

## **НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ ИЗ КАТАЛИЗАТОВ РИФОРМИНГА И ПИРОКОНДЕНСАТОВ**

В Санкт-Петербургском государственном технологическом институте в течение более 50 лет проводятся исследования, направленные на повышение эффективности выделения бензола, толуола, ксилолов из катализаторов риформинга и пироконденсатов методами экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, а также с использованием комбинированных процессов [1].

В результате предложен ряд направлений повышения эффективности выделения бензола и его гомологов с применением селективных растворителей:

1. Использование индивидуальных растворителей, превосходящих по сочетанию групповой селективности и растворяющей способности наиболее эффективные экстрагенты и растворители для экстрактивной ректификации, применяющиеся в промышленности, – сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфолин.

В СПбГТИ(ТУ) с помощью метода газожидкостной хроматографии определены предельные коэффициенты активности углеводородов различных классов в более чем 500 полярных растворителях и рассчитана их селективность по отношению к ароматическим и непредельным углеводородам [2]. Установлена возможность оценки селективности растворителей с использованием корреляционных уравнений, аналогичных уравнениям Гаммета-Тафта, применяющимся для прогнозирования реакционной способности органических соединений. Позднее, когда стали более совершенными квантово-химические методы расчета распределения зарядов атомов в молекулах, нами была установлена более универсальная корреляция групповой селективности растворителей различных классов на примере модельной разделяемой системы гексан-бензол с критерием силового поля молекул растворителей – суммой всех положительных зарядов атомов, отнесенной к молярному объему ( $\sum q_i^+/V_s$ ). Чем выше значение этого критерия, тем более стабильны  $\pi$ -комплексы аренов (или непредельных углеводородов) с полярным растворителем и тем больше его селективность.

С учетом установленных корреляций были предложены высокоэффективные экстрагенты аренов – N-метилморфолин-3, N-ацетил-оксазолидин, N-метилоксазолидин-2, тиетан-1-оксид, тиофан-1-оксид, 2-метилтиетан-1,1-диоксид, а также растворители с высокой растворяющей способностью для процессов экстрактивной ректификации – тетрагидрофурфурилоксипропионитрил, пентафторбензонитрил, пентафторнитробензол и другие. Пентафторнитробензол образует даже с бензолом настолько стабильный  $\pi$ -комплекс ярко-красного цвета, что он существует в твердом состоянии при комнатной температуре. К сожалению, отсутствует промышленное производство предложенных селективных растворителей, хотя некоторые из них, например, N-метилморфолин-3 и N-ацетил-оксазолидин могут быть получены сравнительно несложно из доступного сырья.

2. Использование смесей селективных близкикипящих растворителей, образующих азеотропы с минимальной температурой кипения и с эндотермическим эффектом смешения, т.е. слабоассоциированных смесей. Ранее для повышения растворяющей способности ди- и триэтиленгликолей предлагалось использовать их смеси с N-метилпирролидоном, диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом. Однако, все эти добавляемые растворители образуют стабильные водородные связи с гликолями, т.е. получаются ассоциированные смеси экстрагентов, что приводит к неаддитивному изменению их растворяющей способности, в меньшей степени, чем по расчету, а также к снижению селективности.

Нами предложена в качестве экстрагента аренов смесь триэтиленгликоля с сульфоланом, проявляющая как повышенную селективность, так и растворяющую способность к аренам по сравнению с триэтиленгликолем. Смешение этих растворителей сопровождается эндотермическим эффектом, что свидетельствует об отсутствии сильной ассоциации их молекул. Кроме того, вследствие близких температур кипения растворителей образуется азеотропная смесь с минимальной температурой кипения, что облегчает регенерацию смешанного экстрагента. Смесь ТЭГ- сульфолан применяется с 2000 г. на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Соотношение смешанного экстрагента к риформату фракции 62-105°C удалось снизить с 8 : 1 для ТЭГ до 5 : 1 мас. при содержании сульфолана 30% мас.

