

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СУДОВЫХ ТОПЛИВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ И ГАЗОЙЛЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ (ОБЗОР)

© 2023 г. А. А. Гайле<sup>1,\*</sup>, А. В. Камешков<sup>2</sup>, В. Н. Клементьев<sup>1</sup>, А. В. Верещагин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>2</sup> ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши, Ленинградская обл., 187110 Россия

\*E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в редакцию 14 декабря 2022 г.

После доработки 23 марта 2023 г.

Принята к публикации 30 июня 2023 г.

Представлен обзор, в котором обсуждены результаты экстракции ароматических углеводородов, серо- и азотсодержащих соединений из модельных систем селективными растворителями, ионными жидкостями и глубоко эвтектическими растворителями. Приведены результаты экстракционной очистки легкого и тяжелого вакуумных газойлей, газойлей висбрекинга и замедленного коксования. Показано, что экстракционная очистка вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефти позволяет снижать содержание серы в рафинате до уровня менее 0.5 мас. % – соответствующего требованиям к судовым топливам, применяющимся в открытых акваториях; при этом очистка газойлей висбрекинга и особенно газойлей замедленного коксования значительно эффективнее, чем вакуумных газойлей. Степень извлечения азотсодержащих компонентов и полиароматических соединений с использованием в качестве экстрагентов N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона еще выше, чем сернистых соединений.

**Ключевые слова:** вакуумные газойли, газойли висбрекинга, газойли замедленного коксования, экстракция, N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон, судовое топливо

**DOI:** 10.31857/S0028242123030012, **EDN:** IZYGEG

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнения атмосферы с судов», принятыми международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах снижено (с 2020 г.) с 3.5 до 0.5 мас. %. В зонах особого контроля за выбросами оксидов серы, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, допустимое содержание серы в судовом топливе (с 2015 г.) составляет 0.1 мас. %.

Содержание ароматических углеводородов (УВ) в судовых топливах не регламентируется, однако оно ограничено требованиями по значениям цетанового индекса (ЦИ), которые должны составлять для топлив марок DMX, DMA и DMZ, DMB 45, 40, 40 и 35 соответственно. Повышенное содержа-

ние аренов может также привести к завышенной плотности топлив и увеличению выбросов сажи, оксида углерода, канцерогенных веществ, оксидов азота в отработавших газах судовых двигателей. В соответствии с Приложением VI Международной конвенции MARPOL-73/78 с 2016 г. для двигателей новых судов норма оксидов азота составляет 3.4 г NO<sub>x</sub>/кВт·ч в районах контроля выбросов; по сравнению с 2010 г. действующие нормы по выбросам оксидов азота ужесточены на 80%.

Еще более строгие требования по содержанию серы (не более 10 ppm) предъявляются к автомобильным бензинам и дизельным топливам. Они обусловлены использованием в автомобилях каталитических систем нейтрализации выхлопных газов,

содержащих платину, палладий, родий, которые дезактивируются сернистыми соединениями [1]. Срок эффективного действия каталитической системы по очистке отработавших газов должен соответствовать сроку службы автомобилей, то есть обеспечивать пробег 250–300 тыс. км [2].

Гидрооблагораживание дизельных фракций, содержащих низкокачественные газы или вторичных процессов нефтепереработки (висбрекинга, замедленного коксования, каталитического крекинга), приходится проводить при высоких значениях давления (до 8–9 МПа) и температуры (360–380°C), низкой объемной скорости подачи сырья [4] в связи с тем, что скорость гидрогенолиза сераорганических соединений ароматического характера, особенно гомологов дибензотиофена, значительно ниже, чем диалкилсульфидов и тиацикланов [3]. Еще сложнее гидрогенизационное облагораживание вакуумных газойлей и тяжелых газойлей вторичных процессов нефтепереработки. В прямогонных вакуумных газойлях обычно повышено содержание: 4,6-диалкилпроизводных дибензотиофена, для молекул которых проявляются стерические препятствия при подходе к активным центрам катализаторов; сераорганических соединений с числом атомов углерода  $C \geq 15$ , не подвергающихся гидрогенолизу [5].

Газойли вторичных процессов нефтепереработки отличаются от прямогонных нефтяных фракций повышенным содержанием азотсодержащих гетероциклических соединений, дезактивирующих катализаторы гидроочистки [6], что осложняет их переработку [7]. В работе [8] опубликована краткая информация об облагораживании дизельного топлива экстракцией на первой промышленной установке, введенной в эксплуатацию в США в 2001 г. В качестве экстрагента использовали растворитель, состав которого не указан, селективный по отношению к тиофенам, ароматическим и диеновым углеводородам (УВ).

Актуальной проблемой остается и поиск эффективных экстрагентов для селективной очистки вакуумных газойлей, легких и тяжелых газойлей вторичных процессов нефтепереработки с целью получения компонентов судовых топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям. Те компоненты, которые трудно удаляются при гидроочистке – азот- и сераорганические гетероциклические

соединения ароматического характера, полиароматические УВ, наиболее легко экстрагируются поллярными селективными растворителями.

В связи с тем, что ограничения по содержанию серы к судовым топливам значительно менее строгие, чем к автомобильному топливу, успешное решение этой проблемы реально.

### СЕЛЕКТИВНОСТЬ И РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭКСТРАГЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДЕЛЬНЫМ СИСТЕМАМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, АРОМАТИЧЕСКИЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Оценка групповой селективности и растворяющей способности растворителей по отношению к экстрагируемым компонентам может быть проведена с использованием предельных коэффициентов активности, то есть коэффициентов активности разделяемых соединений при их бесконечном разбавлении в растворителях ( $\gamma_i^0$ ). Информация о значениях  $\gamma_i^0$  УВ и гетероатомных компонентов содержится в справочниках [9–11]. Предельные коэффициенты активности различных УВ в 506 растворителях, определенные с помощью газожидкостной хроматографии по методике [12] в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, опубликованы в справочнике [13] и монографии [14].

В обзоре [15] приведены предельные коэффициенты активности различных УВ в 59 наиболее селективных, по отношению к бензолу, ионных жидкостях, для которых отношение значений  $\gamma_i^0$  гексана и бензола  $\gamma_i^0/\gamma_6^0 \geq 9$ . По отношению к системе гексан–бензол 22 ионные жидкости более селективны по сравнению с сульфоланом – наиболее селективным экстрагентом из применяющихся в промышленности. По критерию растворяющей способности они уступают N-метилпирролидону за исключением бис(трифторметилсульфонил)имида триэтилсульфония. Однако молярная масса этой ионной жидкости более чем в 4 раза выше, чем N-метилпирролидона, поэтому удельный удерживаемый объем бензола в N-метилпирролидоне при одинаковой температуре в 4 раза больше. Как отмечается в обзоре [15], при значительных раз-

**Таблица 1.** Результаты одноступенчатой экстракции в трехкомпонентных системах *n*-ундекан экстрагируемый компонент растворитель N,N-диметилформамид при 20°C. Массовое соотношение экстрагента к сырью 1:1

Экстрагируемый компонент, 10 мас. %	$K_2$	$\beta$	$\alpha$ , мас. %
<i>n</i> -Додецилбензол	0.118	2.73	10.6
1,4-Диизопропилбензол	0.374	8.11	28.1
Дурол	1.50	30.2	63.3
Дифенил	2.51	44.3	75.1
1-Метилнафталин	2.95	53.8	78.1
Нафталин	3.34	78.4	78.4
Бензотиофен	3.72	62.6	82.1
Флуорен	4.36	95.6	84.1
Аценафтен	4.40	105	84.1
Антрацен	4.82	92	85.6
Фенантрен	5.08	101	86.2
Флуорантен	5.27	86.1	86.8
Пирен	5.21	86.2	86.9
Дибензофуран	8.82	201	91.5
Дифениламин	9.71	216	92.3
Дибензотиофен	11.2	252	93.2
Индол	23.0	591	96.6
Карбазол	63.8	1729	98.8

личиях молярных масс растворителей корректнее в качестве критерия растворяющей способности, от которого зависит необходимое соотношение растворителя к сырью, использовать не величину  $1/\gamma_6^0$ , как предложено в сообщении [16], а удельный удерживаемый объем бензола.

В обзоре [15] приведены результаты одноступенчатой экстракции тиофена, дибензотиофена и азотсодержащих соединений (пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиперидина) из модельных смесей с алканами, а также рассчитаны коэффициенты распределения и коэффициенты разделения. Отмечены недостатки ионных жидкостей – сложность их получения и очистки, отсутствие промышленного производства, высокая вязкость, снижающая КПД контактных устройств экстракторов, высокая селективность по молекулярным массам. Последний критерий, предложенный в работе [16], оцениваемый отношением предельных коэффициентов активности в растворителях углеводородов-гомологов, например гептана и гексана ( $\gamma_{\text{гп}}^0/\gamma_{\text{г}}^0$ ), в отли-

чие от групповой селективности должен быть невысоким, что особенно важно при экстракционной очистке нефтепродуктов с широкими пределами кипения.

Меньшие коэффициенты активности тиофена по сравнению с бензолом объясняются повышенной электронодонорной способностью тиофена (из-за сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с двойными связями тиофенового цикла) и большей стабильностью  $\pi$ -комплексов с ионными жидкостями [17].

В обзоре [18] приведены: групповая селективность, растворяющая способность и селективность по молекулярным массам сравнительно низкокипящих растворителей, которые могут использоваться для экстракционной очистки вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки – ацетона, метанола, ацетонитрила, диметилсульфоксида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида, 2-метоксиэтанола, фурфурола и N-метилпирролидона.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость–жидкость в системах *n*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–N,N-диметилформамид при содержании экстрагируемого компонента в сырье 10 мас. % и массовом соотношении экстрагента к сырью 1:1 [19], где  $K_2$  – коэффициенты распределения экстрагируемых компонентов,  $\beta$  – коэффициенты разделения,  $\alpha$  – степень извлечения арена или гетероциклического соединения.

Экстракция тех же компонентов из модельных систем с *n*-ундеканом при аналогичных условиях исследована при использовании в качестве экстрагентов N-метилпирролидона [20] и ацетонитрила [21].

Зависимости степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения  $K_2$  описываются экспоненциальными уравнениями с коэффициентами детерминации 0.998–0.999. Наличие такой корреляции обусловлено тем, что коэффициенты распределения – комплексная характеристика, зависящая не только от селективности растворителя по отношению к разделяемой системе, как коэффициент разделения, но и от растворяющей способности.

Степень извлечения гомологов бензола с длинными алкильными заместителями, как следу-

ет из данных табл. 1, невелика, бициклоаренов значительно выше – 75–78%. При дальнейшем увеличении числа ароматических циклов повышается электронодонорная способность аренов, стабильность  $\pi$ -комплексов с молекулами N,N-диметилформамида, поэтому степень извлечения три- и тетрациклоаренов возрастает до 85–87%.

Еще более эффективно экстрагируются бензолотиофена по сравнению с аренами с тем же числом ароматических циклов: бензотиофен по сравнению с нафталином, дибензотиофен по сравнению с антраценом и фенантроном. Это объясняется как повышенной электронодонорной способностью гомологов и бензолов тиофена, так и наличием у них дипольных моментов, проявлением дополнительного диполь-дипольного (ориентационного) взаимодействия с молекулами полярных экстрагентов. Самая высокая степень извлечения, на уровне 97–99%, достигается для азотсодержащих соединений ароматического характера, что обусловлено наличием в их молекулах подвижного атома водорода при азоте, способного к образованию водородной связи с протоноакцепторными растворителями, к которым относятся N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон и ацетонитрил.

Расположение экстрагируемых компонентов в ряд по степени извлечения остается одинаковым независимо от типа экстрагента: гомологи бензола < бициклоарены < бензотиофен < гибридные УВ с двумя ароматическими кольцами < трициклоарены < пирен < гетероциклические кислород- и сераорганические соединения с двумя конденсированными бензольными циклами (дибензофуран, дибензотиофен) < азотсодержащие гетероциклические соединения (индол, карбазол). Этот ряд согласуется с электронодонорной способностью аренов и гетероциклических соединений ароматического характера, рассчитанной с использованием калориметрических данных об энтальпиях смешения и специфического взаимодействия с ацетонитрилом [22].

