

3. Молодых Э.И., Булгаков В.И., Васильева Н.Н. К кинетике выделения сажи при пиролизе метана. Научные и образовательные проблемы гражданской защиты, 2012'1.

4. Kassel L.S. //J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3949

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 ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

Газойли вторичных процессов нефтепереработки, в том числе полученные на установках замедленного коксования, характеризуются пониженным качеством по сравнению с прямогонными фракциями: высоким содержанием полициклоаренов, азотсодержащих соединений, смол, непредельных углеводородов, осложняющих процессы гидроочистки. Азотсодержащие компоненты промотируют полимеризацию непредельных углеводородов, смоло- и осадкообразование, дезактивируют кислотные центры катализаторов, смолы и полициклоарены вызывают ускоренное закоксовывание катализаторов.

Однако эти нежелательные компоненты, труднее всего подвергающиеся гидрогенолизу, наиболее легко экстрагируются селективными растворителями, например N-метилпирролидоном [1]. Цель данного исследования – оценка эффективности экстракционного облагораживания тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ», характеристика которого приведена в таблице 1, N-метилпирролидоном при невысоких массовых отношениях к сырью 0.3:1 и 0.5:1, а также экстракционной системой N-метилпирролидон – гептан.

Опыты одноступенчатой экстракции проводили при 40°С в термостатированной делительной воронке, N-метилпирролидон реагировали из рафинатной фазы водой в три ступени в перекрестном токе при объемном отношении воды 2:1. Гептан из равновесных фаз, а также N-метилпирролидон из экстрактной фазы удаляли перегонкой.

Характеристика полученных рафинатов приведена в таблице 2, а экстрактов в таблице 3.

Экстрагируемые компоненты располагаются в следующий ряд по степени извлечения: азотистые соединения > три+ароматические углеводороды > диароматические углеводороды > сернистые соединения > моноароматические углеводороды.

Наибольшая эффективность удаления азотистых соединений объясняется тем, что они представлены гетероциклическими компонентами ароматического характера, образующими стабильные π -комплексы с молекулами N-метилпирролидона, а гомологи пиррола, индола и карбазола – еще и межмолекулярные водородные связи с растворителем.

Таблица 1 – Характеристика тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ»

Наименование показателя	Метод испытания	Значение показателей
Фракционный состав, °С	ASTM D7345	
н.к.		267.5
5%		311.3
10%		327.9
20%		347.5
30%		358.0
40%		365.7
50%		376.0
60%		386.0
70%		395.9
80%		406.4
90%		418.1
95%		418.2
к.к (97,4%)		418.4
Бромное число, г Br ₂ / 100 г	ГОСТ 8997	19.1
Содержание серы, % мас.	ГОСТ Р51947	0.926
Содержание азота, мг/кг	ASTM D5762	3420
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	ГОСТ EN 12916	46.7
В том числе: моноароматические		10.0
диароматические		24.2
три ⁺ -ароматические		12.5
Цетановый индекс	ГОСТ 27768-88	33.7
Плотность при 25°С, кг·м ⁻³	ASTM D4052 – 18a	915.6
Показатель преломления, n_D^{20}	–	1.5565

Гомологи бензотиофена и дибензотиофена также образуют более стабильные π -комплексы, чем соответствующие арены, из-за сопряжения неподеленных электронов атомов серы с двойными связями

тиофенового цикла. Однако меньшая суммарная степень извлечения сернистых соединений, чем ди- и полиароматических углеводородов объясняется тем, что сера входит в состав насыщенных сераорганических компонентов, которые сравнительно плохо экстрагируются аprotонными растворителями типа N-метилпирролидона.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования при 40°C селективными растворителями на основе N-метилпирролидона

