

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТА ПЛАСТИФИКАТОРА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

© А. В. Камешков¹, А. А. Гайле^{2,*}, А. А. Щепалов³, А. Р. Воробьева²

¹ ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,

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

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

³ АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим»,

603950, г. Нижний Новгород, ул. Белинского, д. 55а

* E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 января 2022 г.

После доработки 13 июля 2022 г.

Принята к публикации 31 августа 2022 г.

Приведены экспериментальные данные четырехступенчатой противоточной экстракционной очистки тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ» N-метилпирролидоном с 2 мас% воды и одноступенчатой экстракционной очистки полученного экстракта от канцерогенных ароматических углеводородов смесью N-метилпирролидона с этиленгликолем состава 80:20 мас% в присутствии неполярного растворителя — гептана. Содержание канцерогенных полициклоаренов в результате многоступенчатой экстракции снижено при массовом соотношении N-метилпирролидон:сырье = 0.4:1 на два порядка, рафинат может служить компонентом пластификатора резиновых смесей.

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

DOI: 10.31857/S0044461822060135, EDN: DLKJMI

Замедленное коксование — один из наиболее быстро развивающихся процессов нефтепереработки в России: с 2020 по 2030 г. мощность установок планируется увеличить на 50% — с 11 338 до 16 943 тыс. т/год.* При использовании гудрона в качестве сырья кроме кокса, газа и бензиновой фракции образуются легкий и тяжелый газойли замедленного коксования со средним выходом 26 и 23 мас% соответственно, при использовании крекинг-остатка выход тяжелого газойля возрастает до 32–35 мас% [1].

Из-за низкого качества газойлей замедленного коксования при добавлении даже легкого газойля к прямогонной дизельной фракции давление в реакто-

рах приходится повышать до 8 МПа вместо обычного давления 4 МПа на установках гидроочистки. Так, по проекту комплекса глубокой переработки нефти ПАО «Славнефть–ЯНОС» с самой мощной в России установкой замедленного коксования (3.4 млн т/год) предусмотрено строительство установки гидрооблагораживания смеси дизельной фракции с легким газойлем мощностью 2.1 млн т/год под давлением 8 МПа, а переработка еще более низкокачественного тяжелого газойля не планируется [2].

Еще более сложная проблема — использование тяжелого газойля замедленного коксования, характеризующегося наличием значительных количеств гетероатомных соединений в сочетании с непредельными углеводородами, что способствует окислительной полимеризации и поликонденсации, образованию смол и осадков [3]. Содержание аренов в тяжелых газойлях

* Переработка нефти с газовым конденсатом // ТЭК России: Журнал центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса. 2020. № 1. С. 69–70.

замедленного коксования составляет 40–60 мас%, причем до 70 мас% из них приходится на ди- и три⁺-ароматические углеводороды [4]. Азотистые соединения, содержание которых в тяжелых газойлях замедленного коксования выше, чем в прямогонных фракциях, являются сильнейшими ингибиторами гидрообессеривания — азотистые основания типа хинолина и производные карбазола. Они дезактивируют кислотные центры катализаторов и ингибируют преобладающую реакцию гидрогенолиза алкилбензотиофенов — гидрирование ароматического кольца с последующим разрывом связи C—S [5].

Экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном может быть получено судовое топливо, удовлетворяющее экологическим требованиям по содержанию серы [6]. Более рентабельное направление использования нефтепродуктов с повышенным содержанием аренов — получение ароматических масел-мягчителей для шинной промышленности. Так, экстракционной очисткой смеси нафтенного вакуумного газойля и экстракта деасфальтизата смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 90:10 мас% при массовом соотношении экстрагента и сырья 0.68:1 получен рафинат, в котором содержание бензо[а]пирена снижено с 2.9 до 0.15 мг·кг⁻¹, а содержание суммы восьми канцерогенных полициклоаренов — с 34.1 до 2.14 мг·кг⁻¹ [7]. Высокая эффективность экстракционной очистки использованного в работе сырья, не подвергавшегося высокотемпературной обработке, может быть объяснена тем, что к канцерогенным аренам относят углеводороды, молекулы которых содержат не менее четырех конденсированных ароматических циклов, образующих особенно стабильные π-комплексы с селективными электроноакцепторными растворителями. Рафинат удовлетворяет экологическим требованиям директивы 2005/69/ЕС,* в соответствии с которыми все шины должны производиться с использованием нефтяных масел-мягчителей, содержащих не более 3 мас% экстракта полиароматических углеводородов и не более 10 мг·кг⁻¹ суммы восьми канцерогенных углеводородов, в том числе не более 1 мг·кг⁻¹ наиболее канцерогенного бензо[а]пирена. Жесткие экологические ограничения по содержанию канцерогенов в пластификаторах для производства шин обусловлены тем, что при движении автомобилей шины истираются, и мельчайшие их частицы, попадая в легкие,

повышают риск развития онкологических заболеваний [8].

