

На правах рукописи



Верещагин Андрей Витальевич

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ВАКУУМНЫХ
ГАЗОЙЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
СУДОВЫХ ТОПЛИВ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Гайле Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Теляшев Эльшад Гумерович**, доктор технических наук, профессор, АО «Институт нефтехимпереработки», Республика Башкортостан, научный руководитель – заместитель директора

Рудяк Константин Борисович, доктор технических наук, ООО «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва, генеральный директор

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита состоится «24» июня 2021 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.13, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/8346-...html>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. (812)494-93-75, факс: (812) 712-77-91, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Клементьев Василий Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнения атмосферы с судов», принятыми международной Конвенцией, с 2020г. содержание серы в судовых топливах, применяемых на судах в открытом море, не должно превышать 0,5 % мас.

На нефтеперерабатывающих заводах облагораживание компонентов судовых топлив с использованием в качестве сырья газойлей вторичных процессов нефтепереработки и вакуумных газойлей осуществляется методом гидрооблагораживания. Из-за повышенного содержания в газойлях азотсодержащих соединений и смол, отравляющих и закоксовывающих катализаторы, а также гомологов бензотиофена и дибензотиофена с алкильными группами, экранирующими атом серы и создающими стерические препятствия при подходе молекул к активным центрам катализаторов, для протекания реакций гидрогенолиза требуются высокие давления и температуры, большой расход водорода, низкие объёмные скорости подачи сырья и, как следствие, повышенные капитальные и эксплуатационные затраты.

Поэтому актуален поиск высокоселективных растворителей для экстракционного удаления гетероатомных соединений и полициклоаренов из нефтепродуктов и разработка эффективных экстракционных технологий производства судовых топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям.

Степень разработанности

В СПбГТИ (ТУ) исследована селективность более 500 полярных органических растворителей по отношению к ароматическим углеводородам. В мировой практике за последние 20 лет исследована селективность большого количества ионных жидкостей по отношению к аренам и гетероциклическим сера- и азотсодержащим соединениям ароматического характера. Имеются сообщения о вводе в эксплуатацию с 2000г. в США экстракционных установок по получению экологически чистого дизельного топлива, однако в публикациях не раскрывается, какие экстрагенты применяются в промышленности. Разработаны и реализованы промышленные процессы селективной очистки масляных фракций с использованием в качестве экстрагентов N-метилпирролидона, фенола, фурфурола. В меньшей степени разработаны теоретические основы и технология экстракционной очистки вакуумных газойлей с целью получения судовых топлив, удовлетворяющих современным экологическим требованиям, что и явилось задачей данного исследования.

Цели и задачи работы

1. Установление ряда соединений по степени извлечения компонентов вакуумных газойлей (аренов с различным числом циклов, гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений) при экстракционной очистке с использованием

полученных экспериментальных данных о фазовых равновесиях жидкость-жидкость в модельных трехкомпонентных системах с наиболее эффективными и легко регенерируемыми экстрагентами.

2. Установление зависимостей между степенью извлечения экстрагируемых компонентов и их коэффициентами распределения.

3. Исследование влияния неполярных растворителей в составе экстракционной системы с полярным экстрагентом на эффективность экстракционной очистки вакуумных газойлей.

4. Разработка основ экстракционной технологии (выбор эффективных экстрагентов и определение параметров процесса экстракции), позволяющей получать компоненты судового топлива, содержащие не более 0,5 % мас. серы, из вакуумных газойлей.

5. Разработка рецептуры получения судового топлива в соответствии с ГОСТ 32510-2013 с использованием экспериментально полученных рафинатов.

Научная новизна

1. С использованием полученных экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость ÷ жидкость в 53 модельных трехкомпонентных системах, включающих полярный апротонный растворитель (N,N-диметилформамид (далее - ДМФА), N-метилпирролидон (далее - N-МП) или ацетонитрил) - н-ундекан - экстрагируемый компонент (моно-,би-,три-, тетрациклические арены, бензотиофен, дибензотиофен, дибензофуран, дифениламин, индол, карбазол) установлен ряд экстрагируемых соединений, присутствующих в вакуумных газойлях, по степени извлечения.

2. Установлены корреляционные зависимости степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения при экстракции ДМФА, N-МП и ацетонитрилом.

3. Проведен и обоснован выбор наиболее эффективного полярного растворителя для экстракционного облагораживания вакуумных газойлей, получаемых при переработке смеси западно-сибирских нефтей с возможностью получения компонентов судовых топлив, соответствующих современным экологическим требованиям.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлена возможность получения компонентов судового топлива с содержанием серы 0,43% мас., удовлетворяющего перспективным экологическим требованиям при использовании топлива в открытом море, из легкого вакуумного газойля (далее - ЛВГ) даже одноступенчатой экстракционной очисткой N-МП при массовом соотношении к сырью 3:1.

2. Экстракционной очисткой тяжелого вакуумного газойля на роторно-дисковом экстракторе N-МП в присутствии неполярного растворителя - рафината установки бензольного риформинга (далее - РБР), снижающего вязкость системы и увеличивающего разность плотностей экстрактной и рафинатной фаз, получен компонент судового топлива с содержанием серы 0,57% мас., смешением которого с рафинатом экстракционной очистки ЛВГ может быть получено судовое топливо с требуемым уровнем по сере - не более 0,5 % мас.

3. С использованием полученных рафинатов селективной очистки разработана рецептура приготовления судовых топлив марок RMD 80 и RMB 30 по ГОСТ 32510-2013.

4. Моделирование процесса экстракционной очистки вакуумного газойля смеси западносибирских нефтей с учетом группового углеводородного состава и гетероатомных соединений (наиболее трудный вариант для экстракционной очистки, при котором содержание сульфидной и тиофеновой серы приблизительно одинаковое) привело к результатам, согласующимся с экспериментальными данными, полученными с использованием промышленного сырья.

Методология и методы исследования

При выполнении работы проведены следующие лабораторные исследования:

- одноступенчатые экстракции 18 ароматических углеводородов с 1÷4 циклами и гетероциклических сера-, азот-, кислородсодержащих соединений из модельных трехкомпонентных систем, включающих в качестве насыщенного углеводорода н-ундекан и в качестве экстрагента ДМФА, N-МП или ацетонитрил;
- одно-, двух- и трехступенчатые экстракционные очистки легкого вакуумного газойля в перекрестном токе N-МП, экстракционной системой N-МП - ундекановая фракция и ацетонитрилом;
- одно-, двух- и трехступенчатые экстракционные очистки тяжелого вакуумного газойля в перекрестном токе N-МП и экстракционной системой N-МП - ундекановая фракция;
- на лабораторной установке с роторно-дисковым экстрактором проведены многоступенчатые противоточные экстракционные очистки легкого вакуумного газойля ДМФА и N-МП, и тяжелого вакуумного газойля экстракционной системой N-МП - рафинат установки бензольного риформинга.

