

**ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ И СУДОВЫХ ТОПЛИВ  
ЭКСТРАКЦИОННЫМИ И КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ  
Часть 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ (Обзор)**

© А. А. Гайле<sup>1</sup>, А. В. Верещагин<sup>2</sup>, В. Н. Клементьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

<sup>2</sup> ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», г. Кириши Ленинградской обл.

E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2018 г.

После доработки 29 января 2019 г.

Принята к публикации 4 февраля 2019 г.

*Обсуждены результаты экстракционной очистки прямогонных дизельных фракций, атмосферного газойля, газойлей вторичных процессов нефтепереработки (замедленного коксования, висбрекинга, каталитического крекинга), легкого и тяжелого вакуумных газойлей от гетероатомных серо- и азотсодержащих соединений, полициклоаренов и смол с использованием селективных органических растворителей и экстракционных систем, включающих неполярный растворитель. Рассмотрены возможные методы регенерации экстрагентов и направления использования экстрактов.*

Ключевые слова: дизельная фракция; вакуумные газойли; экстракция; органические растворители; судовые топлива

DOI: 10.1134/S0044461819050013

Результаты исследований экстракционной очистки среднестиллятных фракций и вакуумных газойлей селективными органическими растворителями, выполненных до 2008–2010 гг., обсуждены в ряде монографий, тематических сборников статей и обзоров [1–7]. В качестве селективных растворителей использовались в основном ацетонитрил, метилцеллозольв, диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, регенерация которых из экстрактной и рафинатной фаз благодаря сравнительно невысокой температуре кипения возможна ректификацией.

В данном обзоре рассмотрены работы, выполненные в последнее десятилетие в СПбГТИ (ТУ), нашедшие частичное отражение в учебном пособии [8], а также последние мировые достижения в области

экстракционной очистки дизельных и судовых топлив с помощью полярных органических растворителей и экстракционных систем, включающих неполярные растворители.

**Селективность и растворяющая способность  
экстрагентов, использующихся  
для облагораживания среднестиллятных  
нефтепродуктов**

Характеристики групповой селективности по отношению к аренам (отношение предельных коэффициентов активности гексана и бензола  $\gamma_{\text{Г}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$ ), растворяющей способности ( $1/\gamma_{\text{Б}}^0$ ), селективности по молекулярным массам (отношение предельных коэффициентов активности гептана и гексана,

Таблица 1

Характеристика селективных свойств органических растворителей, использующихся для экстракционного облагораживания судовых топлив [4]

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\gamma_{\text{Г}}^0$	$\gamma_{\text{Б}}^0$	$\gamma_{\text{Г}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0$	$1/\gamma_{\text{Б}}^0$	$\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\text{Г}}^0$	$\gamma_{\text{Г}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0 \cdot 1/\gamma_{\text{Б}}^0$
Ацетон	60	5.1	1.6	3.2	0.625	—	1.99
Метанол	60	19.1	5.8	3.3	0.172	—	0.57
Ацетонитрил	60	15.9	2.6	6.1	0.385	—	2.35
Диметилсульфоксид	60	42.9	3	14.3	0.333	1.354	4.77
Диметилформаид	60	12.1	1.38	8.8	0.725	1.218	6.35
N,N-Диметилацетамид	60.4	6.9	1.189	5.8	0.841	1.193	4.88
2-Метоксиэтанол	60	13.2	3	4.4	0.333	—	1.47
Фурфурол	30	20	2.12	9.4	0.472	1.225	4.45
	60	17.9	2.6	6.9	0.385	—	2.65
N-Метилпирролидон	25	14.3	1.02	14.0	0.980	1.246	13.74
	60	9.9	1.08	9.2	0.926	1.162	8.49

$\gamma_{\text{ГП}}^0/\gamma_{\text{Г}}^0$ ) и критериев эффективности ( $\gamma_{\text{Г}}^0/\gamma_{\text{Б}}^0 \cdot 1/\gamma_{\text{Б}}^0$ ) для сравнительно невысоко кипящих экстрагентов, не образующих гомогенные азеотропы с компонентами дизельных фракций и вакуумных газойлей, производящихся в промышленных масштабах, приведены в табл. 1 [4].

Как следует из данных табл. 1, метанол, ацетон, 2-метоксиэтанол проявляют невысокую селективность по отношению к аренам. Более селективны фурфурол и диметилсульфоксид, однако недостаток фурфуrolа — низкая термоокислительная стабильность. Диметилсульфоксид проявляет относительно высокую селективность по молекулярным массам, что должно приводить к снижению его эффективности при экстракционной очистке нефтяных фракций с широкими пределами кипения. Кроме того, из-за невысокой термической стабильности диметилсульфоксида (температура начала разложения  $140^\circ\text{C}$ ) его регенерацию в процессе экстракции бензола, толуола, ксилолов из катализата риформинга, разработанного французским институтом нефти (l'Institut Francais du Petrole), приходилось проводить методом реэкстракции аренов из экстракционной фазы бутан-пентановой фракцией, что усложняет технологическую схему.

По сочетанию селективности и высокой растворяющей способности по отношению к аренам наиболее эффективен N-метилпирролидон, однако его применение в процессах экстракционной очистки ограничено началом кипения нефтяных фракций не

ниже  $250^\circ\text{C}$ , так как с нижекипящими аренами и гетероциклическими соединениями при регенерации N-метилпирролидона ректификацией возможно образование гомогенных азеотропов. Более низкокипящие селективные растворители — диметилформаид, N,N-диметилацетамид — могут использоваться и для экстракционной очистки дизельной фракции или легких газойлей вторичных процессов нефтепереработки, а ацетонитрил — даже для повышения качества реактивных топлив.