Содержание бензо[а]пирена в нефтях может различаться в десятки раз — от 0.24 мг·кг⁻¹ Ладушкинского месторождения в Калининградской области до 8.05 мг·кг⁻¹ в нефти Сиазанского месторождения в Азербайджане. Однако содержание бензо[а]пирена и других канцерогенов в тяжелых газойлях каталитического крекинга и особенно термических процессов переработки нефтяных остатков может быть на несколько порядков выше, чем в нефтях и прямогонных вакуумных газойлях [9].

Цель работы — получение пластификаторов для производства автомобильных шин и резинотехнических изделий экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали фракцию 216–478°C тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ». Очистку газойля от канцерогенных углеводородов проводили N-метилпирролидоном (ч., АО «ЭКОС-1»), содержащим 2 мас% воды, добавляемой для повышения селективности экстрагента и выхода рафината. Как было установлено при экстракционной очистке газойля замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из гудрона ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», добавление 2 мас% к N-метилпирролидону повышает выход рафината при практически таком же качестве рафината, как и при использовании чистого N-метилпирролидона [10]. В работе использовали также этиленгликоль (ч., ПАО «Сибур-Нефтехим») и гептан (х.ч., ООО «Экотек»).

Четырехступенчатую противоточную экстракцию газойля проводили в четырех термостатированных воронках при 40°C по классической схеме [11]. Из рафинатной фазы выделяли рафинат реэкстракцией N-метилпирролидона водой при комнатной температуре и объемном соотношении воды и рафинатной фазы 2:1 трижды в перекрестном токе. Из экстрактной фазы N-метилпирролидон отгоняли в вакууме при остаточном давлении 5 мм рт. ст. Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции приведен в табл. 1.

Для экстракции полиароматических углеводородов из экстракта в одну ступень, с учетом высокого содержания в нем аренов, использовали экстракционную систему N-метилпирролидон–этиленгликоль–гептан при массовом соотношении

* Directive of the European Parliament and of the Council. 2005/69/EC. 16.11.2005.

Таблица 1

Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном с 2 мас% воды

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас%	г	мас%	г	мас%
Сырье	70.1	71.5	26.8	77.2	43.3	68.3
Экстрагент	28.0	28.5	7.9	22.8	20.1	31.7
Всего	98.1	100.0	34.7	100.0	63.4	100.0

Таблица 2

Материальный баланс одноступенчатой экстракционной очистки экстракта четырехступенчатой экстракции газойля

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас%	г	мас%	г	мас%
Экстракт (сырье)	25.0	49.2	9.5	56.9	15.5	45.5
Экстрагент	18.3	36.0	4.1	24.5	14.2	41.6
Гептан	7.5	14.8	3.1	18.6	4.4	12.9
Всего	50.8	100.0	16.7	100.0	34.1	100.0

компонентов системы и экстракта 0.56:0.14:0.3:1 соответственно. Использование смешанного экстрагента N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 80:20 мас% и гептана было обусловлено необходимостью образования гетерогенной системы при температуре экстракции 40°C, повышения селективности разделения и увеличения разности плотностей экстрактной и рафинатной фаз. Материальный баланс экстракции компонентов из экстракта, полученного при четырехступенчатой противоточной экстракции исходного газойля, приведен в табл. 2.

Содержание моноароматических и полиароматических углеводородов в газойле и рафинатах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции на жидкостном хроматографе ProStar 210 (Varian).^{*} Содержание общей серы — методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе серы Mini-Z (Rigaku).^{**} Содержание общего азота — методом высокотемпера-

турного сжигания в среде кислорода с последующим хемиллюминесцентным детектированием на анализаторе азота Antek 9000 (Antek).^{***} Содержание экстракта полиароматических углеводородов определяли по методу IP 346/92,^{****} канцерогенных полиароматических углеводородов — методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием по методике^{*****} с использованием хроматографа газового Agilent Technologies GC 7890B с масс-детектором MS 5977A.

Индекс корреляции (ИК) экстракта рассчитывали по формуле [12]

$$\text{ИК} = \frac{48640}{273 + T_{50}} + 473.7\rho_{16}^{16} - 456.8, \quad (1)$$

^{***} ASTM D5762-18a. Standard test Method for nitrogen in liquid hydrocarbons, petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence.

^{****} IP 346/92. Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions — Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method.

^{*****} DIN EN 16143-2013. Petroleum products — Determination of content of Benzo(a)pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in extender oils — Procedure using double LC cleaning and GC/MS analysis; German version.

^{*} ГОСТ EN12916–2012. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции.

^{**} ASTM D4294-16e1. Standard test Method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

где $T_{50} = 359^{\circ}\text{C}$ — температура 50% отгона сырья;
 $\rho_{16}^{16} = 1.04$ — относительная плотность.