Снижение расхода циркулирующего экстрагента позволило решить экологическую проблему снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до требуемого уровня – менее 1%. Из катализата риформинга широкой бензиновой фракции стали выделять бензолную фракцию ректификацией и направлять её в качестве

дополнительного вида сырья в блок экстракции установки ЛГ-35-8/300Б. Содержание бензола в автомобильных бензинах снизилось до 0,5% мас. и дополнительно выделяется около 20 тыс. т /год бензола.

В первые месяцы эксплуатации установки были выявлены повышенные потери сульфолана, обусловленные тем, что его примеси попадают в экстракт и труднее отмываются водой, чем примеси ТЭГ. В результате переобвязки блока водной экстракции, когда стали промывать не весь экстракт, а кубовый остаток толуольной колонны, доля которого составляет 2–3 % от экстракта, потери сульфолана нормализовались.

3. Модификация состава селективного растворителя «Тектив – 100», применяющегося на установке экстрактивной ректификации для выделения бензола американской фирмы GTC; такие установки эксплуатируются в г. Кириши, а ещё ранее в г. Мозыре. При пуске установки возникли проблемы, связанные с неоптимальным составом «Тектива – 100»: из-за недостаточно высокой растворяющей способности растворителя на тарелках колонны экстрактивной ректификации возможно расслаивание жидкости, что снижает эффективность процесса. Нами получен патент на использование смеси «Тектива – 100» с N-метилпирролидоном (N-МП), проявляющей синергетический эффект. Так, коэффициенты относительной летучести системы гептан – бензол при массовом соотношении растворителей к сырью 2 : 1 в присутствии «Тектива – 100» равны 1.35, N-МП 1.69, а в смеси «Тектива – 100» с 70 % N-МП – 2.34. Можно вообще отказаться от дорогостоящего «Тектива – 100», а использовать смеси сульфолана с N-МП, также проявляющие синергетический эффект [4].

4. Использование вместо неселективного процесса простой ректификации метода азеотропной ректификации для удаления примесей насыщенных углеводородов из ароматического экстракта. В качестве азеотропобразующего агента целесообразно применять высокооктановые добавки к бензину – фэтерол, этанол, трет-бутанол, не требующие регенерации.

Аналогично выделение ксилолов из узкокипящей фракции риформата можно более эффективно проводить не простой ректификацией (единственная установка в мире в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»), а из более ширококипящей фракции азеотропной ректификацией с 2-бутанолом – высокооктановым растворителем без его регенерации.

5. Комбинирование взаимно-дополняющих друг друга процессов экстрактивной ректификации и экстракции для выделения аренов С6 – С8 из катализаторов риформинга. На первой стадии – экстрактивной ректификации практически полностью выделяются толуол, этилбензол и ксилолы, а значительная часть бензола затем наиболее легко

экстрагируется из дистиллята. В качестве селективных растворителей предложено использовать смеси сульфолана с N-МП с преобладанием последнего на первой стадии (70% мас.), а на стадии экстракции – с преобладанием сульфолана (90% мас.). Регенерация растворителей может проводиться из объединенного потока кубового остатка колонны экстрактивной ректификации и экстрактивной фазы. В результате комбинирования процессов можно существенно снизить суммарное соотношение растворителей к сырью.

6. Выделение аренов из риформата широкой бензиновой фракции экстракцией сульфоланом при невысоком соотношении его к сырью (около 1.6 : 1 мас.) позволяет при небольших энергозатратах снизить содержание бензола до одного 1% мас., а суммы аренов в рафинате до 30% мас. в соответствии с требованиями к бензину и выделить бензол, толуол и арены C8 со степенью извлечения 95, 77 и 69 % соответственно.

#### Литература

1. Гайле А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2019. – 896 с.

2. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: Справочник/ Под ред. А.А. Гайле. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та, 2002. – 128 с.

3. Гайле, А.А. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов. – СПб.: Химиздат, 2014. – 392 с.

4. Гайле, А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2018. – 432 с.

УДК 665.775.4

**Грушова Е.И., Станько М.В.,  
Горошко М.А., Блинецов Г.Д.**

(Белорусский государственный технологический университет)

### **РАЦИОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОКИСЛЯЕМОГО НЕФТЯНОГО ГУДРОНА**

К числу наиболее перспективных способов регулирования эксплуатационных характеристик дорожных битумных вяжущих относится модифицирование нефтяного окисленного битума специальными