#### Экстракция аренов и гетероатомных соединений из модельных смесей с алканами

Одним из наиболее перспективных направлений представляется экстракционная очистка низкокачественных легких газойлей вторичных процессов нефтепереработки — замедленного коксования, висбрекинга, каталитического крекинга. В них присутствуют непредельные углеводороды, склонные к окислению и полимеризации, образованию смол и осадков, повышено содержание азотистых соединений, образующихся при термическом разложении порфириновых оснований и являющихся сильными промоторами смолообразования, отравляющими катализаторы гидрогенизационных процессов. В результате деструкции алкильных заместителей в газойлях остаются преимущественно голоядерные арены и гетероциклические соединения или содержащие метильные группы, характеризующиеся по-

вышенной растворимостью в полярных экстрагентах по сравнению с аналогами с длинными алкильными заместителями. Именно такие компоненты наиболее легко экстрагируются [9–11].

Так, при одноступенчатой экстракции диметилформамидом при массовом соотношении 1:1 к 18 модельным бинарным системам *n*-ундекан–арен (или гетероциклическое серо-, азотсодержащее соединение ароматического характера) при 20°C, содержащим 10 мас% экстрагируемых компонентов, их степень извлечения следующая (%): *n*-додецилбензол — 10.6, 1,4-диизопропилбензол — 28.1, дурол — 63.3, дифенил — 75.1, 1-метилнафталин — 78.1, нафталин — 78.4, бензотиофен — 82.1, флуорен — 84.1, аценафтен — 84.1, антрацен — 85.6, фенантрен — 86.2, флуорантен — 86.8, пирен — 86.9, дибензофуран — 91.5, дифениламин — 93.2, дибензотиофен — 93.2, индол — 96.6, карбазол — 98.8 [9]. Легче всего экстрагируются азотсодержащие гетероциклические соединения, образующие водородные связи с протоноакцепторными растворителями, затем — бензологиофена, образующие более стабильные  $\pi$ -комплексы с молекулами полярных экстрагентов по сравнению с аренами с тем же числом ароматических циклов и в отличие от последних способные к дополнительному ориентационному взаимодействию. Наименьшая степень извлечения — у моноароматических углеводородов с длинными алкильными заместителями, проявляющими относительно высокие положительные отклонения от закона Рауля в растворах с полярными экстрагентами. Установлена экспоненциальная зависимость степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения.

Аналогичные последовательности аренов и гетероциклических соединений по степени извлечения и распределения установлены при экстракции их из модельных систем с *n*-ундеканом с использованием в качестве экстрагентов *N*-метилпирролидона [10] и ацетонитрила [11].

### Экстракционное облагораживание газойлей вторичных процессов нефтепереработки

Исследована одноступенчатая и пятиступенчатая противоточная экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования, имеющего темно-коричневый цвет, диметилформамидом. В результате одноступенчатой экстракции при массовом соотношении экстрагента и сырья 0.75:1 при температуре 20°C получен осветленный рафинат с выходом 78.0 мас%, в котором содержание серы снизилось с

0.97 до 0.52 мас%, сульфидирующихся соединений — с 29.0 до 20 мас% [12]. При пятиступенчатой противоточной экстракции с еще меньшим соотношением диметилформамида и сырья (0.5:1 мас.) при 40°C с выходом рафината 74.6 мас% содержание в нем серы 0.47 мас% (степень извлечения сераорганических соединений 64.4 мас%), сульфидирующихся соединений — 15 мас% (степень извлечения 61.4 мас%), цетановый индекс повысился на 8 пунктов — до 57.7. Предложена принципиальная технологическая схема установки экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования диметилформамидом, приведены расходы и составы материальных потоков [13]. Рафинат, в котором остаются в основном насыщенные сераорганические соединения, может быть легко гидроочищен при мягких условиях процесса и значительно меньшем расходе водорода.

Рафинат, полученный экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0.4:1, сохранил светло-желтый цвет при хранении в течение 6 мес. После дополнительной адсорбционной доочистки силикагелем КСК рафинат обесцвечивается и выдерживает испытание на термоокислительную стабильность при 150°C в течение 3 ч [14].

В работе [15] исследована экстракционная очистка отбензиненной смеси легких газойлей каталитического крекинга и висбрекинга, взятых в соотношении 30/70 мас%, диметилформамидом в присутствии гексана при массовом отношении к сырью 0.75 и 0.25:1 соответственно. Содержание серы в сырье 0.81 мас%, сульфидирующихся соединений 42 мас%, цетановый индекс — 36.3. В результате пятиступенчатой противоточной экстракции получен рафинат с выходом 59.5 мас%, имеющий цетановый индекс 53.1, содержание серы снизилось до 0.38 мас%, сульфидирующихся соединений — до 20.6 мас%, цветность рафината снизилась до I балла (20 мг I<sub>2</sub>/100 г) с XXXII (1800 мг I<sub>2</sub>/100 г) для сырья.

Газойль висбрекинга коричневого цвета с содержанием серы 0.83 мас%, сульфидирующихся соединений 40.8 мас% с цетановым индексом 40.8 очищали пятиступенчатой противоточной экстракцией диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0.5:1 и 40°C. Получен рафинат с выходом 80.2 мас% с цветностью I балл, содержанием серы 0.67 мас%, сульфидирующихся 32.4 мас%, цетановым индексом 50.5 [16]. В той же работе приведены результаты экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования диметилформамидом при массовом отношении к сырью 0.4:1: выход рафината 82.6 мас%, содержание серы снизилось с 0.69 до 0.53 мас%,

Таблица 2

Характеристика сырья и рафинатов экстракционной очистки смеси атмосферного газойля и газойля висбрекинга диметилформамидом при трехступенчатом процессе в перекрестном токе (опыт № 1) и пятиступенчатой противоточной экстракции (опыт № 2) [18, 19]

Показатель	Сырье	Рафинаты	
		опыт № 1	опыт № 2
Выход рафината, мас%	100	66.5	75.3
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4782	1.4600	1.4628
Плотность при 15°C, г·см <sup>-3</sup>	0.8596	0.8298	0.8350
Температура предельной фильтруемости, °C	3	5	4
Суммарное содержание, мас%: н-парафинов	14.79	19.47	18.53
аренов	31.33	13.95	18.3
в том числе: моноароматических	20.22	11.97	15.5
диароматических	11.00	1.97	2.8
триароматических	0.11	0.01	0.01
Содержание азота, мг·кг <sup>-1</sup>	341	24.4	36.1
Содержание серы, мас%	1.27	0.512	0.6
Степень извлечения, мас%: суммы аренов	—	70.4	56.0
моноароматических	—	60.6	42.3
диароматических	—	85.6	80.0
триароматических	—	94.0	93.2
азотистых соединений	—	95.2	92.0
сернистых соединений	—	73.2	64.4

сульфирующихся — с 42.7 до 30.7 мас%, цетановый индекс повысился на 11 пунктов — до 55.7. Экстракт с индексом корреляции 104 может служить сырьем для получения технического углерода.