Анализ состава сырья и продуктов проводили с использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе ProStar (Varian, США); содержание общей серы — методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе серы Mini-Z (Rigaku,

Япония); содержание азота — методом высокотемпературного сжигания в среде кислорода с последующим хемилюминесцентным детектированием на анализаторе азота Antek 9000 (США); фракционный состав — микрометодом с объемом пробы 10 мл (ASTMD7345) на автоматизированном аппарате микродистилляции PMD 110 (ISL, Франция). Все анализы состава и физико-химических свойств продуктов проводились по стандартным методикам с использованием современного оборудования в аналитическом центре ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Положения, выносимые на защиту

- результаты экстракции ароматических углеводородов с различным числом циклов (от 1 до 4), гетероциклических сера-, азот-, кислородсодержащих соединений, содержащихся в дизельной фракции и вакуумных газойлях, из смесей с н-ундеканом N,N-диметилформамидом, N-метилпирролидоном и ацетонитрилом (53 трехкомпонентные системы);
- корреляционные экспоненциальные зависимости степени извлечения от коэффициентов распределения экстрагируемых компонентов;
- результаты одноступенчатой, двух- и трехступенчатых экстракционных очисток легкого вакуумного газойля из промышленной смеси западносибирских нефтей N-метилпирролидоном, экстракционной системой N-метилпирролидон - ундекановая фракция и ацетонитрилом;
- результаты одноступенчатой, двух- и трехступенчатой экстракционной очистки в перекрестном токе тяжелого вакуумного газойля N-метилпирролидоном и экстракционной системой N-метилпирролидон - ундекановая фракция;
- результаты многоступенчатой противоточной экстракционной очистки легкого и тяжелого вакуумных газойлей на лабораторной установке с роторно-дисковым экстрактором, свидетельствующие о возможности получения объединенных рафинатов, удовлетворяющих требованиям по содержанию серы (не более 0,5 % мас.) в топливах для судов, плавающих в открытом море;
- принципиальная технологическая схема процесса экстракционного облагораживания вакуумных газойлей и моделирование стадий экстракции и ректификационного выделения рафината (компонента судового топлива) и экстракта.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием методик экспериментальных исследований, соответствием расчетных и экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость-жидкость для модельных систем и промышленных фракций вакуумных газойлей.

Основные результаты работы были представлены на международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2017» (г. Уфа, 23 мая 2017г.), IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 27-28 ноября 2018г.) и II международном научно-техническом и инвестиционном форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке (г. Минск, 16-18 октября 2019г.).

По теме диссертации опубликовано 10 статей, в том числе 2 статьи в журнале Scopus, 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы трех докладов.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, включая 83 таблицы и 14 рисунков. Содержит разделы: введение, литературный обзор, анализ эффективности экстрагентов, применяемых для очистки дизельных топлив и вакуумных газойлей от нежелательных компонентов, экспериментальная часть, экстракционное облагораживание легкого и тяжелого вакуумных газойлей установок первичной переработки нефти, оценка и выбор оптимального экстрагента и разработка основных принципов технологии получения судового топлива, удовлетворяющего современным экологическим требованиям по содержанию серы, заключение, список литературы, включающий 272 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы. Приведена информация по современным экологическим требованиям к качеству судовых топлив. В аналитическом обзоре рассмотрены основные способы облагораживания судовых топлив в гидрогенизационных процессах. Проанализирована проблематика и недостатки данного метода, а также рассмотрена применимость альтернативных вариантов методом экстракционной очистки. Приведены основные типы и характеристики современных высокоэффективных экстрагентов, применяемых в экстракционных системах облагораживания дизельных и судовых топлив, их классификация, селективность и механизмы взаимодействия с гетероатомными соединениями.

Во второй главе описаны методики анализа состава сырья, рафинатных и экстрактных фаз, рафинатов и экстрактов (содержание моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов, общей серы и азота), фракционного состава, вязкости и других физико-химических свойств полученных продуктов. Приведено описание экспериментальных лабораторных методик одноступенчатой и многоступенчатой экстракции в перекрестном токе и лабораторной установки противоточной экстракции с использованием роторно-дискового экстрактора.

Третья глава посвящена определению последовательности степени извлечения компонентов среднедистиллятных фракций и вакуумных газойлей при экстракционной очистке с использованием полученных экспериментальных данных о фазовых равновесиях жидкость-жидкость в модельных трехкомпонентных системах с использованием в качестве экстрагентов ДМФА, N-метилпирролидона, ацетонитрила и выбору наиболее эффективного экстрагента.

В качестве насыщенного углеводорода был выбран н-ундекан с нормальной температурой кипения 195,8°C - один из наиболее низкокипящих углеводородов дизельных фракции. При увеличении числа углеродных атомов в молекулах углеводородов-гомологов их коэффициенты активности в полярных растворителях возрастают и при переходе от н-ундекана к алканам вакуумных газойлей, селективность экстрагентов к полициклоаренам и гетероатомным соединениям будет увеличиваться. н-Ундекан является ключевым компонентом, из смесей с которым наиболее трудно экстрагировать арены и гетероатомные соединения.

Одноступенчатые экстракции аренов и гетероциклических соединений из модельных смесей проводили в герметичной термостатированной емкости с магнитной мешалкой при массовом отношении компонентов тройных систем н-ундекан - экстрагируемое соединение - экстрагент 0,9 : 0,1 : 1,0. В качестве экстрагентов были выбраны сравнительно низкокипящие селективные растворители, не образующие азеотропных смесей с компонентами вакуумных газойлей, которые можно регенерировать ректификацией – ацетонитрил, N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон. Анализ состава рафинатов проводили рефрактометрически после удаления экстрагентов из рафинатной фазы экстракцией водой.

В таблице 1 приведены составы рафинатной и экстрактной фаз, коэффициенты распределения (K_1 и K_2) и коэффициенты разделения компонентов ($\beta = K_2 / K_1$), а также степень извлечения экстрагируемых соединений (α) и выход рафината при использовании в качестве экстрагента ДМФА.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что степень извлечения гомологов бензола с длинными алкильными заместителями невелика, бициклоаренов значительно выше - 75÷78%. При дальнейшем увеличении числа ароматических циклов повышается электронодонорная способность аренов, стабильность π -комплексов с молекулами диметилформамида и степень извлечения три- и тетрациклоаренов возрастает до 85÷87%.

