

## ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

© А. В. Камешков<sup>1</sup>, А. А. Гайле<sup>2,\*</sup>, М. Ахмад<sup>2</sup>, А. Р. Воробьева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,

187110, Ленинградская обл., Киришский р-н, г. Кириши, ш. Энтузиастов, д. 1

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

\* E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2021 г.

После доработки 18 ноября 2021 г.

Принята к публикации 7 декабря 2021 г.

*Приведено описание результатов одноступенчатой экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» от серо- и азотсодержащих компонентов, полиароматических и непредельных углеводородов при массовом соотношении N-метилпирролидон:сырье 0.3:1 и 0.5:1, а также N-метилпирролидоном с 2 мас% воды при массовом соотношении экстрагент:сырье 0.5:1 и экстракционной системой N-метилпирролидон–гептан при массовых соотношениях полярного и неполярного растворителей и сырья 0.5:1 и 0.2:1 соответственно. Описаны физико-химические свойства полученных рафинатов и экстрактов, их состав и степень извлечения компонентов, наличие которых в дизельных и судовых топливах нормативно ограничено экологическими требованиями.*

Ключевые слова: тяжелый газойль замедленного коксования; N-метилпирролидон; одноступенчатая экстракция

DOI: 10.31857/S0044461821120045

Замедленное коксование — наиболее востребованный термический процесс переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющий значительно повысить глубину переработки нефти. Несмотря на снижение объема переработки нефти в России в 2020 г. — 270 061.5 тыс. т по сравнению с 285 315.6 тыс. т в 2019 г., загрузка сырьем установок коксования возросла с 11 338.2 до 12 181 тыс. т [1]. Запланировано строительство новых установок замедленного коксования, в том числе в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Однако газойли установок замедленного коксования, добавляемые к прямогонным фракциям для производства дизельных и судовых топлив, отличаются низким качеством — повышенным содержанием азотистых компонентов, отравляющих катализато-

ры гидрогенизационных процессов, непредельных углеводородов, полимеризация которых прототируется азотсодержащими соединениями, смол и полициклоаренов, закоксовывающих катализаторы. Для проведения каждой из реакций процесса гидроочистки — гидрогенолиза сераорганических компонентов, гидрирования непредельных и ароматических углеводородов — предпочтительно использование специфических для каждого процесса катализаторов и соблюдения различных условий — температуры и давления. Высокое содержание в сырье непредельных и полиароматических углеводородов, гидрирование которых сопровождается экзотермическим эффектом, приводит к значительному возрастанию температуры катализатора процесса гидроочистки. Это в

совокупности с недостаточным количеством подаваемого в зону реакции водорода является причиной ускоренного закоксовывания катализатора, снижения его активности и сокращения межрегенерационного периода до 6 мес и менее. Содержание углерода на катализаторе по истечении этого срока составляет 15–20% [2].

Повышение температуры процесса гидроочистки увеличивает степень обессеривания нефтепродуктов, но приводит к значительному снижению степени гидрирования полициклоаренов [3]. В АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» разработана и апробирована на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» двустадийная технология получения дизельного топлива с использованием двух реакторов гидроочистки с катализаторами ГП-534 и НМГ-70, а также реактора гидрокрекинга на катализаторе ГКО-1 при невысокой объемной скорости подачи сырья 0.55–0.68 ч<sup>-1</sup>. Отмечается целесообразность повышения давления до 7–10 МПа [4].

Наиболее трудно подвергаются гидрогенолизу азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического характера, а также 4,6-диалкилпроизводные дибензотиофена вследствие стерических препятствий при подходе молекул к активным центрам катализаторов гидроочистки [5].

Азотсодержащие соединения (индол, карбазол), сераорганические компоненты ароматического характера (бензотиофен, дибензотиофен), полициклоарены наиболее легко экстрагируются из модельных систем с *n*-ундеканом *N*-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 1:1 даже одноступенчатой экстракцией [6].

Цель работы — установление степени извлечения серо- и азотсодержащих соединений, полиароматических и непредельных углеводородов при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования установки ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» с использованием *N*-метилпирролидона и экстракционных систем на его основе.