При экстракционной очистке легкой фракции н.к. — 234°C газойля висбрекинга фенолом с 10 мас% воды и тяжелой фракции 234°C — к.к. N-метилпирролидоном получен объединенный рафинат, в котором содержание азота снижено в 10 раз по сравнению с сырьем, серы — в 4.2 раза [17].

Смесь атмосферного газойля и газойля висбрекинга в массовом соотношении 70:30, соответствующем их объемам производства в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», была подвергнута одно-, двух- и трехступенчатой экстракции в перекрестном токе, а также пятиступенчатой экстракционной очистке диметилформамидом [18, 19]. Характеристика рафинатов, полученных при трехступенчатой экстракции в перекрестном токе (опыт № 1) и пятиступенчатой противоточной экстракции (опыт № 2) при 40°C и массовом соотношении диметилформамида и сырья 1:1, приведена в табл. 2.

При использовании полученного при противоточной экстракции рафината вместо смеси газойлей вследствие снижения содержания азота, серы, ди- и триароматических углеводородов в 9.4, 2.1 и 4 раза соответственно расход водорода при последующей гидроочистке снижается на 82–104 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья, уменьшается также скорость отравления и закоксовывания катализатора. Полученный ароматический экстракт можно использовать для снижения вязкости котельного топлива вместо газойля висбрекинга, при этом снижается вероятность образования гетерогенной системы при компаундировании с мазутом.

#### Направления повышения эффективности экстракционной очистки среднестиллятных нефтепродуктов

Для повышения эффективности экстракционной очистки дизельных фракций, вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки предложены следующие методы [4, 20]:

1. Использование экстрагентов, образующих гетероазетропы с насыщенными углеводородами сырья и не образующих гомогенных азеотропных смесей с экстрагируемыми компонентами (аренами и гетероатомными соединениями). Этому условию соответствуют диметилформамид и диметилацетамид при экстракционной очистке дизельной фракции и N-метилпирролидон при экстракции из нефтепродуктов с началом кипения более 250°C. В результате удаления насыщенных углеводородов, частично остающихся в экстракционной фазе, при регенерации экстрагентов, отгоняющихся в составе гетероазетропов, повышаются селективность разделения, содержание аренов в ароматическом концентрате и выход рафината.

2. Использование экстракционных систем, включающих полярный экстрагент и неполярный растворитель, ограниченно растворимые друг в друге. При этом снижается содержание насыщенных углеводородов сырья в экстракционной фазе после ректификационного удаления сравнительно низкокипящего неполярного растворителя и увеличиваются коэффициенты разделения.

3. Использование экстракционных систем, включающих полярный экстрагент и неполярный растворитель, например N-метилпирролидон–n-ундекан, образующие гетероазетропную смесь, кипящую на 25° ниже N-метилпирролидона. Возврат части ундекана после разделения охлажденной азеотропной смеси в последнюю ректификационную колонну регенерации экстрагента из экстракционной фазы уменьшает опасность термического и гидролитического разложения N-метилпирролидона и продуктов его окисления, коррозии оборудования.

Исследована экстракционная очистка тяжелой фракции 250°C — к.к. сырья установки Л-24-10/2000 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», содержащей 10.66 мас% ди- и 0.59 мас% три+-ароматических углеводородов N-метилпирролидоном [21]. В результате трехступенчатой экстракции в перекрестном токе при 40°C и массовом соотношении экстрагента и сырья 1:1 получен рафинат с выходом 59 мас% при содержании ди- и три+-ароматических углеводородов 1.75 и 0.0 мас% соответственно. Цетановый индекс рафината повысился с 52.7 для сырья до 63.9 пунктов. При экстракционной очистке атмосферного газойля (фр. 205–373°C) в связи с пониженным началом кипения сырья в качестве экстрагента использовали диметилформамид. При двухступенчатой экстракции в перекрестном токе при 20°C и массовом соотношении экстрагента и сырья 1:1 получен рафинат с выходом 75.2 мас%, в котором содержание серы по сравнению

с сырьем снизилось с 9890 до 5720 мг·кг<sup>-1</sup>, азота — с 218 до 41.7 мг·кг<sup>-1</sup>, диароматических углеводородов — с 9.80 до 2.45 мас%, три+-ароматических углеводородов — с 0.58 до 0.09 мас%, цетановый индекс повысился с 57.2 до 64.2 пункта.

Для экстракционной очистки нефтяных фракций с преобладанием сульфидной серы более эффективны не апротонные, а протонодонорные растворители — фенол, фурфуроловый спирт, образующие водородные связи благодаря неподеленным парам электронов на атомах серы в молекулах насыщенных сераорганических соединений. Так, при экстракционной обессеривании высокосернистой дизельной фракции с содержанием серы 2.02 мас%, выделенной ректификацией из южноузбекских нефтей с преобладанием тиацикланов, фенол более эффективен, чем N,N-диметилацетамид, ацетонитрил, метилцеллозольв, образующий внутримолекулярные водородные связи, а также и по сравнению с другими протонодонорными экстрагентами — фурфуроловым и тетрагидрофурфуроловым спиртами [22]. Для повышения выхода рафината использовали фенол, содержащий 8 мас% воды, и в качестве неполярного растворителя, повышающего селективность, n-гексан.

