые труднее экстрагируются апротонными растворителями.

Использование экстракционной системы ДМФА – гептан при массовом отношении гептан : сырье 0.3 : 1 приводит к повышению выхода рафината, однако степень извлечения ПАУ, хорошо растворимых не только в ДМФА, но и в неполярных растворителях снижается.

Результаты четырехступенчатой противоточной экстракционной очистки газойля висбрекинга с использованием ДМФА, проведенной в системе термостатированных делительных воронок по классической схеме [2], представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных четырехступенчатой противоточной экстракцией газойля висбрекинга при 40°C при различных массовых отношениях ДМФА : сырьё

Показатель	0.4:1	0.5:1	0.75:1
Выход рафината, %мас.	75.6	73.1	60.9
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4650	1.4640	1.4625
Плотность при 20°C, г·см ⁻³	0.8314	0.8287	0.8222
Содержание серы, % мас.	1.31	1.06	0.731
Содержание азота, мг/кг	90	87	65
Содержание моноароматических углеводородов, % мас.	19.1	19.0	15.5
Содержание ПАУ, % мас.	4.4	3.7	2.0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	27.8	27.5	27.3
Степень извлечения, % мас.:			
сернистых соединений	47.8	59.1	76.5
азотистых соединений	82.1	83.3	89.6
моноароматических углеводородов	39.3	41.7	60.3
ПАУ	66.7	73.0	87.8
непредельных углеводородов	32.2	35.2	46.4
Цетановый индекс	51.5	52.4	54.8

Четырехступенчатая противоточная экстракционная очистка газойля висбрекинга при невысоких массовых соотношениях N,N – диметилформамида и сырья (0.4-0.5):1 обеспечивает степень извлечения азотистых компонентов, полиароматических углеводородов и сернистых соединений на уровне 82–83, 67–73 и 48–59 % мас. соответственно при выходе рафината 73–76 % мас. Цетановый индекс повышается на 14–15 пунктов по сравнению с сырьем.

Литература

1. Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Землянский О. В., Бедда Кахино. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N,N-диметилформамид // Нефтепереработка и нефтехимия . – 2017. – № 10. – С. 29–37.
2. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: ИЛ, 1969. С. 285.