### Экспериментальная часть

Фракционный состав и физико-химические характеристики использованного в работе тяжелого газойля замедленного коксования, полученного в ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ», приведены в табл. 1, 2.

Методы анализа состава сырья и полученных при экстракции продуктов, их физико-химических показателей описаны в работе [7]. Использованный в

**Таблица 1**

Фракционный состав тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

% отгона	Температура, °С
0	267.5 (начало кипения)
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
97.4	418.4 (конец кипения)

работе *N*-метилпирролидон (ч., АО «Экос-1») по физико-химическим показателям (показателю преломления  $n_D^{20}$ , плотности) соответствует литературным данным [8].

Одноступенчатые экстракции проводили в термостатированной делительной воронке с мешалкой при 40°С *N*-метилпирролидоном при массовом соотношении *N*-метилпирролидон:сырье 0.3:1 и 0.5:1, *N*-метилпирролидоном с 2 мас% воды при массовом соотношении экстрагент:сырье 0.5:1, а также экстрак-

**Таблица 2**

Характеристика тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

Показатель	Значение показателей
Бромное число, г Вг <sub>2</sub> /100 г	19.1
Содержание серы, мас%	0.926
Содержание азота, мг·кг <sup>-1</sup>	3420
Содержание ароматических углеводородов, мас%:	46.7
в том числе моноароматические	10.0
диароматические	24.2
три <sup>+</sup> -ароматические	12.5
Цетановый индекс	33.7
Плотность при 25°С, кг·м <sup>-3</sup>	915.6
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.5565

ционной системой *N*-метилпирролидон–гептан при массовых соотношениях полярного и неполярного растворителей и сырья 0.5:1 и 0.2:1 соответственно. Удаление *N*-метилпирролидона из рафинатной фазы проводили трехступенчатой рекстракцией в перекрестном токе дистиллированной водой при объемном соотношении к рафинатной фазе 2:1. Из экстрактной и рафинатной фаз гептан, а также *N*-метилпирролидон из экстрактной фазы отгоняли дистилляцией.

### Обсуждение результатов

Образец тяжелого газойля замедленного коксования, использованный в работе, имеет достаточно высокую температуру начала кипения, позволяющую использовать *N*-метилпирролидон без опасности его «замасливания» при регенерации экстрагента ректификацией из-за образования гомогенных азеотропов с экстрагируемыми компонентами ароматического характера. Гомогенные азеотропы *N*-метилпирролидон может образовывать с компонентами нефтяных фракций с температурой кипения ниже 230°C [9].

Содержание азота в сырье значительно выше, чем в газойле висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» — 3420 и 380 мг·кг<sup>-1</sup> соответственно [10]. Это можно объяснить более высокой степенью конверсии и деструкции алкильных заместителей гомологов азотсодержащих гетероциклических соединений и порфиринов в более длительном процессе замедленного коксования. Содержание серы в сырье, наоборот, ниже, чем в газойле висбрекинга — 0.926 и 1.896 мас% соответственно [10], что обусловлено переработкой малосернистых нефтей в ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» со средним содержанием серы 0.49 мас%, в то время как в нефтях, поставляемых в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», оно составляет 1.40 мас% [11]. Суммарное содержание ди- и три<sup>+</sup>-ароматических углеводородов в газойле замедленного коксования почти в 3 раза выше, чем в газойле висбрекинга [10], что обусловлено утяжеленным фракционным составом сырья, использованного в данной работе.

Характеристика рафинатов и экстрактов, полученных при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования, представлена в табл. 3. Снижение показателей преломления и плотности рафинатов, значительное увеличение цетановых индексов во всех опытах свидетельствует о существенном удалении полиароматических углеводородов, а также гетероциклических компонентов ароматического характера, что согласуется с результатами определения

состава полученных рафинатов. По степени извлечения экстрагируемые компоненты во всех опытах экстракции располагаются в ряд азотистые соединения > три<sup>+</sup>-ароматические углеводороды > диароматические углеводороды > сернистые соединения > > непредельные углеводороды > моноароматические углеводороды.