По термодинамическому критерию групповой селективности по отношению к аренам (отношение предельных коэффициентов активности гексана и бензола) N,N-диметилформамид и N-метилпирролидон почти одинаково эффективны: например, при 60°C их селективность составляет 8.8 и 9.2 соответственно, а ацетонитрил менее эф-

фективен – 6.1 [9]. Однако степень извлечения аренов и гетероциклических соединений при массовом соотношении растворителей к сырью 1:1 снижается в следующем ряду: N,N-диметилформамид > N-метилпирролидон > ацетонитрил.

Меньшая эффективность N-метилпирролидона по сравнению с N,N-диметилформамидом при экстракции может быть объяснена чрезмерно высокой растворяющей способностью первого растворителя. В результате, содержание N,N-диметилформамида в рафинатной фазе составляет всего 4–5 мас. %, а N-метилпирролидона – 15–25 мас. %, что приводит к большему удерживанию ароматических компонентов последним растворителем.

Степень извлечения насыщенных сераорганических соединений (додекантиола, диметилсульфида) из модельной смеси с гептаном и октаном при экстракции апротонными селективными растворителями (N,N-диметилформамидом, N-метилпирролидоном, ацетонитрилом) значительно ниже, чем тиофена и дибензотиофена [23].

Интересно отметить, что при одноступенчатой экстракции сераорганических соединений из модельной смеси с алканами (изооктан–гептан) степень извлечения N-метилпирролидоном (при его массовом соотношении к сырью 1:1 и температуре 35°C) для тиофена составляет 83.5%, а для дибутилсульфида – лишь 48.6% [24]. Насыщенные сераорганические соединения не способны к образованию  $\pi$ -комплексов с селективными растворителями, однако они образуют водородные связи из-за наличия неподеленных электронных пар атомов серы, не находящихся в сопряжении с двойными связями, с протонодонорными растворителями.

На основе экспериментальных данных о селективности около 40 растворителей по отношению к насыщенным и ароматическим сераорганическим соединениям, исследованной методом газожидкостной хроматографии в цикле работ [25–29], были сделаны следующие выводы [26]:

- растворители селективны при выделении циклических сульфидов (в данной работе – тиофена) и диалкилсульфидов из смесей с алканами;
- апротонные растворители при разделении смеси диизопропилсульфид – толуол предпочитают экстрагировать толуол, а протонодонорные

Таблица 2. Результаты экстракционной очистки легкого вакуумного газойля\*

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<b>Сырье: фр. 272–458°C, S 1.65 мас. %, N 705 ppm</b>			
<b>Содержание аренов, мас. %: моно – 24.6, ди – 18.9, три+ – 1.0. <math>n_D^{20}</math> 1.4985, <math>\rho_4^{20} = 0.8889</math>, ЦИ = 47</b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон			
(а) S/F = 1:1, T = 40°C, N = 1	V = 68.8 мас. %, S 1.06 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 21.6, ди – 8.2, три+ – 0.5; $n_D^{20}$ 1.4810, $\rho_4^{20} = 0.876$ , ЦИ = 50.9	[38]	
(б) S/F = 1.5:1, T = 40°C, N = 1	V = 63.7 мас. %, S 0.68 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 20.1, ди – 6.9, три+ – 0.1; $n_D^{20}$ 1.4775, $\rho_4^{20} = 0.864$ , ЦИ = 54.2		
(в) S/F = 2:1, T = 40°C, N = 1	V = 59.1 мас. %, S 0.60 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 19.6, ди – 5.9, три+ – <0.1; $n_D^{20}$ 1.4755, $\rho_4^{20} = 0.859$ , ЦИ = 55.8		
(г) S/F = 3:1, T = 40°C, N = 1	V = 59.1 мас. %, S 0.43 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 17.1, ди – 4.3, три+ – <0.1; $n_D^{20}$ 1.4735, $\rho_4^{20} = 0.855$ , ЦИ = 57.1		
Экстрагент: N-метилпирролидон–ундекановая фракция: ундекановая фракция/соотношение ундекановая фр./сырье 0.3:1 по массе			
(а) N-Метилпирролидон/F = 1.5:1, T = 40°C, N = 1	V = 68.1 мас. %, S 0.99 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 20.2, ди – 9.2, три+ – 0.2		
(б) N-Метилпирролидон/F = 2:1, T = 40°C, N = 1	V = 64.5 мас. %, S 0.92 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 21.5, ди – 7.5, три+ – 0.1		
(в) N-Метилпирролидон/F = 3:1, T = 40°C, N = 1	V = 59.6 мас. %, S 0.78 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 19.2, ди – 5.9, три+ – 0.1		
Экстрагент: N-метилпирролидон			
(а) S/F = 2:1, T = 40°C, N = 2 Экстракция в перекрестном токе	V = 46.5 мас. %, S 0.52 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 15.2, ди – 2.1, три+ – 0.0; $n_D^{20}$ 1.4705, $\rho_4^{20} = 0.848$ , ЦИ = 59.3		
(б) S/F = 2:1, T = 40°C, N = 3 Экстракция в перекрестном токе	V = 39.6 мас. %, S 0.35 мас. %, N 167 ppm Содержание аренов, мас. %: моно – 10.4, ди – 1.1, три+ – 0.0; $n_D^{20}$ 1.4685, $\rho_4^{20} = 0.840$ , ЦИ = 62.1		
<b>Сырье: фр. 192–539°C (по данным кривой ИТК – истинных температур кипения), S 1.57 мас. %, N 448 ppm</b>			
<b>Содержание аренов: 44.5 мас. % <math>n_D^{20}</math> 1.5025, <math>\rho_4^{20} = 0.8889</math>, ЦИ = 46.9</b>			
Экстрагент: ацетонитрил			
(а) S/F = 1:1, T = 25°C, N = 1	V = 85.9 мас. %, S 1.33 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4955, $\rho_4^{20} = 0.885$ , ЦИ = 47.8	[39]	
(б) S/F = 1.5:1, T = 25°C, N = 1	V = 84.4 мас. %, S 1.26 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4935, $\rho_4^{20} = 0.873$ , ЦИ = 50.6		
(в) S/F = 2:1, T = 25°C, N = 1	V = 79.6 мас. %, S 1.19 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4915, $\rho_4^{20} = 0.868$ , ЦИ = 52.0		
(г) S/F = 3:1, T = 25°C, N = 1	V = 69.9 мас. %, S 0.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4890, $\rho_4^{20} = 0.863$ , ЦИ = 54.3		
(е) S/F = 2:1 мас., T = 25°C, N = 2 Экстракция в перекрестном токе	V = 65.6 мас. %, S 0.89 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4860, $\rho_4^{20} = 0.860$ , ЦИ = 55.2		
Экстрагент: ацетонитрил–гексан			
Ацетонитрил/гексан/сырье 2.6/0.56/1 мас., T = 25°C, N = 1	V = 89.0 мас. %, S 1.13 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4920, $\rho_4^{20} = 0.870$ , ЦИ = 51.4		

Таблица 2. (продолжение)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<b>Сырье: фр. 272–458°C, S 1.65 мас. %, N 705 ppm</b>			
<b>Содержание аренов, мас. %: моно – 24.6, ди – 18.9, три+ – 1.0, <math>n_D^{20}</math> 1.4985, <math>\rho_4^{20} = 0.8889</math>, ЦИ = 47</b>			
Экстрагент: N,N-диметилформамид			
(а) S/F = 1:1 мас., T = 40°C, N = 4	B = 79.2 мас. %, S 0.95 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4905, $\rho_4^{20} = 0.8750$	[40]	
(б) S/F = 1.7:1 мас., T = 40°C, N = 4	B = 69.2 мас. %, S 0.73 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4865, $\rho_4^{20} = 0.8729$		
(в) S/F = 2.5:1 мас., T = 40°C, N = 4	B = 65.0 мас. %, S 0.57 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4850, $\rho_4^{20} = 0.8717$		
Экстрагент: N-метилпирролидон			
(а) S/F = 2.58:1 мас., T = 40°C, N = 4	B = 52.5 мас. %, S 0.43 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4690, $\rho_4^{20} = 0.8440$		
(б) S/F = 2.97:1 мас., T = 40°C, N = 4	B = 45.9 мас. %, S 0.35 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4680, $\rho_4^{20} = 0.8395$		
<b>Сырье: фр. 305–390°C, S 1.56 мас. %, N 0.22 мас. %</b>			
<b>Сульфидирующиеся соединения – 43.4 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4982, <math>\rho_4^{20} = 0.8889</math></b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода 97/3 мас. %			
S/F = 3:1 мас., T = 30°C, N = 5 Противоточная экстракция	B = 60.4 мас. %, S 0.58 мас. %, N 0.12 мас. % Сульфидирующиеся соединения – 15.8 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4755, $\rho_4^{20} = 0.8419$	[41]	
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (97/3 мас. %)–пентан			
S/F = 5:1 мас., Пентан/F = 1:1 мас., T = 30°C, N = 5 Противоточная экстракция	B = 66.2 мас. %, S 0.60 мас. %, N 0.08 мас. % Сульфидирующиеся соединения – 17.1 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4780, $\rho_4^{20} = 0.8428$		
<b>Сырье: фр. 270–380°C, S 1.40 мас. %, N 0.1 ppm</b>			
<b>Сульфидирующиеся соединения – 32.5 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4919, <math>\rho_4^{20} = 0.8841</math></b>			
Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %)–пентан			
S/F = 5:1 мас. Пентан/F = 1:1 мас., T = 30°C, N = 5 Противоточная экстракция	B = 77.2 мас. %, S 0.45 мас. %, N 0.04 мас. % Сульфидирующиеся соединения – 13.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4752, $\rho_4^{20} = 0.8540$	[41]	
Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %), неполярный растворитель гептан–толуол (99/1 мас. %)			
S/F = 5:1 мас. Неполярный растворитель/F = 0.5:1 мас., T = 50°C, N = 5	B = 70.3 мас. %, S 0.37 мас. %, N 0.05 мас. % Сульфидирующиеся соединения – 9.5 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4710, $\rho_4^{20} = 0.8440$		

\* Обозначения в табл. 2, 4–7: В – выход рафината; S – содержание серы, мас. % или ppm; N – содержание азота, ppm или мас. %; ЦИ – цетановый индекс (определяется не всегда); S/F – соотношение растворитель/сырье; N – число теоретических ступеней экстракции; экстракция в перекрестном токе проводится на каждой ступени чистым экстрагентом, а противоточная экстракция – экстракционной фазой следующей ступени, при этом сырье и экстрагент подаются противотоком.

растворители (фенол, крезолы, хлорфенол) селективны по отношению к диалкилсульфидам;

– селективность большинства растворителей к системе тиофан–толуол низкая, за исключением протонодонорных экстрагентов – фенола, анилина, фурфуроливого спирта;

– ароматические растворители (фенол) селективнее насыщенных аналогов (циклогексанол) при разделении тиацикланов и аренов;

– селективность растворителей-гомологов к сераорганическим соединениям снижается с увели-

чением числа углеродных атомов в молекулах растворителей.

Отмечается корреляция между селективностью растворителей по отношению к системам гептан–2-метилтиофан и гептан–толуол [28]. При одинаковом числе углеродных атомов в молекулах сераорганических соединений величины коэффициентов активности изменяются в ряду [29]: диалкилсульфид > алкилмеркаптан > тиофан > тиофен.

Таким образом, наиболее трудноудаляемые сераорганические соединения при экстракционной

очистке нефтяных фракций – диалкилсульфиды; наиболее легко при использовании апротонных растворителей, селективных по отношению к ароматам, экстрагируются гомологи и бензолы тиофена; при использовании протонодонорных растворителей типа фенола возможно экстракционное удаление тиацикланов и диалкилсульфидов.

В последние 20 лет в качестве экстрагентов при разделении смесей органических веществ и очистке нефтепродуктов исследованы так называемые глубоко эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DESs) [30–36] – эвтектические смеси двух или более соединений, в которых присутствуют доноры и акцепторы водородных связей. Их преимущества по сравнению с ионными жидкостями – простота получения из относительно дешевого сырья, биоразлагаемость, низкая токсичность.

