

Гайле А.А., Карнаух В.С.

(Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

Камешков А.В.

(ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»)

**ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТОГО СУДОВОГО ТОПЛИВА
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ СМЕСИ ГЗОЙЛЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ВИСБРЕКИНГА
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ**

Газойли вторичных процессов переработки нефтяных остатков – висбрекинга, замедленного коксования и каталитического крекинга – характеризуются повышенным содержанием по сравнению с прягонными фракциями полиароматических углеводородов и термически стабильных гетероциклических сера- и азотсодержащих компонентов ароматического характера. Гидроочистка этих газойлей при производстве дизельных топлив, к которым предъявляются строгие требования по содержанию серы (не более 10 мг/кг), полиароматических углеводородов, цетановому числу, проблематична. Требования к судовым топливам в последнее десятилетие также повышены, но они остаются менее строгими: содержание серы не более 0,5 мас. % для основной их доли, использующейся в открытых акваториях, и 0,1 мас. % вдоль побережий Балтийского и Северного морей, США и Канады. Однако даже выполнение этих требований при гидрогенизационном облагораживании газойлей связано с высокими расходом водорода, давлением и температурой процесса, отравлением катализаторов азотсодержащими компонентами.

В то же время известно, что компоненты, трудно удаляемые при гидроочистке (гомологи дибензотиофена, карбозола, полиарены) наиболее легко экстрагируются селективными растворителями [1].

Особенно эффективна экстракционная очистка газойлей замедленного коксования, при которой снижение содержания серы в рафинате в 3 – 4 раза до 0,55 мас. % обеспечивается при низких массовых соотношениях экстрагентов к сырью (N-метилпирролидона или N, N-диметилформамида) (0,5 – 1):1 [2]. Однако экстракционная очистка газойлей каталитического крекинга, характеризующихся ещё более высоким содержанием соединений ароматического характера (70 – 90 % мас.), осложнена образованием гомогенной системы с этими сравнительно низкокипящими растворителями. Необходимо использовать экстрагенты с меньшей растворяющей способностью, например, сульфолан,

но его трудно регенерировать из-за образования азеотропных смесей с компонентами сырья, или добавлять к N-метилпирролидону для образования гетерогенной системы большие количества воды или этиленгликоля [3], недостаток которых – очень высокая селективность по молекулярным массам, приводящая к низкой степени извлечения алкилпроизводных или гибридных гетероциклических компонентов, содержащих не только ароматические, но и насыщенные циклы. Снизить содержание компонентов ароматического характера в сырье можно смешением газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования или с газойлем висбрекинга с ещё меньшим содержанием аренов.

В данной работе приведены результаты экстракционной очистки смеси газойлей висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга в массовом соотношении 70:30 N-метилпирролидоном с 2 мас% воды при 20°C. Опыты одноступенчатой экстракции проводили при массовом соотношении экстрагента к сырью 0,5:1, 1:1 и 1,5:1 (номера опытов 1, 2 и 3 соответственно), а четырехступенчатую противоточную экстракцию в системе делительных воронок при соотношении 1:1 (опыт №4). Характеристика сырья и полученных рафинатов экстракционной очистки приведена в таблице 1, а степень извлечения экстрагируемых компонентов – в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристика сырья и рафинатов экстракционной очистки

Наименование	Сырье	Рафинаты опытов			
		1	2	3	4
Выход рафината, мас. %	-	64.1	53.1	44.1	38.2
Показатель преломления n_D^{20}	1.4950	1.4830	1.4710	1.4630	1.4490
Плотность при 20°C, г/см ³	0.8746	0.8665	0.8448	0.8280	0.8030
Содержание серы, мас. %	2.02	1.59	1.21	0.973	0.269
Содержание азота мг/кг	630	230	120	79	6.6
Содержание аренов, мас. %	32.8	22.5	22.7	23.7	8.3
в том числе					
- моноароматические	20.0	16.8	17.3	18.0	7.9
- диароматические	10.5	5.0	4.8	5.5	0.4
- три ⁺ ароматические	2.3	0.7	0.6	0.2	0.0
Бромное число, г Br ₂ / 100 г	27.3	28.7	29.3	26.8	22.4

Как следует из представленных данных, одноступенчатая экстракционная очистка смеси газойлей N-метилпирролидоном при массовом соотношении 1,5:1 позволяет снизить содержание серы лишь в два раза. Однако при четырехступенчатой противоточной экстракции при меньшем соотношении 1:1 требование по содержанию серы (0,5 мас %) не достигается.

достигается с большим запасом. При многоступенчатой экстракции суммарное содержание ди- и три⁺-аренов снижается более чем в 30 раз, а азотистых соединений – на два порядка – больше, чем сернистых компонентов, так как гомологи пиррола, индола, карбазола образуют кроме π -комплексов, ещё и водородные связи с молекулами N-метилпирролидона.

Таблица 2 – Степень извлечения экстрагируемых компонентов, мас. %

Компоненты	№ опыта			
	1	2	3	4
Сернистые	49.4	68.2	78.8	94.9
Азотистые	76.6	89.9	94.5	99.6
Арены	27.1	63.3	68.1	90.3
в том числе:				
- моно-	46.2	54.1	60.3	84.9
- ди-	69.6	75.7	77.0	98.5
- три ⁺ -	80.5	86.1	96.2	~100
Непредельные углеводороды	32.6	43.0	56.7	68.7

Для повышения выхода рафината можно снизить расход экстрагента или смешивать полученный рафинат для производства судового топлива с нефтепродуктами, которые не подвергаются предварительной экстракционной или гидрогенизационной очистке. Экстракты с высоким содержанием аренов могут служить сырьем для производства технического углерода, ароматических масел-мягчителей при изготовлении автомобильных шин, полимерно-битумных вяжущих для дорожного строительства. Экстракты легких газойлей могут использоваться для производства реактивных топлив с повышенной плотностью и высоким содержанием полицикланов для сверхзвуковой авиации гидрированием ди- и триаренов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – СПб.: Химиздат, 2018. – 432 с.
2. Gaile A.A., Kameshkov A.V., Klement'ev V.N., Vereshchagin A.V. Production of Marine Fuel Components by Extraction Treatment of Vacuum Gasoils and Gasoils from Secondary Oil Refining Processes (A Review) // Pet. Chem. – 2023. – Vol. 63. – № 3. – P. 489-509.
3. Гайле А.А., Карнаух В.С., Камешков А.В. Экстракционная очистка легкого газойля каталитического крекинга смесями N-метилпирролидона с этиленгликолем // Нефтегазохимия – 2023: Материалы VI Междунар. Научно-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазопереработке. – Минск, 1 – 3 ноября 2023 г.- Минск: БГТУ, 2023. – с. 4 – 7