Таблица 1 - Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – экстрагируемый компонент – ДМФА при 20°C

N п/п	Компонент	Раф.фаза		Экстр.фаза		K ₁	K ₂	β	α % мас.	Выход рафината % мас.
		X ₁	X ₂	X ₁	X ₂					
1	н-Додецилбензол	86,4	8,95	3,73	1,06	0,0432	0,118	2,73	10,6	95,2
2	1,4-ДИПБ	87,8	7,35	4,05	2,75	0,0461	0,374	8,11	28,1	93,2
3	Дурол	91,5	3,95	4,54	5,91	0,0496	1,50	30,2	63,3	88,8
4	Дифенил	92,7	2,74	5,25	6,88	0,0566	2,51	44,3	75,1	87,2
5	1-Метилнафталин	93,2	2,42	5,11	7,14	0,0548	2,95	53,8	78,1	86,6
6	Нафталин	93,9	2,20	4,00	7,35	0,0426	3,34	78,4	78,4	87,4
7	Бензотиофен	93,7	2,00	5,57	7,43	0,0594	3,72	62,6	82,1	87,0
8	Флуорен	93,7	1,71	4,27	7,46	0,0456	4,36	95,6	84,1	87,0
9	Аценафтен	94,4	1,75	3,97	7,70	0,0421	4,40	105	84,1	87,0
10	Антрацен	94,3	1,61	4,94	7,76	0,0524	4,82	92,0	85,6	86,6
11	Фенантрен	94,4	1,54	4,74	7,82	0,0502	5,08	101	86,2	86,8
12	Флуорантен	94,3	1,48	5,73	7,80	0,0608	5,27	86,1	86,8	87,2
13	Пирен	94,4	1,50	5,71	7,82	0,0604	5,21	86,2	86,9	89,0
14	Дибензофуран	95,2	0,94	4,17	8,29	0,0438	8,82	201	91,5	89,0
15	Дифениламин	95,3	0,86	4,28	8,35	0,0449	9,71	216	92,3	86,8
16	Дибензотиофен	95,4	0,75	4,24	8,43	0,0444	11,2	252	93,2	86,8
17	Индол	96,0	0,38	3,73	8,74	0,0389	23,0	591	96,6	86,6
18	Карбазол	96,2	0,14	3,55	8,93	0,0369	63,8	1729	98,8	86,4

Еще более эффективно экстрагируются бензолы тиофена по сравнению с аренами с тем же числом ароматических циклов: бензотиофен по сравнению с нафталином, дибензотиофен по сравнению с антраценом и фенантеном. Это объясняется более сильной электронодонорной способностью сераорганических соединений ароматического характера из-за сопряжения двух неподеленных пар электронов атома серы с двойными связями тиофенового кольца. Также из-за наличия дипольных моментов у гомологов и бензолов тиофена проявляется дополнительное ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие с молекулами полярных экстрагентов.

Самая высокая степень извлечения, на уровне 97÷99%, характерна для азотсодержащих соединений ароматического характера – индола и карбазола, что обусловлено наличием в их молекулах подвижного атома водорода, способного к образованию водородной связи с протоноакцепторными растворителями.

Как следует из рисунка 1, между степенью извлечения экстрагируемых компонентов из смесей с ундеканом и их коэффициентами распределения при экстракции диметилформамидом выполняется хорошая корреляция, описываемая экспоненциальным уравнением с коэффициентом детерминации $R^2=0,999$:

$$\alpha = 2,14 + 29,69 \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{K_2}{5,54}\right)} \right] + 65,98 \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{K_2}{0,87}\right)} \right],$$

Наличие такой корреляции обусловлено тем, что коэффициенты распределения – комплексная характеристика, которая зависит не только от селективности растворителя к разделяемой системе, как коэффициенты разделения, но и от растворяющей способности.

Аналогичные опыты одноступенчатой экстракции тех же компонентов из модельных смесей с н-ундеканом проводили с использованием N-метилпирролидона и ацетонитрила.

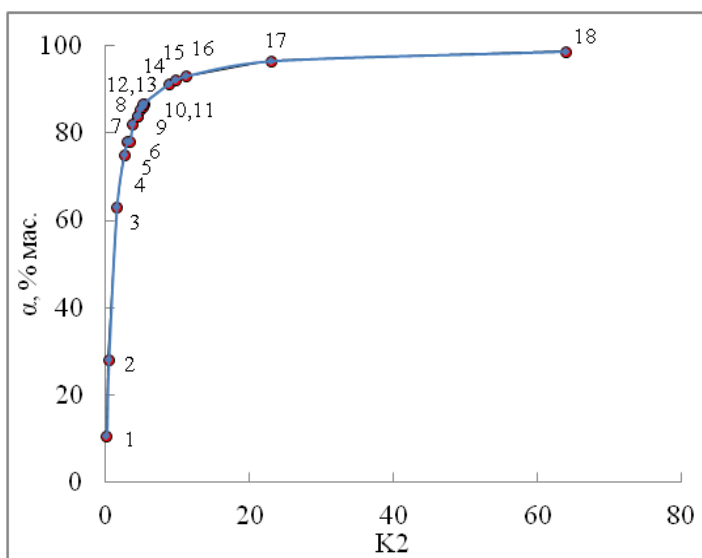


Рисунок 1 - Зависимость степени извлечения компонентов от их коэффициентов распределения при экстракции ДМФА (точки в соответствии с таблицей 1)

Зависимости степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения описаны аналогичными уравнениями:

- для N-метилпирролидона:

$$\alpha = 12,68 + 17,79 \cdot \lg (13,08 \cdot K_2) \quad \text{или} \quad \alpha = 19,08 + 70,71(1 - e^{-0,71K_2})$$

с коэффициентами детерминации $R^2=0,998$,

-для ацетонитрила:

$$\alpha = 0,06 + 42,44 \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{K_2}{4,17}\right)} \right] + 55,14 \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{K_2}{0,55}\right)} \right],$$

с коэффициентом детерминации $R^2=0,998$.

Расположение экстрагируемых компонентов в ряд по степени извлечения остается одинаковым независимо от типа экстрагента:

гомологи бензола < бициклоарены < бензотиофен < гибридные углеводороды с двумя ароматическими кольцами < трициклоарены < пирен < гетероциклические соединения с двумя ароматическими кольцами < азотсодержащие гетероциклические соединения (индол, карбазол).