Азоторганические соединения представлены в нефтях и нефтепродуктах гетероциклическими соединениями ароматического характера, как основаниями — алкилзамещенными производными хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапиренов, так и нейтральными компонентами — гомологами пиррола, индола, карбазола [12, 13]. При термических процессах происходит деструкция алкильных заместителей, и азоторганические соединения переходят в состав дистиллятных фракций, являются ядами каталитических систем, что необходимо учитывать при выборе процессов их облагораживания [14]. Азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического характера проявляют более сильную электронодонорную способность по сравнению с аналогичными аренами благодаря сопряжению неподеленной электронной пары азота с двойными связями ароматических колец, образуют более стабильные  $\pi$ -комплексы с *N*-метилпирролидоном. Гомологи пиррола, индола, карбазола способны и к образованию водородных связей с молекулами *N*-метилпирролидона. Кроме того, для азотистых соединений в отличие от аренов проявляется и ориентационное взаимодействие с *N*-метилпирролидоном, имеющим дипольный момент 4.09 D [8, с. 52]. По этим причинам азотистые компоненты газойлей замедленного коксования экстрагируются легче, чем ароматические углеводороды.

Сераорганические соединения, в которые входит тиофеновая сера, также образуют более стабильные  $\pi$ -комплексы с апротонными полярными растворителями, чем арены с тем же числом циклов, из-за сопряжения неподеленных пар электронов серы с двойными связями тиофенового цикла [6]. Однако сераорганические соединения в составе газойлей замедленного коксования не только ароматического характера, но и насыщенные тиацикланы, диалкилсульфиды, которые труднее экстрагируются апротонными растворителями типа *N*-метилпирролидона [15]. Поэтому суммарная степень извлечения сераорганических компонентов ниже, чем ди- и три<sup>+</sup>-ароматических углеводородов. Электронодонорная способность аренов и стабильность  $\pi$ -комплексов с электроноакцепторными растворителями возрастает с увеличением числа ароматических колец в

Таблица 3

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

Показатель	Опыт			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав экстрагента или экстракционной системы	N-Метил-пирролидон	N-Метил-пирролидон	N-метил-пирролидон–вода 98/2 мас%	N-Метил-пирролидон–гептан
Массовое соотношение: экстрагент:сырье	0.3:1	0.5:1	0.5:1	0.5:1
гептан:сырье	0	0	0	0.2:1
Характеристика рафинатов				
Выход рафината, мас%	58.9	46.9	52.7	55.8
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.5320	1.5190	1.5165	1.5255
Плотность при 25°C, кг·м <sup>-3</sup>	911.0	904.3	892.1	897.9
Содержание серы, мас%	0.764	0.642	0.642	0.739
Содержание азота, ppm	1794	1484	1084	1784
Содержание ароматических углеводородов, мас%:	37.4	32.6	31.7	35.9
в том числе моноароматические	10.8	10.5	11.2	10.6
диароматические	19.0	15.5	15.1	18.0
три <sup>+</sup> -ароматические	7.6	6.6	5.4	7.3
Бромное число, г Вг/ 100 г	18.8	15.1	15.9	17.1
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> :				
при 25°C	39.1	39.1	38.8	33.0
при 40°C	16.5	15.2	15.1	14.2
Цетановый индекс	41.3	42.8	45.7	44.2
Степень извлечения, мас%:				
сернистых соединений	51.4	67.5	63.5	55.5
азотистых соединений	69.1	79.7	83.3	70.9
моноароматических углеводородов	36.4	50.8	41.0	40.9
диароматических углеводородов	53.8	70.0	67.1	58.5
три <sup>+</sup> -ароматических углеводородов	64.2	75.2	77.2	67.4
непредельных углеводородов	42.0	63.0	56.1	50.0
Характеристика экстрактов				
Выход экстракта, мас%	41.1	53.1	47.3	44.2
Плотность при 25°C, кг·м <sup>-3</sup>	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 <sup>+</sup> -ароматические	19.5	17.7	20.4	19.0
Индекс корреляции	99.7	91.5	103.4	103.8

их молекулах [16], поэтому степень извлечения ди- и три<sup>+</sup>-ароматических углеводородов при экстракции N-метилпирролидоном выше, чем моноароматических.

