

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Брешев А.И. Конструктивная газохимия: тренды и горизонты развития в российских реалиях // Энергетическая политика. – 2021. – № 6(160). – С. 50-67. – DOI 10.46920/2409-5516_2021_6160_50

2. The Future of Hydrogen. Assumption annex / International Energy Agency. – 2020. – 14 с. – URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/29b027e5-fefc-47df-aed0-456b1bb38844/IEA-The-Future-of-Hydrogen-Assumptions-Annex_CORR.pdf (дата обращения: 12.07.2022)

УДК 665.52.061.5

Гайле А.А., Ахмад М.

(Санкт-Петербургский государственный технический университет)

Камешков А.В.

(ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЯЖЕЛОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнений атмосферы с судов», принятыми международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах снижено с 2020 г. с 3,5 % мас. до 0,5 % мас. 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.

Сырьем для производства судовых топлив могут служить прямогонные вакуумные газойли и газойли вторичных термических и термокаталитических 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 дибензотиофена, 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 [1]. 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 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.

Таблица 1 – Степень извлечения сернистых соединений (α) при одноступенчатой экстракции газойлей N-метилпирролидоном

Массовое отношение N-МП : ТГЗК	α [2]	Массовое отношение N-МП : ТВГ	α [3]
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

Энергия разрыва связи С – S значительно ниже энергии связей атомов серы или азота с ароматическими атомами углерода (таблица 2).

Таблица 2 – Энергии разрыва связей, кДж/моль

Связь	Соединения	E
C – C	Алканы	326 – 372
C – C	Циклоалканы	385
$C_{ar} - C_{ar}$	Арены	610
β – связь C – C	Алкиларены $Ar - CH_2 - R$	240 – 263
C – S	Диалкилсульфиды, тиацикланы	213 – 264
$C_{ar} - C$	$C_6H_5 - CH_3$	384
C – N	Алифатические амины	305
C = N	Ароматические гетероциклы	615

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 – голаядерные или с метильными группами, которые особенно легко экстрагируются селективными растворителями. Так, температура разложения дибензотиофена 545 °С выше температуры процесса замедленного коксования [4].

Степень извлечения бензологов тиофена выше, чем соответствующих аренов с тем же числом ароматических циклов, по следующим причинам:

– большей стабильности π -комплексов с N-метилпирролидоном из-за сопряжения неподеленных пар электронов атома серы с двойными связями тиофенового цикла;

– проявлением дополнительного ориентационного взаимодействия гомологов и бензологов тиофена, имеющих дипольные моменты, с N-метилпирролидоном, дипольный момент которого равен 4,09 дебая;

– меньшими молярными и ван-дер-ваальсовыми объемами молекул, что приводит к меньшим затратам энергии на образование полости в структуре растворителя.

Еще выше степень извлечения азотистых соединений вследствие образования водородных связей производных пиррола, индола, карбазола с молекулами N-метилпирролидона.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С., Теренина М.В. Гидрооблагораживание средних фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизованных в порах ароматических каркасов // Нефтехимия. – 2020. – Т.60. – № 3. – С. 338–340.

2. Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном // Ж. прикл. химии. – 2021. – Т. 94. – № 12. – С. 1383–1389.

3. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А. Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N-метилпирролидоном и экстракционной системой N-метилпирролидон – ундекановая фракция // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – № 9. – С. 10–15.

4. Johns I.B., Mc Elhill E.A., Smith J.O. Thermal stability of some organic compounds // J. Chem. Eng. Data. – 1962. – V.7. – № 2. – P. 277–281.