Обсуждение результатов

Тяжелый газойль замедленного коксования отличается от прямогонных газойлей высоким содержанием азотистых соединений (в пересчете на азот) и ароматических углеводородов, особенно полициклических (табл. 3). Содержание их, а также сераоргани-

ческих соединений (в пересчете на серу) в рафинате существенно снижается, как и показатель преломления, плотность и вязкость, цвет рафината становится желтым, в то время как сырье — черного цвета, что свидетельствует о достаточно эффективном удалении полициклоаренов и смол.

Содержание восьми канцерогенных компонентов, в том числе бензо[а]пирена, на два порядка выше, чем в прямогонном сырье, использованном в работе [7]. Тем не менее даже при невысоком массовом соотно-

Таблица 3

Физико-химические свойства и групповой состав тяжелого газойля замедленного коксования и продуктов экстракционной очистки

Показатель	Тяжелый газойль замедленного коксования	Рафинат четырехступенчатой экстракции	Экстракт четырехступенчатой экстракции
Выход рафината, мас%	100	38.2	61.8
Показатель преломления n_D^{20}	1.5600	1.4905	1.6165
Плотность ρ_4^{40}	0.9598	0.8512	1.0269
Кинематическая вязкость при 40°C , $\text{мм}^2\cdot\text{с}^{-1}$	27.5	16.9	—
Содержание аренов, мас%, в том числе:	46.6	22.4	64.6
моноароматические	14.5	13.1	18.4
диароматические	13.4	7.7	16.9
три ⁺ -ароматические	18.7	1.6	29.3
Содержание серы, мас%	0.987	0.352	1.38
Содержание азота, ppm	2269	230	3530

Примечание. Вязкость экстракта не определялась из-за его недостаточного количества.

Таблица 4

Содержание экстракта полиароматических углеводородов и канцерогенных соединений в тяжелом газойле замедленного коксования и продуктах экстракционной очистки

Показатель	Тяжелый газойль замедленного коксования	Рафинат четырехступенчатой экстракции	Экстракт четырехступенчатой экстракции	Рафинат экстракционной очистки экстракта
Экстракт полиароматических углеводородов, мас%	30.5	3.4	47.2	32.3
Канцерогенные компоненты, $\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$:				
бенз[а]антрацен	794	8.91	1216	629
хризен	1322	14.54	2237	1003
бенз[б]флуорантен	174	2.30	316	102
бенз[ж]флуорантен	26	0.88	49	16
бенз[к]флуорантен	31	0.37	55	19
бензо[а]пирен	174	1.43	264	123
бензо[е]пирен	265	4.38	428	168
дибенз[а, h] пирен	13	0.05	23	5
Сумма 8 канцерогенных компонентов	2799	32.86	4588	2065

Таблица 5

Степень извлечения экстракта полиароматических углеводородов и канцерогенных компонентов при четырехступенчатой экстракции газойля и одноступенчатой экстракционной очистке экстракта

Компонент	Степень извлечения, мас%	
	четырёхступенчатая экстракция газойля	одноступенчатая экстракционная очистка экстракта
Экстракт полиароматических углеводородов	95.7	74.0
Бенз[а]антрацен	99.6	80.3
Хризен	99.6	83.0
Бенз [b]флуорантен	99.5	87.7
Бенз[j]флуорантен	98.7	87.6
Бенз[k]флуорантен	99.5	86.9
Бензо[а]пирен	99.7	82.3
Бензо[е]пирен	99.4	85.1
Дибенз[а,h]пирен	99.9	91.7
Сумма 8 канцерогенных компонентов	99.6	82.9

шении экстрагент:сырьё 0.4:1 содержание экстракта полиароматических углеводородов в рафинате удалось снизить практически до требуемого значения для пластификаторов при производстве шин (не более 3 мас%),* а содержание бензо[а]пирена и суммы восьми канцерогенных компонентов — на два порядка (табл. 4). Степень извлечения канцерогенных углеводородов при четырехступенчатой экстракции газойля составляет 98.7–99.9% (табл. 5).

Полученный рафинат может быть использован в качестве пластификатора резинотехнических изделий, для которых отсутствуют жесткие экологические ограничения по содержанию канцерогенов. Возможно и использование рафината экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования для производства шин в смеси с рафинатом экстракции прямогонного ароматического сырья. Так, для выполнения требований по содержанию бензо[а]-пирена (не более 1 мг·кг⁻¹) достаточно смешать рафинат, полученный в данной работе, с рафинатом, полученным в работе [7], содержащим 0.06 мг·кг⁻¹ бензо[а]пирена, в массовом соотношении 2:1.