Степень извлечения непредельных углеводородов рассчитывали исходя из допущения, что в их молекулах содержится лишь одна двойная связь, с учетом значений бромного числа и выхода экстрактов. При этом оказалось, что олефины экстрагируются легче, чем моноароматические углеводороды. Возможные объяснения этого результата: кроме моноолефинов в газойле могут присутствовать диеновые углеводороды, а также то, что непредельные углеводороды в основном низкокипящие, с меньшим числом углеродных атомов по сравнению с моноароматическими углеводородами.

Добавление 2 мас% воды к N-метилпирролидону приводит к повышению селективности экстрагента и выхода рафината, а также степени извлечения азотистых соединений и три<sup>+</sup>-ароматических углеводородов. Использование экстракционной системы N-метилпирролидон–гептан также повышает коэффициенты разделения компонентов, что было установлено ранее на примере экстракции аренов из модельных смесей с насыщенными углеводородами 2-метоксиэтанолом и экстракционными системами, включающими неполярный растворитель — пентан [17]. Увеличение селективности приводит к повышению выхода рафината, но качество рафината, степень извлечения нежелательных компонентов снижается.

Ароматические экстракты характеризуются высокой плотностью и индексами корреляции (в опыте № 3 выше 1000 кг·м<sup>-3</sup> и более 103 соответственно) и могут использоваться для производства технического углерода и пластификаторов в шинной промышленности. Индекс корреляции (ИК) рассчитывали по формуле [18]

$$\text{ИК} = \frac{48640}{273 + t_{50}} + 473.7\rho_{16}^{16} - 456.8,$$

где  $t_{50}$  — температура 50%-ного отгона сырья (°C),  $\rho_{16}^{16}$  — относительная плотность сырья при 16°C (г·см<sup>-3</sup>).

Важно отметить, что достаточно высокая степень обессеривания тяжелого газойля замедленного коксования при одноступенчатой экстракции N-метилпирролидоном обеспечивается при низком массовом соотношении к сырью 0.5:1. Экстракционная очистка прямогонных фракций

осуществляется значительно труднее. Так, степень извлечения серы 55.6 мас% при экстракционном облагораживании тяжелой части дизельной фракции N-метилпирролидоном достигается лишь при объемном соотношении экстрагента и сырья 2.5:1, или около 3:1 по массе, т. е. в 6 раз большем, чем при очистке газойля замедленного коксования [19]. Такие различия в легкости облагораживания прямогонных фракций и вторичных продуктов термической переработки нефтяных остатков объясняются деструкцией алкильных заместителей молекул аренов и гетероциклических компонентов по β-правилу по связи С—С между первым и вторым атомами углерода с образованием метильных производных и алкенов [20].

Коэффициенты активности метилпроизводных аренов и гетероциклических соединений в N-метилпирролидоне значительно ниже, чем аналогов с длинными алкильными заместителями, что приводит к повышению селективности при экстракции.

## Выводы

Одноступенчатая экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном или его смесью с 2 мас% воды при массовом соотношении к сырью 0.5:1 обеспечивает степень извлечения азотистых компонентов, ди- и три<sup>+</sup>-ароматических углеводородов, сернистых соединений и олефинов на уровне 80–83, 67–70, 75–77, 63–67 и 56–63 мас% соответственно, цетановый индекс рафината повышается на 12 цетановых единиц. Подобная степень обессеривания прямогонной утяжеленной дизельной фракции N-метилпирролидоном достигается при массовом соотношении экстрагента и сырья около 3:1, что обусловлено крекингом алкильных заместителей компонентов ароматического характера при температуре процесса замедленного коксования с образованием легкоэкстрагируемых метильных производных полициклоаренов и гетероциклических соединений.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

А. В. Камешков – постановка задач и плана исследования; А. А. Гайле — написание текста статьи; М. Ахмад – сбор литературных данных, анализ сы-

ря; А. Р. Воробьева — проведение экстракционных экспериментов и теоретических расчетов, анализ полученных продуктов.