Этот ряд согласуется с электронодонорной способностью аренов и гетероциклических соединений ароматического характера с учетом дополнительного специфического взаимодействия индола и карбазола с ДМФА, обусловленного образованием межмолекулярных водородных связей.

Исследованные экстрагенты по степени извлечения аренов и гетероциклических компонентов располагаются в ряд:

N,N-диметилформамид > N-метилпирролидон > ацетонитрил.

По термодинамическому критерию групповой селективности по отношению к аренам (отношение предельных коэффициентов активности гексана и бензола) ДМФА и N-метилпирролидон должны быть приблизительно одинаково эффективны: например, при 60°C их селективность составляет 8,8 и 9,2 соответственно, а ацетонитрил менее селективен – 6,1.

Меньшая степень извлечения аренов и гетероциклических соединений при использовании N-метилпирролидона по сравнению с ДМФА может быть объяснена повышенной взаимной растворимостью компонентов системы н-ундекан - N- метилпирролидон. В результате содержание ДМФА в рафинатной фазе всего 4÷5% мас., а N-метилпирролидона 15÷25% мас., что приводит к большему удерживанию последним растворителем ароматических компонентов в рафинатной фазе.

Тем не менее, с учетом значительно меньшей токсичности, более высокой термической и гидролитической стабильности N-метилпирролидона, он был выбран в качестве основного экстрагента при экстракционной очистке вакуумных газойлей.

В четвертой главе проведен сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных при экстракционной очистке легкого и тяжелого вакуумных газойлей N-метилпирролидоном в ходе:

- одноступенчатой экстракционной очистки;
- многоступенчатой очистки в перекрестном токе;
- противоточной экстракционной очистки с применением роторно-дискового экстрактора.

В таблице 2 приведены результаты одноступенчатой экстракционной очистки N-метилпирролидоном легкого вакуумного газойля (ЛВГ) (фракции 278÷458°C) Киришского НПЗ.

Таблица 2 – Результаты одноступенчатой экстракционной очистки ЛВГ N-МП

Наименование показателя	ЛВГ	S/F			
		1:1	1,5:1	2:1	3:1
Выход рафината, % мас.	100	68,8	63,7	59,1	53,4
Общее содержание аренов в рафинате, % мас., в том числе:	44,5	30,3	27,1	25,5	21,4
моно-	24,6	21,6	20,1	19,6	17,1
ди-	18,9	8,2	6,9	5,9	4,3
три ⁺ -	1,0	0,5	0,1	~ 0	~ 0
содержание серы, %мас.	1,65	1,06	0,68	0,60	0,43
Степень извлечения: суммы аренов, % мас., в том числе:	-	53,11	61,19	66,15	74,33
моно-	-	39,53	47,92	52,94	62,90
ди-	-	70,12	76,73	81,56	87,86
три ⁺ -	-	65,57	93,63	~ 100,00	~ 100,00
Степень извлечения сернистых соединений % мас.	-	55,76	73,73	78,52	86,09

Исследованное сырье характеризуется содержанием серы 1,65% мас., что превышает требования к судовым топливам для открытых акваторий в 3,3 раза, содержание азота составляет 705 ppm. Даже при одноступенчатой экстракции данного ЛВГ N-метилпирролидоном, при массовом соотношении к сырью 3:1, удалось снизить содержание серы в рафинате до 0,43% мас., содержание бициклоаренов снижается в 4,4 раза, практически полностью удаляются полиароматические углеводороды, на порядок снижается содержание азота.

В таблице 3 приведены результаты технического анализа полученных рафинатов и экстрактов. По сравнению с сырьем снижается плотность, вязкость, показатель преломления рафинатов, что согласуется с уменьшением содержания аренов и гетероатомных соединений. Цетановый индекс увеличивается максимально до 57 - на 10 пунктов.

Таблица 3 – Результаты технического анализа рафинатов при экстракции ЛВГ N-МП

Соотношение S/F	Плотность		Вязкость, мм ² ·с ⁻¹		n _D ²⁰
	ρ ₄ ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	40°С	50°С	
Характеристика ЛВГ					
-	0,8889	-	17,89	-	1,4985
Характеристика рафинатов					
1:1	0,876	0,872	7,86	6,11	1,4810
1.5:1	0,864	0,860	8,37	6,51	1,4775
2:1	0,859	0,854	11,94	7,38	1,4755
3:1	0,855	0,851	12,31	8,36	1,4735
Характеристика экстрактов					
1:1	0,954	0,945	17,27	11,56	1,564
1.5:1	0,952	0,944	18,65	12,82	1,563
2:1	0,952	0,944	21,21	15,02	1,562
3:1	0,947	0,938	22,21	16,53	1,561

В результате одноступенчатой экстракционной очистки легкого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» при 40°C N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 3:1 содержание серы в рафинате снижено в 3,84 раза, содержание диароматических углеводородов – в 4.4 раза, практически полностью удалены три⁺ арены, при выходе рафината 53.4% мас.

Для повышения выхода рафината проведен ряд экспериментов с добавлением ундекановой фракция к сырью. н-Ундекан образует с насыщенными углеводородами сырья системы, близкие к идеальным, способствуя их переходу в рафинатную фазу. Кроме того, н-ундекан образует азеотроп с N-метилпирролидоном с температурой кипения 179°C, что на 25°C ниже собственной температуры кипения чистого

N-метилпирролидона, тем самым облегчая его регенерацию ректификацией и снижает опасность термоокислительного разложения.

При экстракционной очистке газойля N-метилпирролидоном с добавлением ундекановой фракции при массовом соотношении к сырью 0,3:1 и N-метилпирролидона к сырью 3:1 выход рафинатов увеличился на 6% мас. - до 59,6 % мас.

При двух- и трехступенчатой экстракционной очистке легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном при массовом соотношении 2:1 в перекрестном токе содержание серы в рафинатах снижается в 3,2 и 4,7 раза, содержание диароматических углеводородов – в 9 и 17 раз – соответственно, содержание азота при двухступенчатой очистке – в 4,2 раза с 705 до 167 ppm. Недостаток двух- и трехступенчатой экстракции в перекрестном токе – существенное снижение выхода рафината – до 46,5 и 39,6 % мас. соответственно.

Для достижения высокого качества рафинатов число теоретических ступеней экстракции необходимо повышать до 4÷5. Для этой цели проведена многоступенчатая противоточная экстракционная очистка ЛВГ с использованием роторно-дискового экстрактора с числом теоретических ступеней 4.