Распространенные компоненты DESs: хлориды переходных металлов и их гидраты – молочная кислота; хлорид холина–мочевина; четвертичные аммониевые соли–амиды карбоновых кислот и их производные; четвертичные фосфониевые соли–алкилалифатические или алициклические спирты [30–31].

Некоторые DESs проявляют достаточно высокую эффективность при экстракции азот- и сераорганических компонентов из модельных смесей с алканами. Так, степень извлечения хинолина и индола при одноступенчатой экстракции из октана эвтектической смесью триэтиламин–*o*-гидроксibenзойная кислота при массовом отношении к сырью 1:1 и температуре экстракции 30°C составила 95.3 и 92.7% соответственно [32]. Степень извлечения пиридина и карбазола при одноступенчатой экстракции из гептана системой хлорид холина–гликолевая кислота (мольное отношение компонентов 1:1) при 35°C и массовом отношении к сырью 1:1 около 100 и 80.4% соответственно [35]. Эффективны при экстракции пиридина также следующие DESs: хлорид холина – малоновая кислота (или фенилуксусная, фенилпропионовая кислоты), глицерин – лимонная кислота – степень извлечения пиридина более 96%. Однако степень извлечения карбазола, не являющегося сильным органическим основанием, как правило, ниже, чем при использовании N,N-диметилформамида или диметилсульфоксида [35, 36].

Эффективность экстракции сераорганических соединений ниже, чем азотистых оснований. Так, при использовании DES-растворителя бромид метилтрифенилфосфония–триэтиленгликоль (мольное соотношение компонентов 1:4 при экстракции из гептана при 25°C и массовом отношении экстрагент : сырье = 1:1) степень извлечения составляет для толуола, тиофена и хинолина 7.5, 32.7 и 89.9% соответственно [37]. Степень извлечения хинолина и тиофена выше, а толуола ниже, чем при использовании триэтиленгликоля.

Обзор литературных источников по экстракции тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена, 4-метилдибензотиофена с использованием различных DESs приведен в работе [34].

#### ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Легкий вакуумный газойль ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», экстракционная очистка которого исследована в работе [38], характеризуется содержанием серы, превышающим требования к судовым топливам для открытых акваторий в 3.3 раза, и достаточно высоким началом кипения, позволяющим использовать для экстракционной очистки не только N,N-диметилформамид, но и N-метилпирролидон (табл. 2). Даже при одноступенчатой экстракции этого образца сырья N-метилпирролидоном при массовом отношении экстрагента к газойлю 3:1 содержание серы в рафинате снижено в 3.8 раза, содержание бициклоаренов – в 4.4 раза, практически полностью удаляются полиароматические УВ, на порядок снижается содержание азота. Эффективное удаление ароматических УВ и гетероциклических соединений приводит к увеличению цетанового индекса на 10 пунктов.

Основной недостаток экстракционной очистки легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном – невысокий выход рафината. При использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–ундекановая фракция выход рафината возрастает, но снижается его качество, поскольку в нем остается больше сераорганических соединений.

Поскольку степень извлечения экстрагируемых компонентов во многом зависит от кратности и

направления движения растворителя в процессе экстракции, проведение двух- и трехступенчатой экстракционной очистки газойля в перекрестном токе позволяет снизить массовое соотношение N-метилпирролидона к сырью до 2:1 с получением рафината, практически удовлетворяющего требованиям к судовым топливам, но с низким отбором рафината. Использование менее эффективного, по сравнению с N-метилпирролидоном, ацетонитрила даже при трехступенчатой экстракции в перекрестном токе при том же отношении экстрагент: сырье 2:1 не приводит к снижению содержания серы в рафинате до требуемого уровня – 0.5 мас. % [39].

При противоточной экстракционной очистке легкого вакуумного газойля N,N-диметилформамидом в роторно-дисковом экстракторе, соответствующем по эффективности четырем теоретическим ступеням контакта, при массовом отношении экстрагент:сырье = 2.5:1 содержание серы снижается до 0.57, а при близком отношении N-тилпирролидона до 0.43 мас. % [40].

Ранее в работе [41] была проведена очистка более узкокипящей фракции легкого вакуумного газойля того же нефтеперерабатывающего завода с меньшей температурой конца кипения и содержанием серы. Как известно, чем более узкокипящая фракция подвергается селективной очистке, тем эффективнее процесс экстракции, тем выше качество получаемого рафината, что обусловлено увеличением отношения коэффициентов активности ключевых, наиболее трудно разделяемых компонентов – низкокипящих насыщенных УВ и высококипящих экстрагируемых компонентов [42].

Кроме того, в качестве экстрагентов использовали N-метилпирролидон и N,N-диметилформамид, содержащие для повышения селективности 3 мас. % воды, а также экстракционные системы, включающие неполярный растворитель – *n*-пентан [41]. Как следует из табл. 2, такая пятиступенчатая противоточная экстракция с использованием N,N-диметилацетамида позволяет снизить содержание серы в рафинате до уровня менее 0.5 мас. % при использовании в качестве неполярных растворителей *n*-пентана или смеси *n*-гептана с 1 мас. % толуола, моделирующей состав рафината, получаемого на установках экстракции ароматических УВ из риформата фракции 62–140°C. Несколько менее эффективна экстракционная очистка легкого вакуум-

ного газойля N-метилпирролидоном с 3 мас. % воды и экстракционной системой с *n*-пентаном, однако при их использовании сырье имело повышенную температуру конца кипения и содержало больше серы и сульфурюющих соединений – аренов и гетероциклических компонентов ароматического характера.

Эффективность тех же растворителей – ацетонитрила, N,N-диметилформамида и N-метилпирролидона при экстракционной очистке легкого вакуумного газойля исследована также в работе [43]. Газойль, использованный в этой работе, характеризуется невысоким содержанием серы, но, судя по сравнительно высокой плотности и низкому значению цетанового индекса, – повышенным содержанием ароматических углеводородов. При массовом соотношении растворителей к сырью от 1:1 до 2,5:1 и числе ступеней экстракции при  $N = 1, 2$  и. Лучшие результаты экстракционной очистки растворителями при 50°C и массовых соотношениях к сырью 2,5:1 представлены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, наименьшее содержание серы и максимальное увеличение ЦИ рафината по сравнению с сырьем – на 20.5 пунктов достигается при использовании N-метилпирролидона; однако выход рафината при этом наименьший. Необходимо отметить, что низкий выход рафината при использовании всех экстрагентов объясняется тем, что трехступенчатая экстракция проводилась в перекрестном токе. При противоточной экстракции, обычно применяемой в промышленности, выход рафината должен повыситься, однако качество его снизится. Рафинаты экстракционной очистки малосернистого легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном и N,N-диметилформамидом соответствуют по содержанию серы судовым топливам, применяющимся не только в открытых акваториях, но и в районах контроля отработавших газов, что обусловлено невысоким содержанием серы в сырье.

#### ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля с целью получения судового топлива – более сложная проблема, чем очистка легкого. С утяжелением фракционного остатка возрастает содер-

**Таблица 3.** Характеристика сырья и рафинатов трехступенчатой экстракционной очистки растворителями – ацетонитрилом, N-метилпирролидоном, N,N-диметилформамидом

Свойства	Сырье	Рафинаты экстракционной очистки		
		ацетонитрил	N-метилпирролидон	N,N-диметилформамид
Содержание серы, ppm	2157	1007	543	575
Выход рафината, мас. %	–	44.8	38.5	40.6
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	926	879	842	851
Фракционный состав (ASTM D86), °C:				
н.к.	178	173	171	170
10 об. %	214	208	202	205
50 об. %	256	252	247	249
65 об. %	269	266	261	263
90 об. %	306	301	300	298
к.к.	326	319	317	318
Вязкость при 20°C, сСт	5.94	6.03	6.09	6.07
$T_{\text{заст}}^{\circ\text{C}}$	–33	–27	–24	–24
Цетановый индекс	24.5	34.9	45.0	42.6

жание серы и азота, молекулы гетероциклических компонентов и аренов имеют более длинные алкильные заместители или насыщенные циклы, которые труднее экстрагируются из-за повышенных коэффициентов активности в полярных растворителях.

Содержание серы в тяжелом газойле ООО «ПО Киришнефтеоргсинтез», результаты экстракционной очистки которого представлены в табл. 4, превышает допустимый уровень в судовых топливах (0.5 мас. %) в 3.44 раза. Использованное в работах [40, 44] сырье характеризуется также высоким содержанием сульфидирующихся соединений и низким цетановым индексом.

Одноступенчатая экстракция тяжелого вакуумного газойля N-метилпирролидоном позволяет значительно снизить содержание сульфидирующихся соединений и, как следствие, повысить цетановый индекс, но содержание серы в рафинате даже при массовом соотношении экстрагента к сырью 3:1 снижается лишь до 1 мас. % при выходе рафинате около 50 мас. %. Выход рафината повышается при использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–ундекановая фракция, но содержание серы в рафинате при этом повышается [44]. Ундекан образует с N-метилпирролидоном азеотроп с температурой кипения 179°C, что должно облегчить его регенерацию и снизить опасность термического разложения и гидроли-

за N-метилсукцинимиды – продукта окисления N-метилпирролидона с образованием коррозионно-активной янтарной кислоты [47].

При очистке тяжелого вакуумного газойля в роторно-дисковом экстракторе эффективностью около четырех теоретических ступеней для снижения вязкости системы и повышения КПД контактных устройств в качестве неполярного растворителя в составе экстракционной системы с N-метилпирролидоном вместо ундекановой фракции можно использовать рафинат установки бензольного риформинга. В результате экстракционной очистки этой экстракционной системой получен рафинат с содержанием серы 0.57 мас. %. Степень извлечения сернистых соединений составила 83.7 мас. %, азотсодержащих компонентов – 93.8 мас. % [40]. Содержание серы в рафинате несколько выше требуемого экологического уровня, однако смешением рафинатов, полученных из легкого и тяжелого вакуумных газойлей, можно обеспечить содержание серы в судовом топливе 0.5 мас. %.

Ранее [45] пятиступенчатой противоточной экстракцией в системе термостатированных делительных воронок по методике [48], моделирующей противоточную экстракцию, из тяжелого вакуумного газойля с меньшим содержанием серы и сульфидирующихся соединений получен рафинат с тем же