Полученный экстракт имеет высокое значение индекса корреляции, равное 113 пунктам, и может быть использован для производства технического углерода. При мировом объеме производства технического углерода (сажи) 13 млн т/год потребление углеводородного сырья составляет 22 млн т/год. В качестве сырья для производства сажи используется смесь жидких продуктов нефтяного (58%) и каменноуголь-

ного происхождения (42%), причем каменноугольная смола отличается повышенным содержанием канцерогенных компонентов [13], в связи с чем важно повышать долю сырья нефтяного происхождения.

Полученный при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования экстракт может также применяться для производства окисленных битумов, смазок, смазочно-охлаждающих жидкостей, флотореагентов [14].

Выводы

Четырёхступенчатой противоточной экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном с 2 мас% воды содержание канцерогенных полиароматических углеводородов, в том числе бензо[а]пирена, может быть снижено на два порядка. Полученный рафинат может найти применение в качестве пластификатора резинотехнических изделий или в смеси с рафинатом экстракционной очистки прямогонного ароматического сырья как масло-мягчитель при производстве автомобильных шин.

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;

* Directive of the European Parliament and of the Council. 2005/69/EC. 16.11.2005.

А. А. Щепалов — анализ содержания канцерогенных ароматических углеводородов и экстракта полициклоаренов; А. Р. Воробьева — проведение экстракционных экспериментов и определение физико-химических свойств сырья и 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 углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

Щепалов Александр Александрович, к.х.н., доцент, нач. отдела развития нефтехимии АО «Управляющая компания Биохимического Холдинга «Оргхим»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1577-7774>

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

Список литературы

- [1] *Капустин В. М., Рудин М. Г.* Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. С. 206.
- [2] *Добровольский И. В., Пашкин С. Н., Чубаров Г. Б., Лядов А. П., Алтуфьев А. Е., Приходько О. В., Топтыгин А. А., Тарасов А. В.* Стратегия перспективного развития ПАО «Славнефть–ЯНОС» // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 4. С. 3–8.
- [3] *Митусова Т. Н., Энглин Б. А., Пережигина И. Я.* Оптимизация качества нефтяного топлива с целью расширения его ресурсов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. Вып. 2. С. 46–69.
- [4] *Каминский Э. Ф., Хавкин В. А., Курганов В. М.* Получение экологически чистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 2. С. 14–15.
- [5] *Serban M., Kocal J., Kokayeff P.* Десульфуризация дизельного топлива для получения ULSD // Нефтегаз. технологии. 2012. № 5. С. 78–82.
- [6] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р.* Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном // ЖПХ. 2021. Т.94. № 12. С. 1383–1389.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821120045>
- [7] *Гайле А. А., Клементьев В. Н., Щепалов А. А., Воробьева А. Р.* Экстракционная очистка ароматических масел-мягчителей от канцерогенных полициклоаренов диметилсульфоксидом и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль // ЖПХ. 2020. Т.93. № 7. С. 1012–1017. <https://doi.org/10.31857/S0044461820070129> [*Гайле А. А., Klement'ev V. N., Shchepalov A. A., Vorob'eva A. R.* Removal of carcinogenic polycyclic arenes from aromatic softener oils by extraction with dimethyl sulfoxide and N-pyrrolidone–ethylene glycol mixed extractant // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 7. P. 1049–1053. <https://doi.org/10.1134/S1070427220070150>].
- [8] *Тонконогов Б. П., Багдасаров Л. Н., Кожевников Д. А., Каримова А. Ф.* Исследование процесса разделения экстрактов селективной очистки жидким пропаном с целью получения нефтяных пластификаторов // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 5. С. 3–6 [*Tonkonogov B. P., Bagdasarov L. N., Kozhevnikov D. A., Karimova A. F.* // Russ. Chem. Tech. Fuels Oil. 2013. V. 49. N 5. P. 369–374. <https://doi.org/10.1007/s10553-013-0456-2>].
- [9] *Серковская Г. С.* Содержание бенз- α -пирена в образцах товарных нефтей // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 3. С. 56 [*Serkovskaya G. S.* Content of benzo- α -pyrene in samples of commercial petroleum // Russ. Chem. Tech. Fuels Oil. 2011. V. 47. N 3. P. 243–244. <https://doi.org/10.1007/s10553-011-0289-9>].
- [10] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р., Петрова А. Э., Утемов А. В.* Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2021. № 6. С. 33–36.
- [11] *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 408.
- [12] *Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П.* Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. С. 23–24.
- [13] *Гюльмисарян Т. Г., Левенберг И. П.* Технический углерод в предстоящие годы // Технологии нефти и газа. 2018. № 3. С. 3–8.
- [14] *Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М., Семенов Л. В.* Применение ароматических концентратов, выделенных экстракцией из нефтяных фракций // Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций: Сб. тр. ООО «КИНЕФ». СПб: «ИК Синтез», 1998. С. 108–128.