Сравнительная характеристика экстракционной очистки ЛВГ с использованием ДМФА и N-МП на роторно-дисковом экстракторе представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты экстракционной очистки ЛВГ в роторно-дисковом экстракторе ДМФА и N-МП

Показатели		ДМФА/сырьё			N-МП/сырьё	
		1:1	1.7:1	2.5:1	2.58:1	2.97:1
Выход рафината, % мас.		79,2	69,2	65,0	52,5	45,9
Плотность	ρ_{4}^{20}	0,8750	0,8729	0,8717	0,8440	0,8395
	ρ_{4}^{50}	0,8636	0,8578	0,8567	0,8314	0,8253
Вязкость при 50 °С, мм ² ·с ⁻¹		8,2	9,4	9,1	5,4	4,9
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4905	1,4865	1,4850	1,4690	1,4680
Содержание серы, % мас.		0,95	0,73	0,57	0,43	0,35
Степень извлечения сернистых соед., % мас.		54,4	69,4	77,5	86,3	90,3

Экстракционная очистка ЛВГ N-метилпирролидоном обеспечивает значительно более высокую степень извлечения сераорганических соединений по сравнению с диметилформамидом, однако при меньшем выходе рафината. В результате многоступенчатой противоточной экстракционной очистки ЛВГ с использованием роторно-дискового экстрактора при массовом соотношении N-метилпирролидона к сырью ~ 2,58:1 содержание серы в рафинате снизилось до

0,43 % мас., что удовлетворяет современным требованиям к судовым топливам (не более 0,5 % мас.).

Тяжелый газойль труднее подвергается экстракционной очистке. Одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) N-метилпирролидоном при массовом соотношении 3:1 в присутствии ундекановой фракции, добавляемой к сырью в соотношении 0,3:1, получен рафинат с выходом около 60%мас. и содержанием серы 0,97% по сравнению с 1,72% в сырье. Результаты и характеристики продуктов представлены в таблицах 5, 6.

Таблица 5 - Результаты одноступенчатой экстракционной очистки ТВГ N-МП в присутствии ундекановой фракции, % мас.

Показатели	ТВГ	S/F			
		1,5:1	2:1	2,5:1	3:1
Выход рафината	100	80,7	65,7	58,9	59,9
Содержание сульфидирующихся в рафинате	51,5	42,7	32,2	28,1	21,1
Степень извлечения сульфидирующихся	-	34,8	59,9	68,6	76,1
Общее содержание серы	1,72	1,30	1,21	1,14	0,97
Степень извлечения сернистых соединений		39,0	53,8	60,9	66,2

Таблица 6 - Характеристика рафинатов и экстрактов при одноступенчатой экстракции ТВГ N-МП в присутствии ундекановой фракции

Соотношение S/F	Плотность		Вязкость при 50°С, мм ² с ⁻¹	n _D ⁴⁰
	ρ ₄ ²⁰	ρ ₄ ⁵⁰		
Характеристика рафинатов				
1,5:1	0,8867	0,8785	30,5	1,4930
2:1	0,8762	0,8734	29,7	1,4905
2,5:1	0,8655	0,8622	28,6	1,4880
3:1	0,8631	0,8601	26,2	1,4860
Характеристика экстрактов				
1,5:1	1,0103	0,9973	34,1	—
2:1	0,9762	0,9645	45,2	—
2,5:1	0,9685	0,9637	93,5	—
3:1	0,9513	0,9501	123,7	—

При массовом соотношении N-метилпирролидона и ундекановой фракции к сырью 3:1 и 0,3:1, возможно получение рафината с содержанием серы менее 1% мас., при снижении содержания сульфидирующихся соединений в 2,5 раза. Дальнейшее углубление экстракционной очистки тяжёлого вакуумного газойля возможно многоступенчатой противоточной экстракцией.

При очистке ТВГ в роторно-дисковом экстракторе для снижения вязкости системы и повышения КПД контактных устройств в качестве неполярного растворителя в составе экстракционной системы с N-метилпирролидоном вместо ундекановой

фракции использовался рафинат установки бензольного риформинга (РБР).

В результате экстракционной очистки ТВГ предложенной экстракционной системой получен рафинат с содержанием серы 0,57% мас.

Таблица 7 – Результаты экстракционной очистки ТВГ экстракционной системой N-МП / РБР

Показатели		N-МП/РБР/ТВГ	
		2,95:0,47:1	3,28:0,86:1
Выход рафината, % мас.		52,5	45,9
Плотность	ρ_{4}^{20}	0,8585	0.8511
	ρ_{4}^{50}	0,8487	0.8425
Вязкость при 50 °С, мм ² ·с ⁻¹		30,7	19,6
Показатель преломления, n_D^{20}		1,4779	1,4750
Содержание серы, % мас.		0,61	0,57
Степень извлечения сернистых соед., % мас.		80,1	83,7
Содержание азота, мг/кг.		197	170
Степень извлечения азотсодержащих соед., % мас.		91,8	93,8

Степень извлечения сераорганических соединений при экстракционной очистке ТВГ ниже, чем при экстракционной очистке ЛВГ, и содержание серы в рафинате несколько выше требуемого экологического уровня. Однако, смешением рафинатов, полученных из ЛВГ и ТВГ, можно обеспечить содержание серы 0,5% мас. для судовых топлив в открытом море в соответствии с ограничениями, введенными в 2020г.

В пятой главе рассмотрены оптимальные схемы экстракционной очистки вакуумных газойлей и с применением программного комплекса Aspen HYSYS разработана модель процесса экстракционной очистки вакуумного газойля N-метилпирролидоном с применением неполярного растворителя.

В качестве сырья установки применен модельный состав лёгкого вакуумного газойля. Производительность установки по сырью принята 1000 кг/час.

В результате проведенных экспериментов установлено, что для проведения экстракционной очистки требуется соотношение N-МП/РБР/сырьё – 3:0,5:1 (мас.) при температуре 40 °С. Данные условия и были приняты для дальнейшего моделирования.

На рисунке 2 представлена принципиальная технологическая схема модели экстракционной очистки вакуумного газойля.

Поток N-метилпирролидона (NMP) подаётся в верхнюю часть экстрактора, из которой также отводится поток рафинатной фазы (RP). В нижнюю часть экстрактора подаётся смесь ЛВГ (FEED) и рафината бензольного риформинга (RBR), которые смешиваются в смесителе. Экстрактор содержит 10 теоретических ступеней. Схемой предусмотрен ряд ректификационных колонн для отгона рафината бензольного риформинга и N-метилпирролидона.