**Таблица 4.** Результаты экстракционной очистки тяжелого вакуумного газойля

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<b>Сырье: фр. 347–500°C, S 1.72 мас. %, N 1290 ppm</b>			
<b>Сульфорирующиеся соединения – 51.5 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.5000, <math>\rho_4^{20} = 0.9134</math>, ЦИ = 37</b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон			
(а) $S/F = 1:1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 84.5 мас. %, S 1.40 мас. %, сульфорирующихся соединений – 39.3 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4960, $\rho_4^{20} = 0.89$ , ЦИ = 46.8	[44]	
(б) $S/F = 1.5:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 71.9 мас. %, S 1.33 мас. %, сульфорирующихся соединений – 36.8 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4809, $\rho_4^{20} = 0.885$ , ЦИ = 49.2		
(в) $S/F = 2:1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 54.9 мас. %, S 1.28 мас. %, сульфорирующихся соединений – 33.6 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4775, $\rho_4^{20} = 0.880$ , ЦИ = 50.1		
(г) $S/F = 3:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 49.5 мас. %, S 1.01 мас. %, сульфорирующихся соединений – 32.3 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4761, $\rho_4^{20} = 0.876$ , ЦИ = 52.1		
(д) $S/F = 2:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 2$ Экстракция в перекрестном токе	V = 49.3 мас. %, S 1.07 мас. %, сульфорирующихся соединений – 28.6 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4720, $\rho_4^{20} = 0.869$ , ЦИ = 53.5		
(е) $S/F = 2:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Экстракция в перекрестном токе	V = 35.5 мас. %, S 0.95 мас. %, сульфорирующихся соединений – 21.2 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4680, $\rho_4^{20} = 0.863$ , ЦИ = 55.3		
Экстрагент: N-метилпирролидон–ундекановая фракция			
(а) N-Метилпирролидон/ $F = 1.5:1$ мас. фр. $C_{11}/F = 0.3:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 80.7 мас. %, S 1.30 мас. %, сульфорирующихся соединений – 42.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4930, $\rho_4^{20} = 0.8867$	[40]	
(б) N-Метилпирролидон/ $F = 2:1$ мас. фр. $C_{11}/F = 0.3:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 65.7 мас. %, S 1.21 мас. %, сульфорирующихся соединений – 32.2 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4905, $\rho_4^{20} = 0.8762$		
(в) N-Метилпирролидон/ $F = 3:1$ мас. фр. $C_{11}/F = 0.3:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 59.9 мас. %, S 0.97 мас. %, сульфорирующихся соединений – 21.1 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4860, $\rho_4^{20} = 0.8631$		
Экстрагент: N-метилпирролидон–рафинат бензольного риформинга (РБР)			
(а) N-Метилпирролидон/ $F = 2:1$ мас. РБР/ $F = 0.5:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 2$ Экстракция в перекрестном токе	V = 43.1 мас. %, S 0.75 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4825, $\rho_4^{20} = 0.8774$		
(б) N-Метилпирролидон/ $F = 2:1$ мас. РБР/ $F = 0.5:1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Экстракция в перекрестном токе	V = 35.6 мас. %, S 0.49 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4755, $\rho_4^{20} = 0.8678$		
(в) N-Метилпирролидон/РБР/ $F = 2.95/0.47/1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$ Противоточная экстракция	V = 52.5 мас. %, S 0.61 мас. %, N 197 ppm, $n_D^{20}$ 1.4779, $\rho_4^{20} = 0.8585$		
(г) N-Метилпирролидон/РБР/ $F = 3.28/0.86/1$ мас., $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$ Противоточная экстракция	V = 45.9 мас. %, S 0.57 мас. %, N 170 ppm, $n_D^{20}$ 1.4750, $\rho_4^{20} = 0.8511$		
<b>Сырье: фр. 350–532°C, S 1.38 мас. %, N 0.24 мас. %, <math>n_D^{30}</math> 1.5018, <math>\rho_4^{30} = 0.892</math>.</b>			
<b>Сульфорирующиеся соединения – 47.6 мас. %</b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (97/3 мас. %). Неполлярный растворитель – гептан–толуол (99/1 мас. %)			
$S/F = 5:1$ мас. Неполлярный растворитель/ $F = 0.5:1$ мас., $T = 30^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	V = 60.0 мас. %, S 0.57 мас. %, N 0.1 мас. %, сульфорирующихся соединений – 22.6 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4701, $\rho_4^{20} = 0.846$	[45]	

Таблица 4. (продолжение)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<p>Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %). Неполярный растворитель – гептан–толуол (99/1 мас. %)</p> <p><math>S/F = 5:1</math> мас. Неполярный растворитель/<math>F = 0.5:1</math> мас., <math>T = 30^\circ\text{C}</math>, <math>N = 5</math></p> <p>Противоточная экстракция</p>	<p><math>B = 67.3</math> мас. %, <math>S = 0.76</math> мас. %, <math>N = 0.09</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 27.0 мас. %, <math>n_D^{20} = 1.4858</math>, <math>\rho_4^{20} = 0.8620</math></p>	[46]	
<p><b>Сырье: фр. 350–532°C, S 1.34 мас. %, N 0.24 мас. %, <math>n_D^{50} = 1.5032</math>, <math>\rho_4^{50} = 0.894</math></b>  <b>Содержание сульфидирующихся соединений – 47.6 мас. %</b></p>			
<p>Экстрагент: фурфурол–вода (99/1 мас. %)</p> <p>Неполярный растворитель – гептан</p>			
<p>(а) <math>S/F = 2:1</math> мас. Гептан/<math>F = 0.5:1</math> мас., <math>T = 60^\circ\text{C}</math>, <math>N = 5</math> Противоточная экстракция</p>	<p><math>B = 80.3</math> мас. %, <math>S = 1.10</math> мас. %, <math>n_D^{20} = 1.4886</math>, <math>\rho_4^{20} = 0.871</math></p>	[46]	
<p>(б) <math>S/F = 3:1</math> мас. Гептан/<math>F = 0.5:1</math> мас., <math>T = 60^\circ\text{C}</math>, <math>N = 5</math> Противоточная экстракция</p>	<p><math>B = 75.3</math> мас. %, <math>S = 1.04</math> мас. %, <math>n_D^{20} = 1.4882</math>, <math>\rho_4^{20} = 0.865</math></p>		
<p>Экстрагент: 2-метоксиэтанол – вода (99/1 мас. %)</p> <p>Неполярный растворитель – гептан</p>			
<p><math>S/F = 4:1</math> мас. Гептан/<math>F = 0.6:1</math> мас., <math>T = 60^\circ\text{C}</math>, <math>N = 5</math> Противоточная экстракция</p>	<p><math>B = 79.7</math> мас. %, <math>S = 1.11</math> мас. %, <math>n_D^{20} = 1.4950</math>, <math>\rho_4^{20} = 0.872</math></p>		
<p>Экстрагент: ацетонитрил–пентан (1:0.8 мас.)</p>			
<p>(а) <math>S/F = 0.5:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 4</math></p>	<p><math>B = 76.5</math> мас. %, <math>S = 0.075</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 11 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.820</math></p>		
<p>(б) <math>S/F = 0.6:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 4</math></p>	<p><math>B = 78.0</math> мас. %, <math>S = 0.08</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 12 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.822</math></p>		
<p>(в) <math>S/F = 0.8:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 4</math></p>	<p><math>B = 79.2</math> мас. %, <math>S = 0.09</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 14 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.823</math></p>		
<p>(г) <math>S/F = 1.0:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 4</math></p>	<p><math>B = 80.0</math> мас. %, <math>S = 0.09</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 16.2 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.824</math></p>		
<p>(д) <math>S/F = 0.5:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 3</math></p>	<p><math>B = 77.1</math> мас. %, <math>S = 0.06</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 10.2 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.821</math></p>		
<p>(е) <math>S/F = 0.9:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 3</math></p>	<p><math>B = 77.8</math> мас. %, <math>S = 0.08</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 13.5 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.823</math></p>		
<p>(ж) <math>S/F = 1.5:1</math> мас., <math>T = 25^\circ\text{C}</math>, <math>N = 3</math></p>	<p><math>B = 78.5</math> мас. %, <math>S = 0.10</math> мас. %, сульфидирующихся соединений – 15.0 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.823</math></p>		

содержанием серы 0.57 мас. %, но с более высоким выходом – 60 мас. %. Еще больший выход рафината (67.3 мас. %) получен при тех же параметрах процесса с использованием экстракционной систе-

мы N,N-диметилацетамид–вода–гептан–толуол, но с более высоким содержанием серы.

Высокий выход рафината получается и при пятиступенчатой противоточной экстракции с фур-

фуролом и 2-метоксиэтанолом в присутствии неполярных растворителей [46], но из-за меньшей растворяющей способности этих экстрагентов по сравнению с N-метилпирролидоном и N,N-диметилацетамидом в рафинатах остается больше сернистых соединений.

Таким образом, многоступенчатой противоточной экстракционной очисткой легкого и тяжелого вакуумных газойлей сернистых нефтей N,N-диметилформамидом и N-метилпирролидоном можно снизить содержание серы в рафинатах в 3–5 раз, повысить цетановый индекс на 10–15 пунктов и получить компоненты судового топлива с содержанием серы менее 0.5 мас. %, однако массовое отношение экстрагент : сырье должно быть достаточно большим (2.5–3.0) : 1.

#### ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОЙЛЯ ВИСБРЕКИНГА И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Газойли термодеструктивных процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, в том числе получаемые на установках висбрекинга, характеризуются значительно более низким качеством по сравнению с прямогонными средними дистиллятными фракциями. Парафиновые УВ крекируются с образованием сравнительно низкомолекулярных алканов и алкенов. Нафтеновые и ароматические УВ, а также гетероциклические сера- и азотсодержащие соединения с длинными алкильными заместителями крекируются прежде всего так, что боковые цепи укорачиваются до метильных или этильных групп. При этом гомологи полициклоаренов, дибензотиофена, бензотиофена, индола, хинолина, карбазола концентрируются в средних дистиллятных газойлевых фракциях [49]. При крекинге образуются и голоядерные соединения ароматического характера, о чем свидетельствует повышение доли атомов водорода при атомах углерода ароматических циклов [50].

Азотистые соединения промотируют полимеризацию непредельных УВ, усиливают смолообразование, дезактивируют кислотные центры катализаторов гидроочистки. Смолы и полиароматические УВ ускоряют закоксовывание катализаторов гидрогенизационных процессов.

В ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» в качестве сырья установки висбрекинга, построенной

по технологии фирмы Shell, используется гудрон комплекса гидрокрекинга, который нагревается в печи и выдерживается в выносной реакционной камере (сокинг-камере) 10–15 мин при температуре 450°C с большим временем контакта. Выход газойля висбрекинга составляет около 10 мас. % от массы гудрона [51]. С учетом сравнительно невысокого начала кипения газойля в качестве селективного растворителя для экстракционной очистки был выбран N,N-диметилформамид. Содержание серы в газойле висбрекинга выше допустимого в судовом топливе, используемом в открытых акваториях, в 3.8 раза (табл. 5). При одноступенчатой экстракционной очистке газойля при массовом соотношении N,N-диметилформамида к сырью 1:1 степень извлечения сернистых, азотистых компонентов и полиароматических углеводородов составляет 46.3, 52.5 и 71.0 мас. % соответственно.

Однако и четырехступенчатая противоточная экстракция при массовом отношении N,N-диметилформамид: сырье = 0.75 : 1 не позволяет снизить содержание серы в рафинате до требуемого уровня для судовых топлив [52] (опыт (ж)). Экстраполяцией экспериментальной зависимости содержания серы в рафинате от массового отношения экстрагент: сырье ( $S/F$ ) найдено, что оно должно быть повышено до 0.9:1 мас. при четырехступенчатой противоточной экстракции. Это соотношение ниже в 3–4 раза необходимого соотношения N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона при экстракционной очистке прямогонных легкого и тяжелого вакуумных газойлей, несмотря на более высокое содержание серы в газойле висбрекинга. По степени извлечения при четырехступенчатой противоточной экстракции и массовом отношении N,N-диметилформамида к сырью 0.75:1 (мас. %) экстрагируемые компоненты располагаются в следующий ряд: азотсодержащие соединения (89.6) > полиароматические УВ (87.8) > сераорганические соединения (76.5) > моноароматические УВ (60.3) > непредельные УВ (46.4). Этот ряд согласуется с результатами экстракции компонентов из модельных смесей с *n*-ундеканом, приведенными в табл. 1.