Фенол образует гетерогенные азеотропы с насыщенными углеводородами дизельной фракции, остающимися в экстракционной фазе, которые дополнительно отгоняются при регенерации фенола, что приводит к повышению выхода рафината. При семиступенчатой противоточной экстракции фенолом с 8 мас% воды в массовом отношении к сырью 3:1 при 50°C получен рафинат с выходом 64.8 мас%, а в присутствии гексана при массовом отношении к сырью 0.5:1 выход рафината возрастает до 72.6 мас%. Содержание серы в рафинате снижается до 0.23 мас%, цетановый индекс возрастает с 46.9 до 57.9 пункта [23]. Разработана принципиальная технологическая схема установки и составлен материальный баланс процесса очистки дизельной фракции экстракционной системой фенол–вода–гексан [24, 25].

Использование смеси фенола с N-метилпирролидоном для экстракционной очистки атмосферного газойля, выделенного из смеси западносибирских нефтей с приблизительно одинаковым содержанием тиофеновой и сульфидной серы, не приводит к синергическому эффекту: степень извлечения сераорганических соединений ниже, чем при использовании чистого N-метилпирролидона [26]. Полученный результат можно объяснить ассоциацией компонентов смешанного экстрагента, образованием межмолекулярных водородных связей. Известно, что как индивидуальные, так и смешанные сильноассоциирован-

ные растворители проявляют низкую растворяющую способность при экстракции.

С целью снижения содержания серы в судовых топливах до перспективного уровня не более 0.5 мас% проведены исследования экстракционной очистки первого вакуумного погона установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» [27]. Характеристика сырья и рафинатов, полученных при массовом соотношении N-метилпирролидона и сырья 2:1 и 3:1, температуре экстракции 40°C приведена в табл. 3. Содержание аренов в сырье и рафинатах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе ProStar (Varian, США); содержание серы — методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (ASTM D 2622) на анализаторе серы Mini-Z (Rigaku, Япония); фракционный состав — микрометодом с объемом пробы 10 мл (ASTM D 7345) на автоматизированном аппарате микродистилляции PMD 110 (ISL, Франция), при котором получают данные о кривой истинных температур кипения (ИТК).

Как следует из данных табл. 3, даже при одноступенчатой экстракционной очистке легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном достигается содержание серы в рафинате менее 0.5 мас%, соответствующее требованиям к судовым топливам, которые будут применяться в открытом море с 2020 г. Повышение выхода рафината возможно добавлением экстракционной системы, включающей кроме N-метилпирролидона неполярный растворитель. Так, при массовом соотношении N-метилпирролидона и ундекановой фракции к сырью 2:1 и 0.3:1 соответственно выход рафината повышается до 64.5 мас%.

Результаты одноступенчатой экстракционной очистки тяжелого вакуумного газойля (фр. 347–500°C) N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 3:1 без использования неполярного растворителя (опыт № 1), а также в присутствии ундекановой фракции при ее массовом соотношении к сырью 0.3:1 (опыт № 2) приведены в табл. 4 [28]. Как следует из данных табл. 4, экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля в присутствии унде-

**Таблица 3**

Характеристика легкого вакуумного газойля и рафинатов одноступенчатой экстракционной очистки N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 2:1 и 3:1 [27]

Показатель	Легкий вакуумный газойль	Рафинаты	
		2:1	3:1
Фракционный состав, °С:			
н.к.	271.6	271 (5%)	271 (5%)
50%	366.1	355	356
к.к.	458.3	436 (95%)	433 (95%)
Содержание серы, мас%	1.65	0.60	0.43
Содержание аренов, мас%:	44.5	25.5	21.4
моно-	24.6	19.6	17.1
ди-	18.9	5.9	4.3
три+-	1	0	0
Плотность при 20°C, кг·см <sup>-3</sup>	888.9	859	855
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4915	1.4755	1.4735
Цетановый индекс	47	55.8	57.1
Выход рафината, мас%	—	59.1	53.4
Степень извлечения, %:			
сернистых соединений	—	78.5	86.1
суммы аренов	—	66.2	74.3
в том числе: моно-	—	52.9	62.9
ди-	—	81.5	87.9
три+-	—	100	100

Таблица 4

Характеристика тяжелого вакуумного газойля и рафинатов одноступенчатой экстракции N-метилпирролидоном (опыт № 1) и экстракционной системой N-метилпирролидон–ундекановая фракция (опыт № 2) [28]

Показатель	Сырье	Рафинаты	
		опыта № 1	опыта № 2
Содержание серы, мас%	1.72	1.01	0.97
Содержание сульфидирующихся, мас%	51.5	32.3	21.1
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	913.4	876	863.1
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.5000	1.4761	1.4860
Цетановый индекс	37	52.1	—
Выход рафината, мас%		49.5	59.9
Степень извлечения, %:			
сернистых соединений		66.1	66.2
сульфидирующихся соединений		69	76.1

кановой фракции более эффективна по сравнению с экстракцией чистым N-метилпирролидоном. О повышенной селективности экстракционной очистки в присутствии неполярного растворителя свидетельствует также повышенная плотность выделенных экстрактов, связанная с меньшим содержанием в них насыщенных углеводородов. Алканы C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub>, содержащиеся в ундекановой фракции, ограниченно растворимы в N-метилпирролидоне, концентрируются в рафинатной фазе и вследствие селективности по отношению к насыщенным углеводородам способствуют их переходу в рафинатную фазу.

Более высокая эффективность экстракционной очистки вакуумных газойлей и мазута при использовании систем N-метилпирролидон–гептан [29] и N-метилпирролидон–ундекан [30] отмечалась ранее в работах, выполненных в СПбГТИ. Преимущество применения в качестве неполярного растворителя ундекана состоит еще и в образовании азеотропной смеси с N-метилпирролидоном с температурой кипения 179°C, что облегчает регенерацию, снижает вероятность разложения N-метилпирролидона и гидролиза продуктов окисления с образованием коррозионно-активных веществ [31].