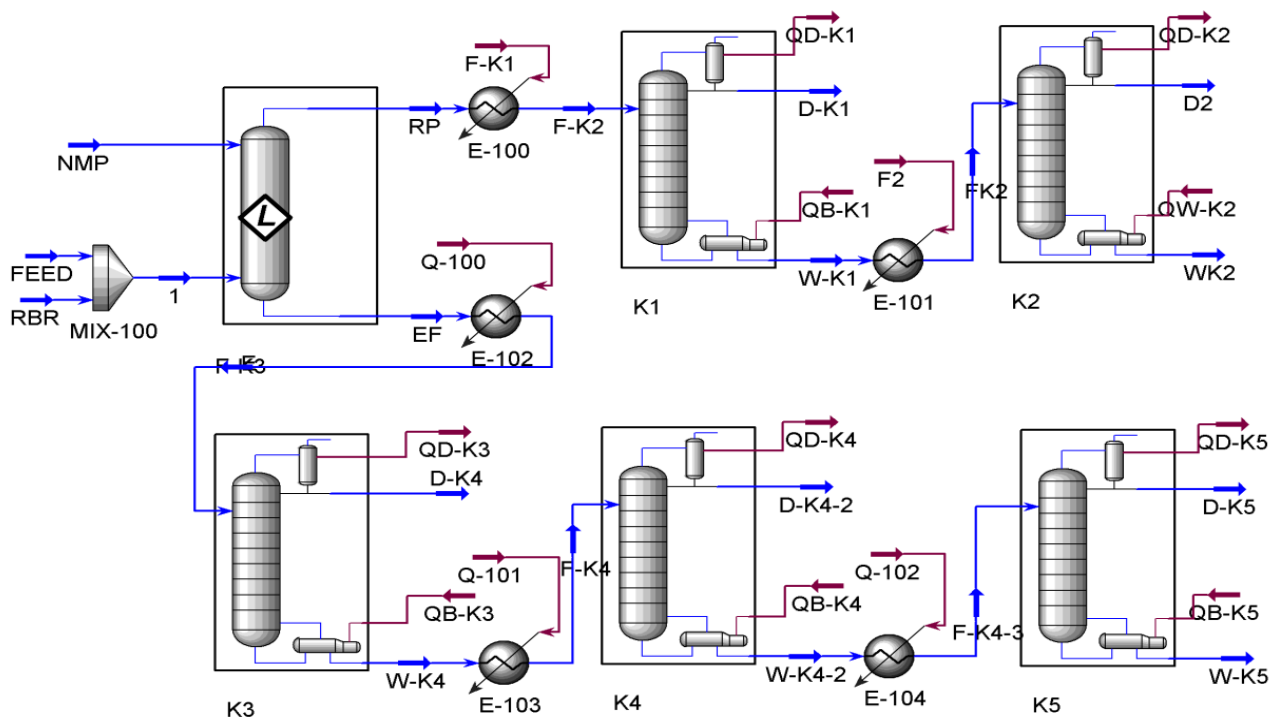


Рисунок 2 - Технологическая схема модельной установки экстракционной очистки ЛВГ

MIX-100 - смеситель ЛВГ и РБР; L – жидкостной экстрактор; K-1 – колонна отгонки РБР из рафинатной фазы; K-2 – колонна отгонки N-МП из рафинатной фазы; K-3 – колонна отгонки РБР из экстракционной фазы; K-4 – атмосферная колонна отгонки N-МП из экстракционной фазы; K-5 – вакуумная колонна отгонки N-МП от экстракта.

Таблица 8 – Состав исходной системы, экстракционной и рафинатной фаз, мас.доля

Компонент	Исходная система	Экстракционная фаза	Рафинатная фаза	Экстракт	Рафинат
N-Метилпирролидон	0,619	0,803	0,171	-	-
н-Гексан	0,062	0,038	0,121	-	-
н-Гептан	0,064	0,032	0,143	-	-
Фенантрен	0,010	0,014	0,000	0,11	0,000
Антрацен	0,006	0,008	0,000	0,06	0,000
1-Гексилнафталин	0,046	0,021	0,108	0,17	0,191
н-Додецилбензол	0,043	0,049	0,029	0,38	0,051
Дибензотиофен	0,017	0,024	0,000	0,18	0,000
н-С ₂₅ H ₅₂	0,114	0,000	0,394	0,00	0,696
би-Тиациклан	0,007	0,005	0,012	0,04	0,021
три-Тиациклан	0,004	0,003	0,007	0,03	0,012
моно-Тиациклан	0,002	0,002	0,002	0,02	0,003
Алкилхинолин	0,006	0,002	0,015	0,02	0,026
Расход (кг/ч)	4500	3192	1308	452	547
В т.ч: ЛВГ	1000	-	-	-	-
РБР	500	-	-	-	-
N-МП	3000	-	-	-	-

При моделировании получается рафинат с содержанием сернистых соединений 3,6 % мас., что соответствует содержанию серы – 0,39 % мас. Полученные при моделировании данные по выходу рафината (54,7% мас.) и содержанию в нем серы удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами по экстракционной очистке ЛВГ.

В работе выполнена разработка рецептуры производства судовых топлив RMB 30 и RMD 80 с использованием полученных рафинатов и гидроочищенной фракции > 340 °С установки Л-24/10-2000.

Таблица 9 – Составы смесей и результаты анализов

№ смеси	Компоненты % об.			Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	Температура текучести, °С	Массовая доля серы, %
	фракция > 340 °С г/о	рафинат ЛВГ	рафинат ТВГ			
1	10	-	90	18,9	32	0,51
2	15	-	85	17,7	29	0,48
3	-	50	50	14,5	27	0,5
4	50	-	50	10,2	25	0,3

Судовое топливо, соответствующее марке RMD 80 получено при компаундировании рафинатов легкого и тяжелого вакуумных газойлей при соотношении 50/50 % об. или при компаундировании рафината ТВГ и фр. > 340 °С гидроочищенной в соотношениях 85/15 % об. Для гарантированного соответствия по показателю текучесть (не выше 30 °С) в смесь №2 рекомендовано вовлечение депрессорной присадки Dodiflow 5200 в количестве 200÷400 ppm.