При пятиступенчатой противоточной экстракции смеси газойля висбрекинга и каталитического крекинга с меньшим содержанием серы с использованием экстракционной системы

Таблица 5. Результаты экстракционной очистки газойля висбрекинга и смесей на его основе

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
<b>Сырье: фр. 191–332°C, S 1.896 мас. %, N 380 ppm, ПАУ 10.0 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4815, <math>\rho_4^{20} = 0.8566</math></b>		
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) $S/F = 0.4 : 1$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 86.4 мас. %, S 1.570 мас. %, N 308 ppm, ПАУ 4.8 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4710, $\rho_4^{20} = 0.8470$	[51]
(б) $S/F = 0.5 : 1$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 82.4 мас. %, S 1.500 мас. %, N 288 ppm, ПАУ 4.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4710, $\rho_4^{20} = 0.8470$	
(в) $S/F = 0.75 : 1$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 79.04 мас. %, S 1.320 мас. %, N 239 ppm, ПАУ 3.9 ppm, $n_D^{20}$ 1.4675, $\rho_4^{20} = 0.8415$	
(г) $S/F = 1 : 1$ , $T = 50^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 78.4 мас. %, S 1.300 мас. %, N 230 ppm, ПАУ 3.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4660, $\rho_4^{20} = 0.8390$	
(д) $S/F = 0.4 : 1$ Противоточная экстракция $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$	B = 75.6 мас. %, S 1.31 мас. %, N 90 ppm, ПАУ 4.4 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4650, $\rho_4^{20} = 0.8314$	[52]
(е) $S/F = 0.5 : 1$ Противоточная экстракция $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$	B = 73.1 мас. %, S 1.06 мас. %, N 87 ppm, ПАУ 3.7 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4640, $\rho_4^{20} = 0.8287$	
(ж) $S/F = 0.75 : 1$ Противоточная экстракция $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$	B = 60.9 мас. %, S 0.731 мас. %, N 665 ppm, ПАУ 2.0 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4625, $\rho_4^{20} = 0.8222$	
<b>Сырье: смесь газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга (70/30 мас. %), н.к. 160°C, <math>T_{50} = 224^\circ\text{C}</math>, <math>T_{90} = 310^\circ\text{C}</math>, S 0.81 мас. %</b>		
<b>Сульфидирующиеся соединения – 42.3 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4912, <math>\rho_4^{20} = 0.868</math>, ЦИ = 36.3</b>		
Экстрагент: N,N-диметилформамид–гексан (75/25 мас. %)		
(а) ДМФА/F = 0.5 : 1 мас. гексан/F = 0.17 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 66.5 мас. %, S 0.50 мас. %, сульфидирующихся соединений – 23.6 мас. %, $n_D^{20}$ 1.461, $\rho_4^{20} = 0.820$ , ЦИ = 51.1	[53]
(б) ДМФА/F = 0.75 : 1 мас. гексан/F = 0,25 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 59.5 мас. %, S 0.38 мас. %, сульфидирующихся соединений – 20.6 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4585, $\rho_4^{20} = 0.811$ , ЦИ = 53.1	
<b>Сырье: смесь газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга (30/70 мас. %), S 1.270 мас. %, N 341 ppm, содержание аренов, мас. % : моно – 20.22, ди – 11.00, tri ± 0.11, <math>n_D^{20}</math> 1.4782, <math>\rho_4^{20} = 0.8596</math></b>		
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) $S/F = 1 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$	B = 86.0 мас. %, S 0.947 мас. %, N 101 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 17.82, ди – 6.19, три+ – 0.05, $n_D^{20}$ 1.4691, $\rho_4^{15} = 0.8445$	[54]
(б) $S/F = 1 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Противоточная экстракция	B = 66.5 мас. %, S 0.512 мас. %, N 24.4 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.97, ди – 1.97, три+ – 0.01, $n_D^{20}$ 1.4600, $\rho_4^{15} = 0.8298$	
(в) $S/F = 1 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Противоточная экстракция	B = 75.3 мас. %, S 0.600 мас. %, N 36.1 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 15.5, ди – 2.8, три+ – 0.01, $n_D^{20}$ 1.4628, $\rho_4^{15} = 0.8350$	
<b>Сырье: фр. 160–234°C, S 1.588 мас. %, N 244 ppm</b>		
Экстрагент: фенол–вода (90/10 мас. %)		
$S/F = 2/1$ мас. $T = 45^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 80.4 мас. %, S 0.38 мас. %, N 31 ppm, $n_D^{20}$ 1.445, $\rho_4^{20} = 0.7936$ , ЦИ = 49.5	
<b>Сырье: фр. 234–340°C, S 2.02 мас. %</b>		
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (99/1 мас. %)		
$S/F = 1 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 64.0 мас. %, S 0.58 мас. %, N 78 ppm, $n_D^{20}$ 1.455, $\rho_4^{20}$ не определялось	[55]

N,N-диметилформамид–гексан получен рафинат с высоким ЦИ, удовлетворяющий требованиям к судовым топливам по содержанию серы [53] (опыты (а), (б)).

Экстракционная очистка смеси газойля висбрекинга с 70 мас. % атмосферного газойля менее эффективна: и при одноступенчатой экстракции, и при трехступенчатой противоточной экстракции содержание серы в рафинате при массовом соотношении N,N-диметилформамида к сырью 1:1 превышает 0.5 мас. %. Лишь при трехступенчатой экстракции в перекрестном токе требование по содержанию серы в судовом топливе почти выполняется [54]. В легком газойле присутствуют насыщенные сераорганические соединения и гетероциклические компоненты (производные тиофена и бензотиофена) с длинными алкильными заместителями, которые экстрагируются с низкой степенью извлечения.

Экстракционную очистку газойля висбрекинга ООО «ПО ЛУКОЙЛ – Нижегороднефтеоргсинтез» проводили после его разделения на легкую (160–234°C) и тяжелую (234–340°C) фракцию. Легкую фракцию с повышенным содержанием насыщенных сераорганических соединений очищали экстракцией водным фенолом, высокоселективным по отношению к диалкилсульфидам и тиацикланам, а тяжелую фракцию – апротонным растворителем, селективным по отношению к гетероциклическим компонентам ароматического характера. Смешением полученных рафинатов получен рафинат с высоким цетановым индексом, удовлетворяющий требованиям к судовым топливам по содержанию серы [55].

Таким образом, многоступенчатой экстракционной очисткой газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном возможно добиться снижения содержания серы с 1.9 до 0.5 мас. % при меньшем массовом отношении экстрагент : сырье – около 1:1 по сравнению с экстракцией прямогонных вакуумных газойлей.

#### ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Замедленное коксование – один из наиболее быстро развивающихся процессов нефтепереработки: так, в России мощность установок с 2020 г. по 2030г. планируется увеличить на 50% – с

11338 тыс. т/год до 16943 тыс. т/год [56]. При использовании гудрона в качестве сырья кроме кокса, газа и бензиновой фракции образуются легкий и тяжелый газойли замедленного коксования с средним выходом 26 и 23 мас. % соответственно, а из крекинг – остатка выход тяжелого газойля возрастает до 32–35 мас. %[57].

Легкий газойль замедленного коксования по фракционному составу соответствует дизельным фракциям и может перерабатываться на установках гидроочистки для производства дизельного топлива. Однако из-за низкого качества газойлей вторичных процессов их приходится гидрооблагораживать при давлении около 8 МПа, например на проектирующемся комплексе глубокой переработки нефти ПАО «Славнефть – ЯНОС» [58]. Азотистые соединения, содержание которых в газойлях замедленного коксования значительно выше, чем в прямогонных фракциях, являются сильными ингибиторами преобладающей реакции гидрогенолиза алкилбензотиофенов – гидрирования ароматического кольца с последующим разрывом связи C–S [59].

Даже при одноступенчатой экстракционной очистке легкого газойля замедленного коксования с содержанием серы около 1 мас. % N,N-диметилформамидом при его объемном соотношении к сырью 1:1, а при использовании N-метилпирролидона 0.5:1 может быть получено судовое топливо, практически удовлетворяющее современным экологическим требованиям по содержанию серы (табл. 6) [60]. Менее глубокая сероочистка достигается при экстракции фенолом, содержащим 8 мас. % воды, но выход рафината при этом выше, чем при использовании N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона.

При пятиступенчатой противоточной экстракционной очистке того же образца сырья N,N-диметилформамидом для достижения той же степени обессеривания достаточно массовое отношение экстрагента к сырью 0.4–0.5:1 [61].

Высокая эффективность экстракционной сероочистки газойлей замедленного коксования по сравнению с прямогонными вакуумными газойлями, для очистки которых требуется соотношение экстрагентов к сырью почти на порядок более высокое, объясняется тем, что при температуре процесса коксования в печи 490–510°C и последующей

Таблица 6. Результаты экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<p><b>Сырье: фр. 171–334°C, S 0.97 мас. %, Сульфорирующиеся соединения – 29.0 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4742, <math>\rho_4^{20} = 0.837</math></b></p>			
<p>Экстрагент: N,N-диметилформамид</p>			
(а) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 78.4 мас. %, S 0.54 мас. %, сульфорирующихся соединений – 22 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4635, $\rho_4^{20} = 0.819$	[60]	
(б) $S/F = 0.75 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 76.2 мас. %, S 0.52 мас. %, сульфорирующихся соединений – 20 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4622, $\rho_4^{20} = 0.818$		
(в) $S/F = 1 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 74.7 мас. %, S 0.50 мас. %, сульфорирующихся соединений – 18 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4611, $\rho_4^{20} = 0.817$		
<p>Экстрагент: фенол–вода (92/8 мас. %)</p>			
(а) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 85.3 мас. %, S 0.69 мас. %, сульфорирующихся соединений – 25 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4668, $\rho_4^{20} = 0.828$		
(б) $S/F = 0.75 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 83.3 мас. % S 0.60 мас. %, сульфорирующихся соединений – 23 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4646, $\rho_4^{20} = 0.820$		
(в) $S/F = 1 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 80.9 мас. %, S 0.54 мас. %, сульфорирующихся соединений – 22 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4628, $\rho_4^{20} = 0.816$		
<p>Экстрагент: N-метилпирролидон</p>			
$S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 20^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 76.7 мас. %, S 0.51 мас. %, сульфорирующихся соединений – 21 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4630, $\rho_4^{20} = 0.812$		
<p><b>Сырье: фр. 171–334°C, S 0.97 мас. %, сульфорирующихся соединений – 29.0 мас. %, <math>n_D^{20}</math> 1.4742, <math>\rho_4^{20} = 0.837</math>, ЦИ = 49.5</b></p>			
<p>Экстрагент: N,N-диметилформамид</p>			
(а) $S/F = 0.4 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 83.5 мас. %, S 0.51 мас. %, сульфорирующихся соединений – 20 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4596, $\rho_4^{20} = 0.813$ , ЦИ = 56.4	[61]	
(б) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 5$ Противоточная экстракция	B = 77.5 мас. %, S 0.47 мас. %, сульфорирующихся соединений – 15 мас. %, $n_D^{20}$ 1.4563, $\rho_4^{20} = 0.809$ , ЦИ = 57.7		
<p><b>Сырье: фр. 94–397°C (кривая ИТК), S 1.046 мас. %, N 784 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.9, би – 7.01, три+ – 0.45, <math>n_D^{20}</math> 1.4690, ЦИ = 42.5 <math>\rho_4^{20} = 0.8292</math></b></p>			
<p>Экстрагент: N,N-диметилформамид</p>			
(а) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 86.8 мас. %, S 0.960 мас. %, N 404 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.5, би – 6.67, три+ – 0.38. $n_D^{20}$ 1.4679, $\rho_4^{20} = 0.8177$ , ЦИ = 46.6	[62]	
(б) $S/F = 0.4 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 82.0 мас. %, S 0.885 мас. %, N 377 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.8, би – 6.21, три+ – 0.35, $n_D^{20}$ 1.4664, $\rho_4^{20} = 0.8156$ , ЦИ = 47.4		
(в) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 81.1 мас. %, S 0.831 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.5, би – 5.65, три+ – 0.29, $n_D^{20}$ 1.4654, $\rho_4^{20} = 0.8139$ , ЦИ = 48.1		
(г) $S/F = 0.6 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	B = 77.6 мас. %, S 0.775 мас. %, ЦИ = 48.7		
(д) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 2$ Противоточная экстракция	B = 69.0 мас. %, S 0.660 мас. %, N 355 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.2, би – 4.50, три+ – 0.27		