Как следует из результатов, представленных в табл. 3 и 4, экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля — более сложная задача, чем легкого вакуумного газойля, что можно объяснить удлинением алкильных заместителей в молекулах аренов и гетероциклических компонентов, труднее экстрагирующихся полярными экстрагентами. Тем не менее

даже при одноступенчатой экстракции возможно получение из тяжелого вакуумного газойля компонента судового топлива, удовлетворяющего современным экологическим требованиям по содержанию серы — не более 1 мас%. Дальнейшее углубление экстракционной очистки высококипящих вакуумных дистиллятов возможно при многоступенчатой противоточной экстракции.

Четырехступенчатой противоточной экстракционной очисткой тяжелого вакуумного газойля с содержанием серы 13 974 мг·кг<sup>-1</sup> и азота 1400 мг·кг<sup>-1</sup> N-метилпирролидоном с 1 мас% воды при массовом отношении к сырью 2:1 и температуре 60°C получен рафинат с выходом 91.3 мас%, содержанием серы 6423 мг·кг<sup>-1</sup> и азота 200 мг·кг<sup>-1</sup>. При последующей гидроочистке рафината с использованием никель-молибденового катализатора КГШ-08 при 350°C, давлении 3.5 МПа и объемной скорости подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup> содержание серы в гидрогенизате снижено до 440 мг·кг<sup>-1</sup> [32].

В Астраханском ГТУ предложено для получения экологически чистого дизельного топлива гидроочищенную фракцию разделять на легкий (к.к. < 300°C) и тяжелый компоненты (н.к. > 260°C). Тяжелую фракцию подвергают экстракционной очистке N-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью (0.5–2):1 и температуре 40–70°C, затем полученный рафинат объединяют с легкой гидроочищенной фракцией [33]. Так, в работе [34] из исходной дизельной фракции 180–350°C газоперерабатывающего завода ООО «Газпром добыча Астрахань» были

Таблица 5

Показатели качества исходной дизельной фракции и дизельных топлив, полученных с использованием рафинатов экстракционной очистки образцов № 1–3 тяжелых дизельных фракций N-метилпирролидоном [34]

Показатель	Исходная дизельная фракция	Дизельные топлива с использованием рафинатов из образцов		
		№ 1	№ 2	№ 3
Массовая доля общей серы, %	0.182	0.024	0.027	0.029
Содержание аренов, мас%	20.8	17.9	19.2	20.3
Цетановое число	47.2	61.6	54.5	50.8

выделены три образца тяжелых фракций с пределами выкипания 260–350 (№ 1), 280–350 (№ 2), 300–350°C (№ 3) с выходом 31.5, 21.0 и 12.6 мас% соответственно. В результате одноступенчатой экстракционной очистки тяжелых фракций образца № 1 при массовом соотношении N-метилпирролидона и сырья 1.22:1 а образцов № 2 и 3 при 1:1 мас. и температуре 50, 60 и 65°C соответственно получали рафинаты, которые смешивали с легкими фракциями. Характеристика исходной дизельной фракции и полученных образцов дизельных топлив приведена в табл. 5. При использовании рафината экстракционной очистки образца № 2 выход экстракта составил 5.6 мас% от исходной дизельной фракции, а содержание серы в полученном дизельном топливе снизилось в 6.7 раза, цетановое число повысилось на 7.3 пункта.

Те же авторы в работе [35] использовали в качестве сырья дизельные фракции 230–350°C ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» и 180–360°C с НПЗ ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка». Из исходного сырья выделяли тяжелые фракции с началом кипения >260°C, которые очищали одноступенчатой

экстракцией N-метилпирролидоном при массовом соотношении 2:1 и 20°C для тяжелой фракции с ГПЗ и 2.4:1, температуре 30°C для тяжелой фракции, выделенной из сырья с НПЗ. Характеристика исходного сырья и дизельного топлива, полученного объединением рафинатов с легкими дизельными фракциями, приведена в табл. 6.

В качестве экстрагента для удаления из прямогонной дизельной фракции сера- и азоторганических соединений предложено использовать смеси ацетанилида  $C_6H_5NHCOCH_3$  с диметилформамидом и диметилсульфоксидом [36]. Характеристика исходной дизельной фракции и рафинатов, полученных трехступенчатой экстракционной очисткой при содержании ацетанилида в смешанных экстрагентах 50 мас%, массовом отношении к сырью 3:1 и температуре 40–45°C, приведена в табл. 7. Приведены также результаты экстракционной очистки смесями растворителей, содержащими 40 и 45 мас% ацетанилида, которые уступают экспериментальным данным, представленным в табл. 7.

Таблица 6

Характеристика дизельных фракций до и после экстракционного облагораживания N-метилпирролидоном [35]

Показатель	Фракция 230–350°C ГПЗ		Фракция 180–360°C НПЗ	
	до	после	до	после
Содержание серы, мас%	1.290	0.9857	0.2	0.0476
Содержание аренов, мас%	21.33	16.16	21.7	8.11
Температура застывания, °C	–3.7	0.4	–8.7	–4.6
Плотность, г·см <sup>–3</sup>	0.834	0.823	0.833	0.827
Цетановое число	51.3	65.1	46.5	53.4
Выход, мас%	100	78.56	100	69.91



Таблица 7

Характеристика дизельной фракции и рафинатов экстракционной очистки смесями ацетанилида с диметилформамидом (I) и диметилсульфоксидом (II) [36]

Показатель	Дизельная фракция	Рафинаты экстракционной очистки смесями	
		I	II
Фракционный состав, °С:			
н.к.	199	209	208
50%	298	302	300
96%	360	356	358
Плотность при 20°С, г·см <sup>-3</sup>	0.8507	0.8197	0.8199
Содержание серы, мас%	1.087	0.403	0.61
Содержание азота, мг·кг <sup>-1</sup>	106.4	15	20
Содержание аренов, мас%:	23.36	9.85	12.53
моно-	14.74	9.81	9.91
ди-	7.71	0	2.52
поли-	0.91	0.04	0.1
Цетановый индекс	52	63	62

Недостаток предложенных смесей селективных растворителей:

— высокие температуры плавления (114.3°С) и кипения (304°С) ацетанилида, что осложняет его регенерацию ректификацией из-за образования гомогенных азеотропов с аренами и гетероциклическими компонентами;

— низкая термическая стабильность диметилсульфоксида.