С целью получения судового топлива соответствующего спецификации марки RMB 30 в пробу №4 (смесь рафината ТВГ и фр. > 340 °С г/о в соотношении 50/50) и достижения нормируемого показателя температуры текучести (+6 °С летом и 0 °С зимой) применили депрессорные присадки Dodiflow 5200 и Keroflux 5691.

Таблица 10 - Эффективность вовлечения присадок

Dodiflow 5200						
Дозировка присадки, ppm	0	100	200	250	300	400
Температура текучести, °С	25	25	22	20	16	15
Keroflux 5691						
Дозировка присадки, ppm	0	100	200	250	300	400
Температура текучести, °С	25	17	9	8	7	6

Применение присадки Dodiflow 5200 оказалось недостаточно эффективным для данной смеси, так как данная присадка разработана преимущественно для остаточных тяжелых топлив и мазутов.

Получение судового топлива, соответствующего марке RMB 30, возможно компаундированием рафината ТВГ и фр. > 340 °С гидроочищенной в соотношениях 50/50 % об. и вовлечением депрессорно-диспергирующей присадки Keroflux 5691 в количестве не менее 400 ppm, только для летней спецификации с температурой текучести не выше 6°С.

Особое внимание в работе уделено направлениям использования ароматических экстрактов. Выгодным направлением применения экстрактов вакуумных газойлей является получение ароматических масел-мягчителей для шинной промышленности с низким содержанием канцерогенных полициклоаренов. Для производства масел-мягчителей Холдинг «Оргхим» в качестве экстрагента канцерогенных углеводородов применяет диметилсульфоксид (ДМСО). Существенный недостаток ДМСО – невысокая термическая стабильность: он начинает разлагаться при 140°С, что осложняет его регенерацию. Для проведения очистки ароматического экстракта предлагается использовать систему N-метилпирролидон ÷ этиленгликоль.

Таблица 11 – Характеристика сырья и рафинатов четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом и экстрагентом на основе N-метилпирролидона

Наименование показателя	Сырьё	Экстрагент	
		ДМСО	N-МП/ЭГ
Содержание экстракта полициклоаренов, % мас.	7,5	4,1	1,5
Содержание суммы 8 канцерогенных углеводородов, в том числе:	37,9	3,6	0,7
Бензо(а)пирен	3,0	0,2	<0,1
Бензо(е)пирен	14,8	1,2	0,2
Бензо(а)антрацен	2,8	0,2	<0,1
Хризен	8,7	0,7	0,2
Бензо(б)флуорантен	5,5	0,4	0,1
Бензо(к) флуорантен	0,7	0,1	<0,1
Дибензо(а, h)антрацен	2,4	0,8	0,2
Выход рафината, % мас	100	88,8	75,6

В таблице 11 приведены сравнительные результаты четырехступенчатой противоточной экстракции полициклоаренов из смеси тяжелого вакуумного газойля с экстрактом деасфальтизата при одинаковых условиях ДМСО и смесью N-

метилпирролидон – этиленгликоль состава 90/10 % мас. при массовом отношении экстрагентов к сырью 1:1 и температуре 40°C.

Предложенный экстрагент обеспечивает значительно более эффективное удаление канцерогенных углеводородов, которых остается в рафинате в 5 раз меньше, чем при использовании ДМСО. Более высокая термическая стабильность N-метилпирролидона и этиленгликоля по сравнению с ДМСО позволяет упростить технологическую схему процесса – проводить регенерацию смешанного экстрагента вакуумной ректификацией.

В работе выполнен оценочный расчет технико-экономического обоснования реализации предлагаемой схемы интеграции комбинированного комплекса экстракционной очистки вакуумных газойлей с блоком нормализации экстрактов в структуре комплекса замедленного коксования гудрона, проектируемого в ООО «КИНЕФ», с плановыми сроками пуска комплекса в 2024÷2025гг.

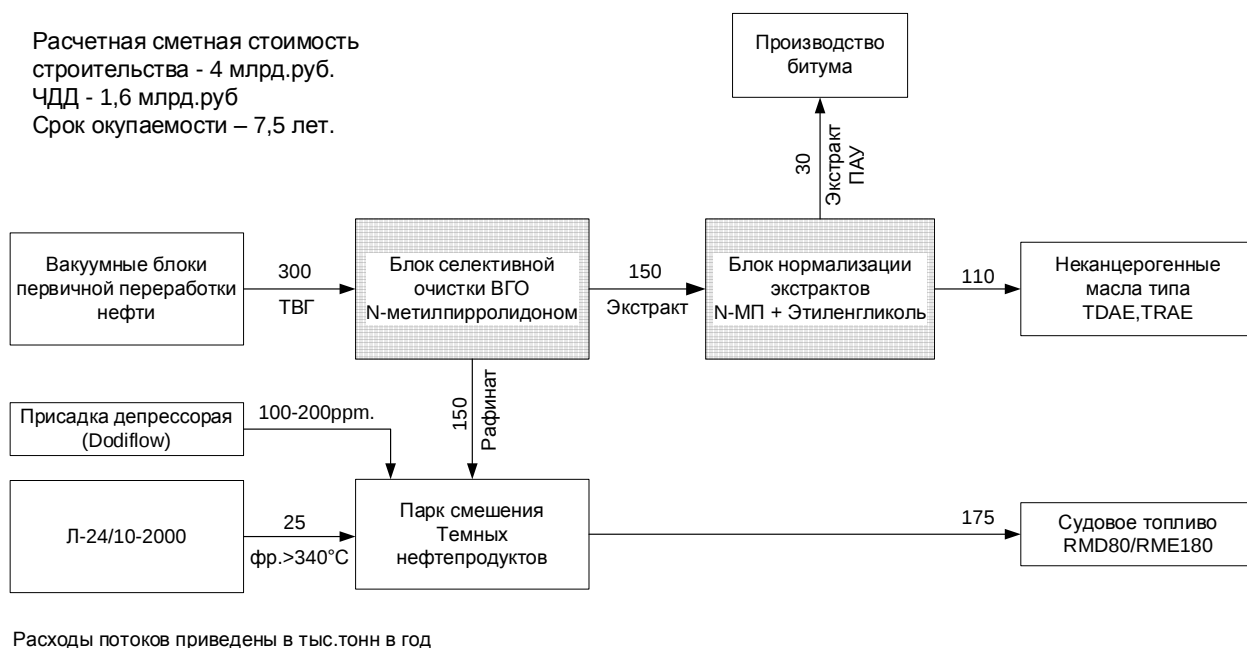


Рисунок 3 - Схема интеграции комплекса очистки вакуумных газойлей на ООО «КИНЕФ»

Согласно расчетного материального баланса, с вводом в эксплуатацию комплекса УЗК на предприятии образуется до 350 тыс. тонн в год избыточного вакуумного газойля, который запланирован к отгрузке без дополнительной переработки. Для переработки данного газойля предлагается реализовать схему комбинированного комплекса экстракционной очистки вакуумных газойлей с блоком очистки экстрактов от канцерогенных полициклоаренов. Товарными продуктами комплекса будут: судовое топливо марки RMD 80 с содержанием серы не более 0,5 %

мас. - до 175 тыс. тонн в год и неканцерогенные масла-мягчители TDAE и TRAE - до 110 тыс. тонн в год.