Показатель	Номера опытов			
	1	2	3	4
Состав экстрагента или экстракционной системы	N-метилпирролидон	N-метилпирролидон	N-метилпирролидон – вода 98/2	N-метилпирролидон – гептан
Массовое отношение:			мас%	
– экстрагент/сырье	0.3:1	0.5:1	0.5:1	0.5:1
– гептан/сырье	–	–	–	0.2:1
Выход рафината, % мас.	58.9	46.9	–	55.8
Показатель преломления, n_D^{20}	1.5320	1.5190	52.7	1.5255
Плотность при 25°C, кг·м ⁻³	911.0	904.3	1.5165	897.9
Содержание серы, мас %	0.764	0.642	892.1	0.739
Содержание азота, ppm	1794	1484	0.642	1784
Содержание ароматических углеводородов, мас %	37.4	32.6	1084	35.9
В том числе: моноароматические	10.8	10.5		10.6
диароматические	19.0	15.5	11.2	18.0
три ⁺ -ароматические	7.6	6.6	15.1	7.3
Бромное число, г Br ₂ / 100 г	18.8	15.1	5.4	17.1
Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹			15.9	
при 25°C	39.1	39.1		33.0
при 40°C	16.5	15.2	38.8	14.2
Цетановый индекс	41.3	42.8	15.1	44.2
Степень извлечения, % мас.:			45.7	
сернистых соединений	51.4	67.5		55.5
азотистых соединений	69.1	79.7	63.5	70.9
моноароматических углеводородов	36.4	50.8	83.3	40.9
диароматических углеводородов	53.8	70.0	41.0	58.5
три ⁺ ароматических углеводородов	64.2	75.2	67.1	67.4
непредельных углеводородов	42.0	63.0	77.2	50.0
			56.1	

Использование экстракционной системы, включающей гептан, приводит к повышению выхода рафината, но к ухудшению его качества. Для устранения этого недостатка необходимо повышать соотношение N-метилпирролидона к сырью, что нежелательно.

Более эффективно добавление 2% мас. воды к N-метилпирролидону, приводящее не только к повышению выхода рафината, но и к улучше-

нию его качества. Последнее можно объяснить снижением содержания обводненного N-метилпирролидона в рафинатной фазе, что приводит к снижению концентрации в ней компонентов ароматического характера. Важно отметить, что в том же опыте получен рафинат с наиболее высоким цетановым индексом – на 12 пунктов выше по сравнению с сырьем.

Многоступенчатой противоточной экстракцией возможно получение судового топлива, удовлетворяющего современным требованиям по содержанию серы – не более 0.5 % мас. Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования более эффективна, чем близкипящих прямогонных фракций. Так, степень обессеривания тяжелой дизельной фракции 55.6 % мас. одноступенчатой экстракцией N-метилпирролидоном достигается при объемном соотношении к сырью 2.5:1 (около 3:1 массовом) [2], а та же степень извлечения серы при облагораживании тяжелого газойля замедленного коксования (опыт №3) – при соотношении экстрагента в 6 раз меньшем.

Высокая эффективность экстракционной очистки газойлей, полученных при термических процессах, обусловлена деструкцией алкильных заместителей в молекулах полициклоаренов и гетероциклических компонентов ароматического характера, что приводит к значительному повышению селективности полярных растворителей при экстракции.

Полученные экстракты с высоким содержанием ароматических компонентов, плотностью, индексом корреляции выше 100 могут использоваться для получения технического углерода, масел-мягчителей для шинной промышленности, технических моющих средств.

Таблица 3 – Характеристика экстрактов, полученных одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования

Наименование показателя	Номера опытов			
	1	2	3	4
Выход экстракта, % мас.	41.1	53.1	47.3	44.2
Плотность при 25°C, 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 ароматических углеводородов, % мас.	59.9	59.2	63.4	60.3
В том числе:				
моноароматические	8.8	9.6	8.7	9.2
диароматические	31.6	31.9	34.3	32.1
три+-ароматические	19.5	17.7	20.4	19.0
Индекс корреляции	99.7	91.5	103.4	103.8

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 термокрекинге 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