

**Гайле А.А. Клементьев В.Н.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

**Верещагин А.В.**

ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

## **ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУДОВЫХ ТОПЛИВ И АРОМАТИЧЕСКИХ МАСЕЛ-МЯГЧИТЕЛЕЙ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ**

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнений атмосферы с судов», принятыми Международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах должно быть снижено до 0,5 % мас. к началу 2020 г., а в зонах особого контроля, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, с 2015 г. не должно превышать 0,1 % мас. Тем не менее, экологические требования к судовым топливам менее жесткие, чем к дизельным топливам, и их достижение реально с использованием экстракционных методов [1,2].

Вакуумные газойли и мазут, которые служат сырьём для получения судовых топлив, характеризуются повышенным по сравнению с дизельными фракциями содержанием гомологов бензотиофена и дибензотиофена, а также азотсодержащих соединений, трудно поддающихся гидрогенолизу при гидрогенизационных процессах. В то же время эти гетероциклические соединения ароматического характера и полициклоарены наиболее легко экстрагируются селективными растворителями – диметилформамидом (ДМФА), N-метилпирролидоном (N-МП), ацетонитрилом. В таблице 1 приведены результаты одноступенчатой экстракции 18 компонентов, присутствующих в нефтях, из модельных смесей с н-ундеканом при содержании последнего в сырье 90 % мас. с использованием ДМФА при его массовом отношении к сырью 1:1. Близкие результаты получены нами при экстракции тех же соединений N-МП, несколько менее эффективен ацетонитрил [2]. Более эффективны по сравнению с селективными органическими растворителями некоторые ионные жидкости, однако их применение проблематично из-за сложности получения и очистки, а также высокой вязкости [1].

Как следует из результатов таблицы 2, даже при одноступенчатой экстракционной очистке лёгкого вакуумного газойля N-МП достигается выполнение перспективных экологических требований к судовым топливам для открытого моря.

При этом снижается также содержание аренов, в особенности бициклических (в 4.4 раза), практически полностью удаляются полициклоарены,

сгорание которых приводит к выбросу сажи, на порядок снижается содержание азота, повышается цетановый индекс.

**Таблица 1 – Результаты одноступенчатой экстракции в системах н-ундекан (1)-экстрагируемый компонент (2)-ДМФА (3) при 20 °С**

Компонент (2)	Коэф. распределения $K_2$	Коэф. разделения $\beta$	Степень извлечения, % мас.	Выход рафината, % мас.
н-Додецилбензол	0.118	2.73	10.6	95.2
1,4-Диизопропилбензол	0.374	8.11	28.1	93.2
Дурол	1.50	30.2	63.3	88.8
Дифенил	2.51	44.3	75.1	87.2
1 -Метилнафталин	2.95	53.8	78.1	86.6
Нафталин	3.34	78.4	78.4	87.4
Бензотиофен	3.72	62.6	82.1	87.0
Флуорен	4.36	95.6	84.1	87.0
Аценафтен	4.40	105	84.1	87.0
Антрацен	4.82	92.0	85.6	86.6
Фенантрен	5.08	101	86.2	86.8
Флуорантен	5.27	86.1	86.8	87.2
Пирен	5.21	86.2	86.9	89.0
Дибензофуран	8.82	201	91.5	89.0
Дифениламин	9.71	216	92.3	86.8
Дибензотиофен	11.2	252	93.2	86.8
Индол	23.0	591	96.6	86.6
Карбазол	63.8	1729	98.8	86.4

Труднее подвергается экстракционной очистке тяжёлый вакуумный газойль ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», что объясняется значительным содержанием в перерабатываемой на заводе смеси западносибирских нефтей насыщенных сераорганических соединений, которые экстрагируются хуже, чем бензолы тиофена. Однако при экстракционной очистке того же образца ТВГ экстракционной системой N-МП – рафинат установки бензольного риформинга при массовом соотношении к сырью 3.28 и 0.86:1 соответственно на роторно-дисковом экстракторе эффективностью около 4 теоретических ступеней содержание серы в рафинате снизилось до 0.57 % мас. Смешением рафинатов экстракционной очистки ЛВГ и ТВГ можно получать судовое топливо с содержанием серы 0.5 % мас.