Реализация комплекса очистки вакуумных газойлей позволит предприятию увеличить выручку от реализации более маржинальных по отношению к вакуумному газойлю продуктов до 1 млрд.руб/год.

Заключение

1. С использованием полученных экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость-жидкость в 53 модельных трехкомпонентных системах н-ундекан – экстрагируемый компонент – N,N-диметилформамид (или N-метилпирролидон или ацетонитрил) установлен ряд экстрагируемых соединений по степени извлечения: гомологи бензола < бициклоарены < гибридные углеводороды с двумя ароматическими кольцами (аценафтен, флуорен) ~ бензотиофен < трициклоарены (антрацен, фенантрен) < пирен < дибензотиофен < азотсодержащие гетероциклические соединения (индол, карбазол).

2. На основании экспериментальных данных установлены экспоненциальные зависимости степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения при экстракции из модельных систем с н-ундеканом селективными растворителями.

3. Одноступенчатой экстракционной очисткой легкого вакуумного газойля, выделенного из промышленной смеси западносибирских нефтей, N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 3:1 и температуре 40°C содержание серы снижено с 1,65%мас. до 0,43 %мас., степень извлечения суммы аренов 74% мас., в том числе ди- и три-ароматических углеводородов – около 88 и 100% мас. соответственно, цетановый индекс рафината повысился до 57 пунктов по сравнению с 47 для сырья, при выходе рафината 53,4% мас.

4. Использование экстракционной системы N-метилпирролидон – ундекановая фракция для экстракционной очистки вакуумного газойля приводит к увеличению выхода рафината, однако степень извлечения сернистых соединений и полициклоаренов снижается по сравнению с экстракцией N-метилпирролидоном без неполярного растворителя.

5. Экстракционной очисткой тяжелого вакуумного газойля на роторно-дисковом экстракторе N-метилпирролидоном в присутствии рафината установки бензольного риформинга, получен компонент судового топлива с содержанием серы 0,57% мас., смешением которого с рафинатом экстракционной очистки легкого вакуумного газойля может быть получено судовое топливо для использования в

открытом море, удовлетворяющее экологическим требованиям по содержанию серы – не более 0,5% мас.

6. При моделировании установки экстракционной очистки легкого вакуумного газойля в программном комплексе AspenHYSYS получены расчетные данные, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными результатами по выходу рафината и содержанию в нем серы.

7. Разработана рецептура получения судового топлива марки RMD 80 по ГОСТ 32510-2013, основанная на компаундировании рафинатов легкого и тяжелого вакуумных газойлей при соотношении 50/50 % об. или при компаундировании рафината тяжелого газойля и фр. > 340 °С гидроочищенной в соотношениях 85/15 % об с добавлением депрессорной присадки Dodiflow 5200 в количестве 200÷400 ppm.

8. Разработана рецептура получения судового топлива марки RMB 30 для летней спецификации с температурой текучести не выше 6 °С по ГОСТ 32510-2013 компаундированием рафината тяжелого вакуумного газойля и фр. > 340 °С гидроочищенной в соотношениях 50/50 % об с вовлечением депрессорно-диспергирующей присадки Keroflux 5691 в количестве 400 ppm.

9. Комплексная интеграция процессов селективной очистки вакуумных газойлей с производством экологических судовых топлив и масел-мягчителей имеет хорошие показатели инвестиционной привлекательности и позволяет расширить ассортимент товарной продукции в растущем сегменте рынка.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (Обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Ж. прикл. химии. – 2019. – Т. 92. - № 4. – С. 411-435.
2. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (Обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Ж. прикл. химии. – 2019. – Т. 92. - № 5. – С. 547-559.
3. Верещагин, А.В. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N,N-диметилформамид / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, О.В. Землянский, К. Бедда // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. - № 10. – С. 29-37.
4. Верещагин, А.В. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N-метилпирролидон / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Д.А. Фатун // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. - № 11. – С. 17-21.

5. Верещагин, А.В. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – ацетонитрил / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, С.А. Долгов, О.В. Землянский // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. - № 12. – С. 18-23.
6. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка лёгкого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N-метилпирролидоном / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2017. - № 40. - С.69 – 76.
7. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-6 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» ацетонитрилом / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, С.А. Долгов // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2018. - № 45(71) - С.37-42.
8. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка тяжёлого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N-метилпирролидоном и экстракционной системой N-метилпирролидон – ундекановая фракция / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2018. - №9. - С.10-15.
9. Верещагин, А.В. Получение судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей с использованием роторно-дискового экстрактора / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко, А.Р. Воробьёва // Изв. СПбГТИ(ТУ). - 2019. - №46(72). – С.39-45.
10. Клементьев, В.Н. Моделирование процесса облагораживания легкого вакуумного газойля с использованием экстракционной системы N-метилпирролидон – рафинат бензольного риформинга / В.Н. Клементьев, А.В. Верещагин, А.А. Гайле // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2020. - №3. - С.41-44.
11. Верещагин, А.В. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероатомное соединение) – N-метилпирролидон (или диметилформамид, или ацетонитрил) / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев // Нефтегазопереработка-2017: Матер. Конф., Уфа, 23 мая 2017 г. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2017. – С.124-125.
12. Верещагин, А.В. Экстракционная очистка лёгкого и тяжёлого вакуумных газойлей с получением судовых топлив, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям / А.В. Верещагин, А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, Ф.А. Лазуненко // IV всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 27-28 ноября 2018 С.405.1-405.5.
13. Гайле, А.А. Экстракционные методы получения судовых топлив и ароматических масел-мягчителей, удовлетворяющих экологическим требованиям / А.А. Гайле, В.Н. Клементьев, А.В. Верещагин // «Нефтехимия-2019»: Материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, 16-18 октября, 2019. – Минск, Республика Беларусь. – Минск: БГТУ, 2019. – с.IX – XII.