Выход рафинатов составляет 80–85 мас%. После гидроочистки рафинатов при давлении 40 атм, 360°С, объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, отношении водородсодержащий газ (ВСГ)/сырье 300–350 нл/л содержание серы снижается до уровня не более 10 мг·кг<sup>-1</sup>.

Исследована одноступенчатая экстракционная очистка фракции 210–390°С нафталанской нефти, содержащей 20 мас% сульфидирующихся соединений, с показателями преломления  $n_D^{20}$  1.4888 N-метилпирролидоном при его массовом отношении к сырью (1.5–4):1 и температуре от 40 до 90°С [37]. При соотношении 2:1 мас. и 60°С выход рафината составил 80.1 мас%,  $n_D^{20} = 1.4825$ , содержание сульфидирующихся 2.1 мас%. Состав сырья и рафината, полученного в том же опыте, был проанализирован методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле: содержание смол снизилось с 3.98 до 1.6 мас%, средних аренов — с 20.7 до 0.8 мас%, однако вызывает сомнение увеличение содержания

тяжелых аренов с 1.59 в сырье до 2.8 мас% в рафинате.

В работе [38] исследована трехступенчатая противочная экстракционная очистка фракции 360–450°С из смеси удмуртских, самарских и западносибирских нефтей N-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 1.2:1 и температуре по ступеням экстракции 50, 45 и 40°С. Содержание парафинонафтеновых углеводородов в рафинате повысилось по сравнению с сырьем с 60.5 до 77.9 мас%, содержание смол снизилось с 4.1 до 1.1 мас%, легких аренов — с 5.1 до 3.4 мас%, тяжелых аренов — с 27.3 до 9.2 мас%. Однако сомнительны экспериментальные данные по содержанию средних аренов: в сырье — 3.0 мас%, в рафинате — 8.4 мас%. Эти данные не соответствуют содержанию нафталиновых углеводородов: во всех группах, выделенных из рафината, оно ниже, чем в углеводородных группах сырья (табл. 8).

Тяжелая дизельная фракция 315–360°С обессеривалась экстракционным и окислительно-экстракционным методами [39]. В табл. 9 приведена характеристика исходного сырья (образец I) и рафинатов, полученных одноступенчатой экстракцией N-метилпирролидоном при объемном отношении к сырью 2.5:1 и температуре 20°С (образец II), а также окислением фракции кислородом воздуха при 120°С с последующей экстракционной очисткой (образец III) и окислением 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 90°С с экстракцией образующихся сульфидов и сульфонов (образец IV).

Таблица 8

Характеристика фракций, выделенных из сырья (фр. 360–450°C) и рафината экстракционной очистки N-метилпирролидоном [38]

Показатель	Фракции сырья				Фракции рафината			
	парафино-нафтеновые	легкие арены	средние арены	тяжелые арены	парафино-нафтеновые	легкие арены	средние арены	тяжелые арены
Плотность при 20°C, г·см <sup>-3</sup>	0.860	0.916	0.934	0.999	0.854	0.899	0.915	0.923
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4684	1.4985	1.5141	1.5366	1.4601	1.4951	1.5082	1.5150
Содержание серы, мас%	0.43	2.03	3.26	4.54	0.12	1.74	2.46	3.67
Молекулярная масса	358	341	327	269	361	354	304	288
Содержание полициклоаренов, мас%, в том числе:	2.83	10.08	13.56	32.53	0.76	6.95	9.48	19.03
нафталиновых	2.01	6.86	9.11	10.07	0.58	5.44	6.45	9.26
фенантроновых	0.53	1.94	2.57	16.79	0.12	0.90	1.71	6.84
хризеновых	0.28	0.84	1.24	2.62	0.06	0.60	1.08	2.82
пиреновых	0.02	0.04	0.03	1.00	0.00	0.00	0.02	0.11
сумма 1,2-бензантраценовых и 3,4-бензфенантроновых	0	0.40	0.61	2.06	0.00	0.00	0.22	0.00

Как следует из данных табл. 9, наибольшая степень обессеривания тяжелой дизельной фракции достигается в результате предварительного окисления сераорганических компонентов пероксидом водорода с последующей экстракцией. Однако относительно высокая плотность рафината IV свидетельствует о невысокой степени извлечения аренов. При экстракционной очистке без предварительного окисления содержание бициклоаренов снижается с 11.2 в сырье до 3.3 мас% в рафинате (образец II), содержание полициклоаренов — с 6.4 до 3.6 мас%, смол — с 1.2 до 1.0 мас%.

Далее предложено компаундировать рафинат экстракционной очистки фракции 315–360°C с прямой фракцией 150–315°C с последующей гидроочисткой.

В работе [40] отмечается, что ионные жидкости значительно более селективны по отношению к гетероциклическим азотсодержащим соединениям (пирролу, индолу, пиридину, хинолину) при экстракции из модельных смесей с н-гексадеканом, чем полярные органические растворители. Для сравнения приводятся экспериментальные данные, полученные группой авторов из Республики Корея, о коэффици-

Таблица 9

Характеристика сырья и продуктов обессеривания сырья фракции 315–360°C (образец I), рафината экстракционной очистки сырья N-метилпирролидоном (образец II) и рафинатов предварительного окисления сырья воздухом (образец III) и 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (образец IV) [39]

Показатель	Образец			
	I	II	III	IV
Выход рафината, об%	—	75	74	76
Содержание серы, мас%	1.5355	0.4715	0.4785	0.2785
Плотность $\rho_4^{20}$	1.01613	0.87151	0.87815	0.98511
Показатель преломления $n_D^{20}$	—	1.4661	1.4615	1.4650
Кинематическая вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	17.854	10.235	10.497	10.332

ентах распределения азотсодержащих соединений и коэффициентах разделения при экстракции из смесей с гексадеканом диметилформамидом [41], метанолом [42], этанолом [43], N-метилформамидом [44].