Таблица 6. (продолжение)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
<b>Сырье: фр. 142–350°C (кривая ИТК), S 0.733 мас. %, N 1912 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.4, би – 13.7, три+ – 5.0, <math>n_D^{20}</math> 1,4920, <math>\rho_4^{20} = 0.8613</math>, ЦИ = 41.6</b> Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 85.5 мас. %, S 0.605 мас. %, N 819 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.5, би – 11.4, три+ – 4.0, $n_D^{20}$ 1.4860, $\rho_4^{20} = 0.8605$ , ЦИ = 41.9	[63]
(б) $S/F = 0.4 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 71.8 мас. %, S 0.559 мас. %, N 697 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.9, би – 10.5, три+ – 2.8, $n_D^{20}$ 1.4810, $\rho_4^{20} = 0.8542$ , ЦИ = 43.8	
(в) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 64.9 мас. %, S 0.521 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.7, би – 9.8, три+ – 2.86, $n_D^{20}$ 1.4785, $\rho_4^{20} = 0.8421$ , ЦИ = 47.8	
(г) $S/F = 0.4 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$ Экстракция в перекрестном токе	V = 75.1 мас. %, S 0.452 мас. %, N 305 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 17.6, би – 8.9, три+ – 2.16, $n_D^{20}$ 1.4745, $\rho_4^{20} = 0.8256$ , ЦИ = 53.5	
<b>Сырье: фр. 196–348°C, S 0.23 мас. %, сульфорирующихся соединений – 25.5 мас. %, <math>\rho_4^{20} = 0.8421</math>, ЦИ = 41</b> Экстрагент: ацетонитрил–пентан (1 : 0.8 мас.)		
(а) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 4$	V = 76.5 мас. %, S 0.075 мас. %, сульфорирующихся соединений – 11 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.820$	[64]
(б) $S/F = 0.6 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 4$	V = 78.0 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфорирующихся соединений – 12 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.822$	
(в) $S/F = 0.8 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 4$	V = 79.2 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфорирующихся соединений – 14 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.823$	
(г) $S/F = 1.0 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 4$	V = 80.0 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфорирующихся соединений – 16.2 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.824$	
(д) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 3$	V = 77.1 мас. %, S 0.06 мас. %, сульфорирующихся соединений – 10.2 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.821$	
(е) $S/F = 0.9 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 3$	V = 77.8 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфорирующихся соединений – 13.5 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.823$	
(ж) $S/F = 1.5 : 1$ мас. $T = 25^\circ\text{C}$ , $N = 3$	V = 78.5 мас. %, S 0.10 мас. %, сульфорирующихся соединений – 15.0 мас. %, $\rho_4^{20} = 0.823$	

длительной выдержке в коксовой камере крекируются в основном те компоненты сырья, которые сравнительно трудно экстрагируются – насыщенные сераорганические соединения. Энергия разрыва связи C–S, равная 213–222 кДж/моль [65], значительно ниже энергии связей атомов серы и азота с ароматическими атомами углерода. Легко крекируются и алкильные заместители в молекулах аренов и гетероциклических соединений ароматического характера: энергия разрыва  $\beta$ -связи C–C составляет 240–263 кДж/моль [65]. Так, в результате крекинга высокосернистых природных битумов значительно

снижается содержание гомологов бензотиофена с C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> алкильными группами и повышается содержание метил- и диметилпроизводных бензотиофена [66]. Фактор ароматичности при термоллизе смол при 500°C увеличивается в два раза и резко снижается количество насыщенных колец в средней молекуле, менее термически стабильных [67].

В работе [62] исследована экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из гудрона ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез», с исполь-

зованием N,N-диметилформаида. Недостаточно высокая сероочистка даже при двухступенчатой экстракции в перекрестном токе может быть объяснена малой продолжительностью процесса коксования (2 ч) по сравнению с промышленными установками и чрезмерно широкими пределами кипения фракции.

В работе [63] в качестве сырья служил легкий газойль замедленного коксования промышленной установки ООО «ПО Газпромнефть Омский НПЗ», на котором перерабатывается малосернистая нефть с средним содержанием серы 0.49 мас. % [68]. Однако в нем содержание серы почти в полтора раза выше допустимого в судовых топливах при высокой концентрации азотистых компонентов. Судя по результатам экстракционной очистки газойля N,N-диметилформаидом, для снижения содержания серы до 0.5 мас. % при одноступенчатой экстракции достаточно соотношение экстрагента к сырью около 0.6:1 мас., а при четырехступенчатой противоточной экстракции – менее 0.4:1 мас.

Нефти с еще меньшим содержанием серы перерабатываются в Азербайджане. В работе [64] экстракционной системой ацетонитрил–пентан, предложенной ранее для получения экологически чистого дизельного топлива [69], проведена экстракционная очистка легкого газойля коксования. В результате трех- четырехступенчатой экстракции получены рафинаты, удовлетворяющие требованиям к судовым топливам для районов с жестким контролем состава отработавших газов.

#### ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Квалифицированное использование тяжелого газойля замедленного коксования, характеризующегося наличием значительного количества полиароматических и непредельных углеводородов, гетероциклических азот- и сераорганических соединений ароматического характера, – сложная проблема [70]. Содержание аренов в них составляет 40–60 мас. %, причем до 70 мас. % из них приходится на ди- и три+ – ароматические углеводороды [71]. Гидрирование непредельных и полиароматических углеводородов протекает с экзотермическим эффектом, что является причиной ускоренного закоксовывания катализаторов гидрогенизационных

процессов, снижения их активности и сокращения межрегенерационного периода до 6 месяцев и менее. Содержание углерода на катализаторе по истечении этого срока составляет 15–20% [72].

Тяжелый газойль замедленного коксования Омского НПЗ, на котором перерабатывается малосернистая нефть, тем не менее, характеризуется содержанием серы, превышающим допустимый уровень в судовых топливах почти в два раза, высоким содержанием азота и полиароматических углеводородов (36.7 мас. %), что приводит к низкому цетановому индексу (табл. 7) [73]. Одноступенчатая экстракционная очистка этого сырья N-метилпирролидоном при массовом отношении 0.5:1 приводит к следующей степени извлечения экстрагируемых компонентов, мас. %: непредельных углеводородов – 63.0, сернистых соединений – 67.5, диароматических углеводородов – 70.0, три+ – ароматических – 75.2, азотистых соединений – 79.7. Однако из-за высокой степени извлечения экстрагируемых компонентов выход рафината составил лишь 46.9 мас. %. Повышение выхода рафината возможно при содержании воды в N-метилпирролидоне 2 мас. % при том же содержании серы и в еще большей степени – до 55.8 мас. % при использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–гептан. Однако в последнем случае снижается качество рафината.

При трехступенчатой экстракции N,N-диметилформаидом в перекрестном токе [74] (опыт (в)) или четырехступенчатой противоточной экстракции N-метилпирролидоном с 2 мас. % воды [75] (опыт (б) при массовом соотношении экстрагента к сырью 0.4:1 содержание серы снижается до уровня менее 0.5 мас. %. Повысить выход рафината при противоточной экстракции можно, снизив соотношение экстрагента к сырью [75], так как содержание серы в рафинате (опыт (б) значительно ниже 0.5 мас. %).

Более высокий выход рафината достигается при экстракционной очистке того же образца тяжелого газойля замедленного коксования N,N-диметилформаидом, но содержание серы при массовом соотношении к сырью 0.5:1 снижается лишь до 0.598 мас. % в результате одноступенчатой экстракции.

Тяжелый газойль замедленного коксования, полученный на лабораторной установке из гудрона

Таблица 7. Результаты экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.	
<b>Сырье: фр. 267.5–418.4°C (кривая ИТК), S 0.926 мас. %, N 3420 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.0, би – 24.2, три+ – 12.5, <math>n_D^{20}</math> 1.5565, <math>\rho_4^{20} = 0.9516</math>, ЦИ = 33.7</b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон			
(а) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 58.9 мас. %, S 0.764 мас. %, N 1794 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.8, ди – 19.0, три+ – 7.6, $n_D^{20}$ 1.5320, $\rho_4^{20} = 0.9110$ , ЦИ = 41.3	[73]	
(б) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 46.9 мас. %, S 0.642 мас. %, N 1484 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.5, ди – 15.5, три+ – 6.6, $n_D^{20}$ 1.5190, $\rho_4^{20} = 0.9043$ , ЦИ = 42.8		
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (98/2 мас. %)			
(а) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 52.7 мас. %, S 0.642 мас. %, N 1084 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.2, ди – 15.1, три+ – 5.4, $n_D^{20}$ 1.5165, $\rho_4^{20} = 0.8921$ , ЦИ = 45.7		
(б) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Противоточная экстракция	V = 36.7 мас. %, S 0.332 мас. %, N 327 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 7.0, ди – 7.8, три+ – 1.4, $n_D^{20}$ 1.4865, $\rho_4^{20} = 0.8646$ , ЦИ = 53.0		
Экстрагент: N-метилпирролидон–гептан			
N-Метилпирролидон/ $F = 0.5 : 1$ мас. Гептан/ $F = 0.2 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 55.8 мас. %, S 0.739 мас. %, N 1784 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.6, ди – 18.0, три+ – 7.3, $n_D^{20}$ 1.5255, $\rho_4^{20} = 0.8979$ , ЦИ = 44.2		
Экстрагент: N,N-диметилформамид			
(а) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 59.0 мас. %, S 0.712 мас. %, N 1765 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.1, ди – 21.0, три+ – 5.3, $n_D^{20}$ 1.5270, ЦИ = 40.5 $\rho_4^{20} = 0.9145$	[74]	
(б) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 54.8 мас. %, S 0.598 мас. %, N 1189 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.3, ди – 16.8, три+ – 3.8, $n_D^{20}$ 1.5125, $\rho_4^{20} = 0.8957$ , ЦИ = 45.6		
(в) $S/F = 0.3 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 3$ Противоточная экстракция	V = 45.7 мас. %, S 0.428 мас. %, N 510 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.3, ди – 11.0, три+ – 1.9, $n_D^{20}$ 1.4955, $\rho_4^{20} = 0.8768$ , ЦИ = 49.6		
<b>Сырье: фр. 216 – 478°C, S 0.987 мас. %, N 2269 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 14.5, би – 13.4, три+ – 18.7, <math>n_D^{20}</math> 1.5600, <math>\rho_4^{20} = 0.9598</math>, ЦИ = 30.7</b>			
Экстрагент: N-метилпирролидон			
$S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ $N = 1$	V = 41.4 мас. %, S 0.657 мас. %, N 1608 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.6, ди – 12.5, три+ – 9.18, $n_D^{20}$ 1.5215, $\rho_4^{20} = 0.9084$ , ЦИ = 39.2	[75]	
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (98/2 мас. %)			
(а) $S/F = 0.5 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 54.6 мас. %, S 0.670 мас. %, N 1270 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.3, ди – 10.8, три+ – 7.53, $n_D^{20}$ 1.5215, $\rho_4^{20} = 0.9088$ , ЦИ = 39.1		
(б) $S/F = 0.4 : 1$ мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$ Противоточная экстракция	V = 38.2 мас. %, S 0.352 мас. %, N 230 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.1, ди – 7.7, три+ – 1.6, $n_D^{20}$ 1.4905, $\rho_4^{25} = 0.8512$ , ЦИ = 53.2		

Таблица 7. (продолжение)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
<b>Сырье: фр. 219–485°C, S 1.429 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.4, би – 15.6, три+ – 4.7, <math>n_D^{50}</math> 1.5050, <math>\rho_4^{50}</math> = 0.8990, ЦИ = 40.7</b>		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) $S/F$ = 0.4 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 66.9 мас. %, S 1.056 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.5, ди – 12.5, три+ – 3.0, $n_D^{50}$ 1.4970, $\rho_4^{50}$ = 0.8678, ЦИ = 48.1	[76]
(б) $S/F$ = 0.5 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 61.6 мас. %, S 0.889 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 18.4, ди – 11.6, три+ – 2.7, $n_D^{50}$ 1.4915, $\rho_4^{50}$ = 0.8607, ЦИ = 49.7	
(в) $S/F$ = 0.75 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 56.8 мас. %, S 0.855 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.8, ди – 10.8, три+ – 2.5, $n_D^{50}$ 1.4900, $\rho_4^{50}$ = 0.8583, ЦИ = 50.4	
(г) $S/F$ = 0.7 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 4$ Противоточная экстракция	V = 60.0 мас. %, S 0.244 мас. %, N 465 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.7, ди – 3.4, три+ – 0.4, $n_D^{50}$ 1.4680, $\rho_4^{50}$ = 0.8364, ЦИ = 56.4	
<b>Сырье: фр. 138 – 511°C (кривая ИТК), S 1.582 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 20.6, би – 15.9, три+ – 3.21, <math>n_D^{20}</math> 1.5130, <math>\rho_4^{20}</math> = 0.8950, ЦИ = 43.6</b>		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) $S/F$ = 0.3 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 86.5 мас. %, S 1.381 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.7, ди – 14.5, три+ – 2.64, $n_D^{20}$ 1.5045, $\rho_4^{15}$ = 0.8849, ЦИ = 46.2	[77]
(б) $S/F$ = 0.4 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 77.7 мас. %, S 1.368 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.6, ди – 13.1, три+ – 2.2, $n_D^{20}$ 1.5040, $\rho_4^{15}$ = 0.8840, ЦИ = 46.5	
(в) $S/F$ = 0.5 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 74.0 мас. %, S 1.266 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.0, ди – 12.7, три+ – 2.12, $n_D^{20}$ 1.5028, $\rho_4^{15}$ = 0.8785, ЦИ = 47.5	
(г) $S/F$ = 0.6 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 1$	V = 73.0 мас. %, S 1.178 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.3, ди – 11.3, три+ – 1.83, $n_D^{20}$ 1.4990, $\rho_4^{15}$ = 0.8759, ЦИ = 49.6	
(е) $S/F$ = 0.3 : 1 мас. $T = 40^\circ\text{C}$ , $N = 2$ Противоточная экстракция	V = 71.1 мас. %, S 1.238 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 20.5, ди – 12.8, три+ – 2.08, $n_D^{20}$ 1.5000, $\rho_4^{15}$ = 0.8775, ЦИ = 48.2	

Киришского НПЗ, содержит значительно больше сераорганических соединений, чем производящийся на Омском НПЗ [76, 77]. Одноступенчатыми экстракциями из фракции газойля с широкими пределами кипения 138–511°C N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью до 0,6:1 и двухступенчатой экстракцией в перекрестном токе при соотношении 0.3:1 не удается снизить содержание серы в рафинате даже до 1 мас. % [77].