### Информация об авторах

*Камешков Алексей Викторович*, к.т.н., директор технический ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6542-2798>

*Гайле Александр Александрович*, д.х.н., проф., профессор кафедры технологии нефтехимических и углекислотных производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

*Ахмад Мария*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0412-8373>

*Воробьева Анастасия Романовна*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1997-4089>

### Список литературы

- [1] *Никифорова А., Карина О., Виноходов А., Моргунов М.* Основные показатели работы нефтеперерабатывающей отрасли в 2020 году // ТЭК России. 2021. № 6. С. 25–53.
- [2] *Смирнов В. К., Теляшев Э. Г., Ирисова К. Н.* Гидрооблагораживание дистиллятов вторичного происхождения // Нефтегазопереработка — 2009: международная научно-практическая конференция (Уфа, 27 мая 2009 г.): Материалы конференции. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. С. 124–125.
- [3] *Зуйков А. В., Чернышева Е. А., Сидоров Ю. В.* Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов // Тр. РГУ нефти и газа. 2012. № 2. С. 130–139.
- [4] *Хавкин В. А.* Гидрогенизационные процессы переработки нефти с получением дизельного топлива современного уровня качества // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 18–20.
- [5] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [6] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Фатун Д. А.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах н-ундеканарен (или гетероциклическое соединение)–N-метилпирролидон // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2017. № 11. С. 17–21.
- [7] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.* Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 8. С. 1079–1085. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080144> [*Kameshkov A. V., Gaile A. A., Ahmad M., Vorob'eva A. R., Bashmakov P. Yu.* Multi-Stage Extractive Purification of Visbreaking Gas Oil with N,N-Dimethylformamide // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 8. P. 1167–1173. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080198>].
- [8] *Гайле А. А., Залищевский Г. Д.* N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб: Химиздат, 2005. С. 38–40, 53.
- [9] *Камешков А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Усанова С. Д.* Образование азеотропных смесей N-метилпирролидона с углеводородами // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2021. № 56. С. 12–16.
- [10] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Клементьев В. Н., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.* Экстракционная очистка газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N,N-диметилформамидом // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2021. № 2. С. 9–13.
- [11] *Давыдов Б. Н.* Ассортимент, структура и качество нефтей, поставляемых на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. 2016. № 7. С. 4–11.
- [12] *Большаков Г. Ф.* Азоторганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988. С. 212.
- [13] *Аюрова А. М., Герасимова Н. Н.* Азоторганические основания высокопарафинистой нефти и полученного из нее асфальтосмолопарафинового отложения // Химия в интересах устойчив. развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 343–349.
- [14] *Воронцовская Н. Г., Певнева Г. С., Корнеев Д. С., Головкин А. К.* Термические превращения нефтяных компонентов // Тез. докл. Междунар. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Междунар. симп. «Иерархические материалы, разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций», 1–5 октября 2018 г. Томск: Изд. Дом ТГУ, 2018. С. 693.
- [15] *Бурмистрова Д. А., Кузьмин В. В., Смолянинов И. В., Берберова Н. Т.* N-метилпирролидон — селективный растворитель окислительной сероочистки легких бензиновых фракций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 57–64.
- [16] *Гайле А. А., Семенов Л. В.* Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna — Merseburg. 1990. Bd 32. N 4. S. 517–528.
- [17] *Гайле А. А., Кайфаджян Е. А., Семенов Л. В., Соменов В. Е., Галичева Л. Е.* Экстракция аромати-

- ческих углеводородов из модельных углеводородных систем 2-метоксиэтанолом и его смесями с пентаном // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 12. С. 2002–2007.
- [18] *Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П.* Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. С. 23–24.
- [19] *Колбин В. А., Дезорцев С. В., Теляшев Э. Г.* Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // Башкир. хим. журн. 2016. № 1. С. 3–6.
- [20] *Заботин Л. И.* Химия и технология вторичных процессов переработки нефти. Самара: СамГТУ, 2014. С. 15.
-