Однако, как отмечается в [9], интерпретация полученных результатов о коэффициентах разделения ошибочна, поскольку авторы, например статьи [41], оценивали селективность диметилформамида как отношение коэффициентов распределения экстрагируемых соединений к коэффициенту распределения не гексадекана, а диметилформамида. Поэтому в действительности коэффициенты разделения в системах азотсодержащее соединение–гексадекан при использовании диметилформамида находятся не в пределах 0.14–12.99 [41], а в пределах 19–51 600 [9].

Одноступенчатой экстракционной очисткой дизельной фракции 177–366°C с содержанием аренов 20.1 мас%, серы 166 мг·кг<sup>-1</sup>, цетановым индексом 54.4 ацетонитрилом при массовом отношении к сырью 5:1 и температуре 45°C получен рафинат с выходом 72 мас%, в котором содержание суммы аренов снизилось до 8.6 мас%, серы — до 73.2 мг·кг<sup>-1</sup>, цетановый индекс повысился до 64 пунктов [45]. При этих условиях содержание моно-, ди- и полиароматических углеводородов, составлявшее в сырье 19.6, 0.3 и 0.21 мас%, снизилось в рафинате до 8.3, 0.257 и 0.06 мас% соответственно.

### Способы регенерации экстрагентов из экстракционной и рафинатной фаз

Возможные способы регенерации экстрагентов рассмотрены в учебном пособии [8]. Небольшие количества экстрагентов, остающиеся в рафинатной фазе, отгоняют от рафината ректификацией или удаляют экстракцией водой, которую затем отгоняют от экстрагента. Сложнее регенерируются экстрагенты из экстракционной фазы, что обусловлено более сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных растворителей с аренами и гетероатомными соединениями.

Получили применение следующие способы регенерации экстрагентов:

— ректификационное удаление экстрагентов из экстракционной фазы под вакуумом, с использованием острого водяного пара или инертного газа, снижающих парциальное давление экстрагентов;

— реэкстракция компонентов экстракта из экстракционной фазы сравнительно низкокипящими насыщенными углеводородами, которые затем отгоняют от экстракта; однако этот способ менее эффективен, приводит к усложнению технологической схемы про-

цесса и может быть рекомендован для недостаточно термически стабильных или высококипящих экстрагентов, образующих гомогенные азеотропные смеси с компонентами экстракта;

— экстракция водорастворимого экстрагента из экстракционной фазы водой, однако этот способ также не очень эффективен, так как в экстракционной фазе обычно преобладает экстрагент и для последующей отгонки воды необходимы большие энергозатраты;

— выделение экстракта из экстракционной фазы высаливанием водным раствором NaCl, как, например, в работе [46].

### Направления использования ароматических экстрактов

Возможные направления использования экстрактов, полученных при селективной очистке дизельных фракций и вакуумных газойлей, рассмотрены в книге [47], в главе 6 которой приведены 250 литературных ссылок на оригинальные работы по этому вопросу, и обзорах [48–50]:

- получение технического углерода;
- получение ароматических нефрасов;
- в качестве компонента котельного топлива для снижения его вязкости, предотвращения осаждения смолисто-асфальтеновых компонентов, имеющих параметры растворимости Гильдебранда, близкие с ароматическим экстрактом;
- в составе композиций для растворения асфальтеносмолопарафиновых отложений при нефтедобыче;
- получение технических моющих средств типа алкиларилсульфонатов;
- получение масел — мягчителей для шинной промышленности [50].

### Заключение

Экстракционное облагораживание вакуумных газойлей — перспективное направление производства судовых топлив с содержанием серы не более 0.5 мас%, соответствующим экологическим требованиям к топливам, которые будут применяться с 2020 г. в открытом море. При преобладании в дизельной фракции, атмосферном и легком вакуумном газойле тиофеновой серы снизить содержание серы до 0.1 мас% можно экстракцией апротонными селективными растворителями.

При производстве дизельного топлива с ультранизким содержанием серы (не более 10 мг·кг<sup>-1</sup>) целесообразно комбинирование экстракционной очистки с последующей гидроочисткой рафината при мягких

условиях, позволяющее значительно уменьшить расход водорода, снизить закоксовывание и отравление катализаторов благодаря эффективному удалению полициклоаренов и азотсодержащих соединений. При экстракционной очистке нефтепродуктов, в которых преобладает сульфидная сера, более эффективны протонодонорные растворители, образующие водородные связи с насыщенными сераорганическими соединениями.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Гайле Александр Александрович*, д.х.н., профессор, профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

*Верецагин Андрей Витальевич*, зам. технического директора, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7666-8013>

*Клементьев Василий Николаевич*, к.х.н., старший преподаватель кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9246-298X>; Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/I-1610-2016>; SCIENCE INDEX SPIN-код: 4761-5087