При экстракционной очистке более узкокипящей фракции 219–485°C четырехступенчатой противоточной экстракцией N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 0.7:1 получен рафинат с выходом 60 мас. % с содержанием серы

0.244 мас. %. Благодаря селективному удалению полиароматических углеводородов и гетероциклических соединений ароматического характера цетановый индекс рафината повысился на 15 пунктов [76].

Представляет интерес сопоставление степени извлечения сернистых соединений при одноступенчатой экстракционной очистке N-метилпирролидоном тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) и прямогонного тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) (табл. 8).

Как следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 8, одинаковая степень извлечения сернистых соединений при экстракционной

**Таблица 8.** Степень извлечения сернистых соединений при одноступенчатой экстракции N-метилпирролидоном

Массовое отношение N-метилпирролидон/сырье	Степень извлечения $\alpha$ , мас. %	
	ТГЗК [73]	ТВГ [44]
0.3:1	51.4	–
0.5:1	67.5	–
1.0:1	–	31.3
1.5:1	–	44.5
2.0:1	–	52.0
3.0:1	–	66.1

очистке тяжелого газойля замедленного коксования обеспечивается при соотношении экстрагента к сырью в 6–7 раз меньше, чем при экстракции ТВГ. Высокая эффективность экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования обусловлена деструкцией при длительном высокотемпературном процессе менее термически стабильных насыщенных сераорганических соединений и крекингом алкильных заместителей молекул полиароматических углеводородов и гомологов сера – и азоторганических гетероциклических компонентов ароматического характера. Термически стабильные бензолы тиофена и другие голаядерные или с метильными группами ароматические компоненты легко экстрагируются, как отмечено в работах [19–21].

Более эффективна и экстракционная очистка газойля висбрекинга, чем тяжелого вакуумного газойля. Как отмечено выше, степень извлечения сернистых соединений из газойля висбрекинга при массовом соотношении N,N-диметилформамида 1:1 составила 46.3 мас. % [51], что выше, чем при экстракции тяжелого газойля замедленного коксования, но экстракционная очистка газойлей замедленного коксования еще более эффективна. Полученные результаты можно объяснить меньшими температурой и продолжительностью термического воздействия на сырье установки висбрекинга.

Экстракционные методы очистки моторных топлив, получаемых из очень низкосернистых азербайджанских нефтей, рассмотрены в обзоре [78]. В последние годы опубликован еще ряд обзоров, в которых рассмотрены результаты экстракционной очистки различных нефтяных фракций, в основном

реактивных и дизельных топлив, и экстракционно-го разделения модельных систем [79–81].

В данной статье не рассмотрены результаты обессеривания и облагораживания топлив окислительными методами с последующим извлечением образующихся сульфоксидов и сульфонов экстракцией или адсорбцией, так как этим вопросам посвящен ряд больших обзоров [82–85].

Направления возможного использования ароматических экстрактов керосино – газойлевых и масляных фракций рассмотрены в справочнике [86]: получение пластификаторов резиновых смесей и полимерных композиций, битумов и битумных композиций, флотореагентов, технического углерода.

Таким образом, многоступенчатой экстракционной очисткой легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном можно снизить содержание серы в 3–5 раз до уровня 0.5 мас. %, требующегося для судового топлива при массовом отношении экстрагент : сырье 0.5-0.7 : 1 – меньше, чем при экстракционной очистке вакуумных газойлей и газойля висбрекинга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционной очисткой вакуумных газойлей N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном могут быть получены компоненты судовых топлив с содержанием серы 0.5 мас. % при массовом отношении экстрагент: сырье 2.5–3:1. Более эффективна экстракционная очистка газойлей висбрекинга, легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования. Одинаковая степень извлечения сераорганических компонентов при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном достигается при его соотношении к сырью в 6–7 раз меньше, чем при экстракции тяжелого вакуумного газойля. Еще больше степень извлечения азоторганических соединений и полиароматических углеводородов при экстракционной очистке вакуумных газойлей и газойлей термических процессов нефтепереработки.

Повышенная эффективность по сернистым компонентам до 0.5 мас. % экстракционной очистки газойлей висбрекинга и в особенности газойлей за-

медленного коксования по сравнению с вакуумными газойлями обусловлена тем, что при высокотемпературных процессах (450–500°C) подвергаются крекингу прежде всего насыщенные сернистые компоненты и длинные алкильные заместители. Более термически стабильные гетероциклические сераорганические соединения ароматического характера и полициклоарены с короткими алкильными группами образуют стабильные  $\pi$ -комплексы с апротонными селективными растворителями, а протондонорные азотсодержащие гетероциклические компоненты (производные индола, карбазола) – еще и водородные связи и легко экстрагируются, в отличие от насыщенных сераорганических соединений, концентрация которых при термических процессах снижается.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гайле Александр Александрович, д-р хим. наук, проф. ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

Клементьев Василий Николаевич, к. х. н., доцент. ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9246-298X>; <http://www.researcherid.com/rid/I-1610-2016>; SPIN-код: 4761–5087

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

Верещагин Андрей Витальевич, канд. техн. наук, зам. директора технического, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-7666-8013>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яшник С.А.* Каталитические системы нейтрализации выбросов автомобилей с дизельным двигателем: современные задачи и технологические решения по улучшению окислительного катализатора // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 25–41.
2. *Bunnep A.B.* Влияние качества топлива и масла на работу устройств по очистке выхлопных газов автомобильных двигателей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 3. С. 33–34.
3. *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. № 1. P. 1–68.
4. *Махмудова Л.Ш., Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т.* Производство низкосерастивающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы // Рос. хим. журн. 2017. Т. 61. № 2. С. 75–97.
5. *Куликов Л.А., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С., Теренина М.В.* Гидрооблагораживание средних фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизованных в порах ароматических каркасов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 338–340. [*Kulikov L.A., Boronoev M.P., Kardasheva Y.S., Terenina M.V.* Hydrotreating of middle petroleum fractions of various compositions in the presence of catalysts immobilized in pores of aromatic frameworks // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 307–309. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030123>].
6. *Будуква С.В., Увархина Д.Д., Климов О.В., Носков А.С.* Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) // Катализ в промышленности. 2022. № 3. С. 38–65.
7. *Будуква С.В., Елецкий П.М., Заикина О.О.* Средние дистилляты вторичного происхождения и их переработка (обзор) // Нефтехимия. 2019. №5. С. 485–501. [*Budukva S.V., Eletskiy, P.M., Zaikina, O.O.* Secondary middle distillates and their processing (review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 941–955. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090044>].
8. *Облагораживание дизельного топлива жидкостной экстракцией // Нефтегазовые технологии. 2002. № 1. С. 100.*
9. *Gmehling J., Menke J., Schiller M.* Activity coefficients at infinite dilution. V. 9. Pt. 3, 4. Frankfurt/Main: DECHEMA chemistry data series, 1994. 1844 p.
10. *Gmehling J., Menke J.* Activity coefficients at infinite dilution: C1–C16. V. 9. Pt. 5. Oldenburg: Published by DECHEMA, 2007. 2447 p.
11. *Dolezal B., Holub R.* Activity coefficients of nonelectrolytes at infinite dilution determined by retention time method in gas liquid chromatography

- (data collection) // Sbornik Vysoke skoly chemicko-technologické v Praze. №5. Fyzikalni chemie. Praha: Statni pedagogické nakladatelství, 1984. 268 p. (in Russ.).
12. *Адлард Э., Кан М., Уитхем Б.* Определение и использование удельных объемов удерживания бензола и циклогексана в динонилфталате // Газовая хроматография. Тр. III междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 334–361.
  13. Предельные коэффициенты активности углеводов в селективных растворителях: Справочник/А.А. Гайле, В.А. Проскуряков, Л.В. Семенов, М.Н. Пульцин, Н.В. Парижева, А.П. Захаров, Ю.М. Аптер, Н.И. Солодова/Под ред. А.А. Гайле. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. 128 с.
  14. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В.* Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. СПб.: Химиздат, 2019. 896 с.
  15. *Гайле А.А., Верещагин А.В., Клементьев В.Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 411–435. [*Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 1. use of ionic liquids as extractants // Russ. J. Appl Chem. 2019. V. 92. P. 453–475. <https://doi.org/10.1134/S1070427219040013>].
  16. *Феттер Г., Костерс В.К.* О критериях эффективности экстрагентов // Труды VI. Междунар. нефтяного конгресса. Вып. 2–4.: ИНИИТЭнефтегаз, 1965. С. 223.
  17. *Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмах Г.П., Эйвазов Т.С.* Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый СТАН, 2001. 192 с.
  18. *Гайле А.А., Верещагин А.В., Клементьев В.Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Ч. 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 5. С. 547–559. [*Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 2. Use of organic solvents as extractants // Russ J Appl Chem. 2019. V. 92. P. 583–595. <https://doi.org/10.1134/S107042721905001X>].
  19. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Землянский О.В., Бедда Кахино.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *n*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–*N,N*-диметилформамид // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 10. С. 29–37.
  20. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Фатун Д.А.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *n*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–*N*-метилпирролидон // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 11. С. 1.
  21. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Долгов С.А., Землянский О.В.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *n*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–ацетонитрил // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 12. С. 18–23.
  22. *Гайле А.А., Семенов Л.В.* Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna-Merseburg. 1990. Bd. 32. № 4. S. 517–528.
  23. *Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Марютина Т.А.* Изучение селективности экстрагентов для извлечения сераорганических соединений из модельных растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 5–10. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-5-10>
  24. *Бурмистрова Д.А., Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.* *N*-метилпирролидон – селективный растворитель окислительной сероочистки лтгких бензиновых фракций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 57–64. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.6027>
  25. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паус М.А., Круглов Э.А.* Избирательность органических растворителей при разделении 2-метилтиофена и углеводородов // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 6. С. 1399–1400.
  26. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паус М.А., Круглов Э.А.* Избирательность растворителей при разделении органических сульфидов и углеводородов // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1163–1165.
  27. *Abramovich Z., Bondarenko M.F., Kruglov E.A., Mastagutov R.M., Pais M.A., Masagutov R.M., Pais M.A.* The use of gas – liquid chromatography for selecting extractive solvents for liquid extraction processes // J. of chromatography. 1973. V. 77. № 1. P. 37–40.
  28. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паус М.А.* Относительная избирательность растворителей при разделении соединений некоторых классов // Журн. прикл. химии 1974. Т. 47. № 8. С. 1819–1822.
  29. *Паус М.А., Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Круглов Э.А.* Коэффициенты активности сернистых соединений в различных экстрагентах // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 4. С. 626–629. [*Pais M.A., Bondarenko M.F., Abramovich Z.I., Kruglov E.A.* Sulfur activity