Другая важная экологическая проблема – получение безопасных ароматических масел-мягчителей для шинной промышленности, которые в соответствии с современными требованиями должны содержать не более 3 % мас. полициклоаренов, в том числе менее 1 мг/кг наиболее

канцерогенного бензо(а)пирена и не более 10 мг/кг суммы 8 канцерогенных углеводородов. В таблице 3 представлены результаты четырехступенчатой противоточной экстракции сырья – смеси ТВГ с экстрактом деасфальтизата гудрона (1:1) – диметилсульфоксидом (ДМСО) и экстрагентом на основе N-МП при одинаковых условиях: массовое соотношение к сырью 1:1 и температуре 40 °С.

**Таблица 2 – Результаты одноступенчатой экстракционной очистки лёгкого вакуумного газойля (ЛВГ) и тяжёлого вакуумного газойля (ТВГ) N-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 3:1 и температуре 40 °С**

Наименование показателя	ЛВГ	Рафинат ЛВГ	ТВГ	Рафинат ТВГ
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	888.9	855	913.4	876
Содержание серы, % мас.	1.65	0.43	1.72	1.01
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	14.89 (40 °С)	12.31 (40 °С)	37.5 (50 °С)	22.9 (50 °С)
Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4915	1.4735	1.5000	1.4761 (40 °С)
Содержание аренов, % мас.	44.5	21.4	51.5	32.3
Цетановый индекс	47	57.1	37	52.1
Выход рафината, % мас.	100	53.4	100	49.5

**Таблица 3 – Характеристика сырья и рафинатов четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом и экстрагентом на основе N-метилпирролидона**

Наименование показателя	Сырьё	Экстрагент	
		ДМСО	На основе N-МП
Содержание экстракта полициклоаренов, % мас.	7.5	4.1	1.5
Содержание суммы 8 канцерогенных углеводородов, мг/кг в том числе:	37.9	3.6	0.7
Бензо(а)пирен	3.0	0.2	<0.1
Бензо(е)пирен	14.8	1.2	0.2
Бензо(а)антрацен	2.8	0.2	<0.1
Хризен	8.7	0.7	0.2
Бензо(б)флуорантен	5.5	0.4	0.1
Бензо(і) флуорантен			
Бензо(к) флуорантен	0.7	0.1	<0.1
Дибензо(а,н)антрацен	2.4	0.8	0.2
Выход рафината, % мас	100	88.8	75.6

Для снижения вязкости системы в обоих опытах добавляли лёгкую бензиновую фракцию в массовом соотношении 0.4:1. Как следует из

приведенных данных, предложенный экстрагент значительно эффективнее, чем ДМСО; с его использованием обеспечивается выполнение требования по содержанию в рафинате полициклоаренов по методу IP 346 при значительно меньшей концентрации канцерогенов. Кроме того, недостаток применяющегося в промышленности ДМСО – низкая термическая стабильность (температура начала разложения 140 °С), что осложняет его регенерацию.

### Литература

1. 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. прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №4. – С. 411–435.

2. 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 // Ж. прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №5. – С. 547–559.

УДК 665.5.003

**Жагфаров Ф.Г., Голубева И.А.**  
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

### **МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ГАЗОПЕРЕРАБОТКЕ**

В настоящее время природный газ является наиболее динамично развивающимся энергоресурсом и занимает все большую долю в мировом энергобалансе. Огромные ресурсы природного газа позволяют также рассматривать его в качестве одного из основных источников химического сырья.

По объему запасов, экономичности добычи и использования, экологичности природный газ является наиболее перспективным источником энергии в XXI веке. Однако локализация месторождений газа часто не совпадает с ведущими рынками его потребления, что вызывает необходимость использования различных видов транспортировки газа. В последнее время стремительно развивается индустрия сжиженных природных газов (СПГ), что позволяет доставлять газ в районы, удаленные от магистральных трубопроводов.