### Список литературы

- [1] Красногорская Н. Н., Габдикеева А. Р., Грушевенко А. Э., Хлесткин Р. Н. Экстракция средних нефтяных фракций. М.: Химия, 1989. 72 с.
- [2] Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций: Сб. трудов ООО «КИНЕФ» / Под ред. А. А. Гайле и В. Е. Сомова. СПб: ИК «Синтез», 1998. 140 с.
- [3] Экстракционная деароматизация нефтяных фракций: Сб. трудов ООО «КИНЕФ» / Под ред. А. А. Гайле и В. Е. Сомова. СПб: СПбГУ, 2002. 324 с.
- [4] Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. СПб: Химиздат, 2008. 736 с.
- [5] Гайле А. А. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 8. С. 1233–1245 [Gaile A. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 8. P. 1311–1324].
- [6] Гайле А. А., Сайфидинов Б. М. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2009. 112 с.
- [7] Гайле А. А., Колесов В. В., Чистяков В. Н., Цхведиани Ю. А., Сайфидинов Б. М. Малотоннажная переработка нефти, газа и газоконденсата / Под ред. А. А. Гайле. СПб: Химиздат, 2010. 336 с.
- [8] Гайле А. А., Сомов В. Е., Камешков А. В. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: Учеб. пособие. Изд. 2-е, испр. и доп. СПб: Химиздат, 2018. 432 с.
- [9] Верецагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Землянский О. В., Бедда Кахино // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2018. № 10. С. 29–37.
- [10] Верецагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Фатун Д. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2017. № 11. С. 17–21.
- [11] Верецагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Долгов С. А., Землянский О. В. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2017. № 12. С. 18–23.
- [12] Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // ХТТМ. 2011. № 3. С. 7–10.
- [13] Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // ХТТМ. 2011. № 5. С. 39–43.
- [14] Гайле А. А., Зайченко Л. П., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2011. № 11. С. 21–23.
- [15] Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // ХТТМ. 2012. № 3. С. 15–19.
- [16] Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2011. № 12. С. 23–27.
- [17] Шлишкин С. Н., Гайле А. А., Бакаушина Д. А., Кузичкин Н. В. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–709 [Shishkin S. N., Gaile A. A., Bakaushina D. A., Kuzichkin N. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 5. P. 654–657].
- [18] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 31 (57). С. 72–74.
- [19] Камешков А. В., Гайле А. А. // Нефтегазопереработка — 2016: Материалы конф. Уфа, 24 мая 2016 г. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2016. С. 29–30.
- [20] Камешков А. В., Гайле А. А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 29 (55). С. 49–60.
- [21] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2015. № 10. С. 6–11.
- [22] Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 465–474 [Gaile A. A., Saifidinov B. M., Kolesov V. V., Kolobovskaya L. L. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 3. P. 445–452].
- [23] Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 475–478

- [Gaile A. A., Saifidinov B. M., Koldobskaya L. L., Kolesov V. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 3. P. 473–476].
- [24] Пат. 2429276 РФ (опубл. 2011). Способ очистки дизельной фракции.
- [25] Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2011. № 3. С. 11–15.
- [26] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Хасанова А. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2015. № 12. С. 3–6.
- [27] Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 40 (66). С. 69–76.
- [28] Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2018. № 9. С. 10–15.
- [29] Пат. 2221836 РФ (опубл. 2004). Способ очистки вакуумных газойлей с одновременным получением сырья для производства технического углерода.
- [30] Пат. 2275413 РФ (опубл. 2006). Способ очистки вакуумных газойлей и мазутов.
- [31] Гайле А. А., Кайфаджян Е. А., Колдобская Л. Л., Залищевский Г. Д., Костенко А. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Техничко-экономические аспекты прогрессивных технологий: Материалы науч.-практ. конф. 4–7 апреля 2005 г., Санкт-Петербург. СПб: Химиздат, 2005. С. 165–171.
- [32] Семенова О. И., Гайле А. А., Боруцкий П. Н., Сальников В. А., Кузичкин Н. В., Смирнова Д. А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. № 36 (62). С. 78–80.
- [33] Пат. 2441055 РФ (опубл. 2012). Способ получения экологически чистого дизельного топлива.
- [34] Аппазов А. Ю., Пыхалова Н. В., Буламедова У. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 2. С. 71–73.
- [35] Аппазов А. Ю., Пыхалова Н. В., Буламедова У. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2012. № 4. С. 12–15.
- [36] Пат. 2513020 РФ (опубл. 2014). Состав селективного растворителя для выделения методом жидкостной экстракции из прямогонной дизельной фракции алкилдибензотиофенов и азотсодержащих соединений.
- [37] Аббасов В. М., Ибрагимова М. Д., Нагиев В. А., Мовзумова П. А., Ализаде А. Э., Наджафова Г. А., Алиев Б. М. // Мир нефтепродуктов. 2014. № 8. С. 14–18.
- [38] Антонов С. А., Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Еремина Ю. В., Бабинцева М. В., Занозина И. И. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2012. № 8. С. 35–37.
- [39] Дезорцев С. В., Кондратьева Я. Ю., Колбин В. А. // Хим. технологии. 2013. № 6. С. 354–359.
- [40] Hizaddin H. F., Hadj-Kali M. K., Ramalingam A., Hashim M. A. // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 405. P. 55–67.
- [41] Kim H.-D., Hwang I.-C., Park S.-J., Lee K.W. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 3. P. 1266–1270.
- [42] Won D.-B., Park S.J., Han K.-J., Kim C.-J. // Fluid Phase Equilib. 2002. V. 193. P. 217–227.
- [43] Hwang I.-C., Kim K.-L., Park S.-J., Han K.-J. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. P. 1919–1924.
- [44] Hwang I.-C., Park S.-J., Seo D.-W., Han K.-J. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 78–82.
- [45] Awad M. M., El-Toukhee Y. M., Hassan E. A., Taha K. K. // Нефтехимия. 2018. Т. 53. № 3. С. 343–349 [Awad M. M., El-Toukhee Y. M., Hassan E. A., Taha K. K. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 5. P. 444–450].
- [46] Ляпина Н. К., Марченко Г. Н., Парфенова М. А., Галкин Е. Г., Гришина Р. Е., Нагуманов Р. М. // Башкир. хим. журн. 2007. Т. 14. № 1. С. 55–61.
- [47] Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справ. СПб: Химиздат, 2000. 544 с.
- [48] Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М., Семенов Л. В. // Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций. СПб: ИК «Синтез», 1998. С. 91–138.
- [49] Гайле А. А., Камешков А. В., Клементьев В. Н., Долгов С. А. // Хим. пром-сть. 2017. Т. 94. № 1. С. 17–26.
- [50] Бенабиди Биал, Гайле А. А., Кузичкин Н. В. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 30 (56). С. 42–48.