- coefficients compounds in various extractants // *Neftekhimiya*. 1975. Т 15. № 4. Р. 626–629].
30. Zhang Q., De Oliveira V. K., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7108–7146.
  31. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А. Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем к легкоплавким комбинированным растворителям // *Успехи химии*. 2021. Т 90. № 9. С. 1109–1141. <https://doi.org/10.1070/RCR5007>
  32. Liu L., Xie W., Liu X., Fang H., Wen Y., Shu C. Экстрактивное выделение основных и нейтральных соединений азота из нефти и керосина глубокими эвтектическими растворителями на основе триэтиламина и ароматических кислот // *Нефтехимия*. 2021. Т 61. № 5. С. 681–691. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050117> [Liu L., Xie W., Liu X., Fang H., Wen Y., Shu C. Extractive removal of basic and neutral nitrogen compounds from naphtha and kerosene by deep eutectic solvents based on triethylamine and aromatic acids // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 1052–1060. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090139>].
  33. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11060–11082.
  34. Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M. Deep eutectic solvents for extraction – desulphurization. A review // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 275. P. 312–322.
  35. Ali M.C., Yang Q., Fine A.A., Jin W., Zhang Z., Xing H., Ren Q. Efficient removal of both basic and non – basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents // *Green Chemisrty*. 2016. V. 18. P. 157–164. <https://doi.org/10.1039/C5GC01823D>
  36. Гайле А.А., Соколов Б.Г., Новацкий Г.Н. Антрацен: Физико-химические свойства и выделение из каменноугольной смолы. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2010. 155 с.
  37. Warrag S.E.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O.S., Adeyeini I.A., Kroon M.C., Alnashef I.M. Combined extractive dearomatization, desulfurization and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: A parametric study // *Jnd. Eng. Chem. Res.* 2020. № 6. P. 1–28.
  38. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ – 2 ООО “ПО Киришинефтеоргсинтез” N-метилпирролидоном // *Изв. СПбГТИ (ТУ)* 2017. № 40. С. 69–76.
  39. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Долгов С.А. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ–6 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» ацетонитрилом // *Изв. СПбГТИ (ТУ)* 2018. № 45. С. 37–42.
  40. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А., Воробьева А.Р. Получение судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей с использованием роторно – дискового экстрактора // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2019. № 49. С. 32–35.
  41. Гайле А.А., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л., Кайфаджян Е.А. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля // *Журн. прикл. химии*. 2001. Т. 74. № 2. С. 320–324. [Gaile A.A., Semenov L.V., Varshavskij O.M., Erzhenkov A.S., Koldobskaya L.L., Kajfadzhyan E.A. Extraction refining of heavy vacuum gas oil // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2001. V. 74. № 2. P. 330–332. <https://doi.org/10.1023/A:1012707108718>].
  42. Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб: Химиздат, 2018. 436 с.
  43. Bedda K., Hamada B., Semikin K.V., Kuzichkin N.V. Desulfurization of light cycle oil by extraction with polar organic solvents // *Petroleum Coal*. 2019. V. 61. № 6. P. 1352–1360.
  44. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А. Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» N-метилпирролидоном и экстракционной системой N-метилпирролидон–ундекановая фракция // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2018. № 9. С. 10 – 15.
  45. Гайле А.А., Варшавский О.М., Семенов Л.В., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л., Кайфаджян Е.А. Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля // *Журн. прикл. химии*. 2001. Т. 74. № 2. С. 324–327 [Gaile A.A., Varshavskij O.M., Semenov L.V., Erzhenkov A S., Koldobskaya L.L., Kajfadzhyan E.A. Extraction refining of light vacuum gas oil // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2001. № 74 P. 325–329. <https://doi.org/10.1023/A:1012755024647>].
  46. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Варшавский О. М., Федянин Н. П., Семенов Л. В., Колдобская Л.Л. Экстракционная очистка вакуумного газойля кислородсодержащими полярными экстрагентами в присутствии неполярного растворителя // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2004. № 6. С. 16–20.
  47. Гайле А.А., Костенко А.В., Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Кайфаджян Е.А. Повышение качества топочных мазутов // *Химия и технология топлив и масел*. 2005. № 4. С. 3–9. [Gaile A.A., Kostenko, A.V., Zalischevskii, G.D., Semenov L.V., Koldobskaya L.L.

- Increasing the quality of furnace residual fuel oils. extraction treatment with N-methylpyrrolidone // Chem. Technol. Fuels Oils. 2005. V. 41, P. 249–259. <https://doi.org/10.1007/s10553-005-0059-7>].
48. *Alders L.* Liquid-liquid extraction: theory and laboratory practice. Elsevier Publishing Company, 1959. 209 p.
  49. *Солодова Н.Л., Емельянычева Е.А.* Висбрекинг. Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. 136 с.
  50. *Seki H., Kumata F.* Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 5. P. 980–985.
  51. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Клементьев В.Н., Воробьёва А.Р., Башмаков П.Ю.* Экстракционная очистка газойля висбрекинга ООО «ПО»Кирришинефтеоргсинтез» N,N-диметилформамидом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 2. С. 9–13.
  52. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьёва А.Р., Башмаков П.Ю.* Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 1079–1085. [*Kameshkov A.V., Gaile A.A., Ahmad M. et al.* Extractive purification of visbreaking gas oil with N,N-dimethylformamide // Russ. J. of Applied Chemistry 2021. V. 94. P. 1168–1174. <https://doi.org/10.1134/S107042722108019X>].
  53. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Экстракционная очистка легких газойлей вторичных процессов переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 3. С. 15–19. [*Gaile A.A., Chistyakov V.N., Koldobskaya L.L., Kolesov V.V.* Extraction purification of light gas oils of secondary oil refining processes // Chem. Technol. Fuels Oils. 2012. № 3. P. 187–194. <https://doi.org/10.1007/s10553-012-0357-9>].
  54. *Камешков А.В., Гайле А.А., Кузичкин Н.В., Спецов Е.А.* Экстракционная очистка смеси атмосферного газойля и лёгкого газойля висбрекинга диметилформамидом // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2015. № 31. С. 72–74.
  55. *Шшикин С.Н., Гайле А.А., Бакаушина Д.А., Кузичкин Н.В.* Экстракционная очистка лёгкого газойля висбрекинга // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–710. [*Shishkin S.N., Gaile A.A., Bakaushina D.A., Kuzichkin N.V.* Extractive purification of light visbreaker gasoil // Russ. J. of Applied Chemistry. 2013. V. 86. P. 654–657. <https://doi.org/10.1134/S1070427213050078>].
  56. *Жданев О.В., Коренёв В.В., Рубцов А.С.* О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1263–1274. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090029> [*Zhdanee O.V., Korenev V.V., Rubtsov A.S.* Key technology development priorities for the oil refinery sector in Russia // Russ. J. of Applied Chemistry. 2020. V. 93. P. 1314–1325. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090025>].
  57. *Капустин В.М., Рудин М.Г.* Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 496 с.
  58. *Добровольский И.В., Пашкин С.Н., Чубаров Г.Б.* Стратегия перспективного развития ПАО «Славнефть – ЯНОС» // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 4. С. 3–8.
  59. *Serban M., Kocal J., Kokayeff P.* Десульфуризация дизельного топлива для получения ULSD // Нефтегаз. технологии. 2012. № 5. С. 78–82.
  60. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой лёгкого газойля замедленного коксования // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 3. С. 7–10. <https://doi.org/10.1007/s10553-011-0277-0>
  61. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Получение компонента дизельного топлива многоступенчатой экстракционной очисткой лёгкого газойля замедленного коксования // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 39–43 [*Gaile A.A., Chistyakov V.N., Koldobskaya L.L., Kolesov V.V.* Obtaining a diesel fuel component by multistep extraction purification of delayed coking light gasoil // Chem. Technol. Fuels Oils. 2022. V. 47. P. 388–394. <https://doi.org/10.1007/s10553-011-0312-1>].
  62. *Камешков А.В., Гайле А.А., Кузичкин Н.В., Сладковский Д.А., Семикин К.В., Воробьёва А.Р.* Экстракционное облагораживание лёгкого и тяжёлого газойлей замедленного коксования // Технологии нефти и газа. 2022. № 2. С. 3–9.
  63. *Камешков А.В., Гайле А.А., Башмаков П.Ю., Петрова А.Э.* Одноступенчатая и многоступенчатая экстракционная очистка лёгкого газойля установки замедленного коксования ПАО «Газпромнефть–Омский НПЗ» N,N-диметилформамидом // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2022. № 60. С. 7–10.
  64. *Yusif-Zadeh A.A., Gurbanov A.Sh.* Multistage extraction of coking gas oil to produce a component of diesel fuel // ISJ Theoretical and Applied Science. 2018. V. 68. № 12. P. 49–52.
  65. *Хайрудинов Р.И., Доломатов М.Ю., Сажина Т.И., Хайрудинов И.Р.* Особенности газообразования при термоллизе высокосернистого нефтяного сырья // Мир нефтепродуктов. 2017. №1 1. С. 4–7.
  66. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н.* Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосер-

- нистых природных битумов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 926–934 [Krivtsov E.B., Sviridenko N.N. Calculation of the kinetic parameters for the reactions of formation and decomposition of thiophene derivatives in the process of high-sulfur natural bitumens cracking // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 1319–1325. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110049>].
67. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 6. С. 717–723. <https://doi.org/10.15372/CSD2021351>
68. Давыдов Б. Н. Ассортимент, структура и качество нефтей, поставляемых на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. 2016. №7. С. 4–11.
69. Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Гайле А.А., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Колдобская Л.Л. Способ получения экологически чистого дизельного топлива // Патент РФ № 2148070. 2000. Заявка 15.09.2000 (Patent RU 2148070 Method for production of environmentally diesel fuel).
70. Митусова Т.Н., Энглин Б.А., Пережугина И.Я. Оптимизация качества нефтяного топлива с целью расширения его ресурсов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. Вып. 2. 75 с.
71. 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.
72. 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.
73. Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 12. С. 1383–1389. [Kameshkov A.V., Gaile A.A., Ahmad M., Vorob'eva A.R. Extraction treatment of delayed coker heavy gas oil with N-methylpyrrolidone // Russ. J. of Applied Chemistry. 2021. V. 94. P. 1635–1640. <https://doi.org/10.1134/S1070427221120090>].
74. Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р., Газзаева А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования диметилформамидом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 10. С. 3–7. <https://doi.org/10.31857/S0044461821120045>
75. Камешков А.В., Гайле А.А., Воробьева А.Р., Сладковский Д.А. Экстракционная очистка тяжелой фракции газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 12. С. 18–21.
76. Камешков А.В., Гайле А.А., Бармаков П.Ю., Петрова А.Э. Многоступенчатая экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2022. № 5. С. 17–20.
77. Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р., Петрова А.Э., Утёмов А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 6. С. 33–36.
78. Сеидова С.А. Экстракционные методы очистки моторного топлива // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 30–39. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.5941>
79. Kumar S., Srivastava V.C., Nanoti S.M. Extractive desulfurization of gas oils: a perspective review for use in petroleum refineries // Separation and Purification Reviews. 2017. V. 46. P. 1–49.
80. Петрухина Н.Н., Максимов А.А. Физико-химические и эксплуатационные свойства нафтоароматических реактивных и дизельных топлив, получаемых гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций (Обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 241–270. <https://doi.org/10.7868/S0028242118030012> [Petrukhina N.N., Maksimov A.A. Physicochemical properties and performance characteristics of naphthoaromatic jet and diesel fuels obtained by hydrotreating of highly aromatic fractions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 347–374. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050146>].
81. Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Экстракционные методы выделения серы и её соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 4. С. 411–439. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040010> [Katasonova O.N., Savonina E.Y., Maryutina T.A. Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products // Russ. J. of Applied Chemistry. 2021. V. 94. P. 411–436. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040017>].
82. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A.A., Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catal. Rev.: Sci. Eng. 2011. V. 53. № 3. P. 199–255. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>

83. *Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471. [*Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // Russ. J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 4. P. 529–542 <https://doi.org/10.1134/S1070427218040018>].
84. *Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050093> [*Eseva, E.A., Akopyan, A.V., Anisimov, A.V., Maksimov A.L.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a Review) // Petrol. Chemistry. 2020 V. 60. P. 979–990. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>].
85. *Артемяева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Гершпигель Т.Н., Прудникова Е.В.* Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового // Теор. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 358–368.
86. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М.* Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник. СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.