РАЗДЕЛ VI. ХИМИЯ

Гончаренко Е.Е., Ксенофонов Б.С., Березина С. Л., Бехбудов Р.Р.
Использование ионно-жидкостных составов как экстрагентов в процессах
нефтепереработки

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(Россия, Москва)

doi:10.18411/lj-06-2018-38

idsp: 000001:lj-06-2018-38

Аннотация

Рассмотрено применение ионно-жидкостных составов в качестве экстрагентов для селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций. Проведенные экспериментальные исследования показали высокую эффективность использования ионно-жидкостных составов на основе муравьиной кислоты и морфолина. В результате очистки при массовом соотношении дизельного топлива к экстрагенту 1:2, температуре 40 – 500С и продолжительности контакта 90 минут показатели качества дизельного топлива соответствовали техническим требованиям, предъявляемым к топливу Евро EN 590:2004.

Ключевые слова: ионные жидкости, дизельное топливо, селективная очистка, экстракция.

В настоящее время одной из глобальных проблем является проблема охраны окружающей среды. Поэтому вопросам защиты окружающей среды от загрязнений и рациональному использованию природных ресурсов уделяется большое внимание. Эта проблема сложна, так как включает не только научные аспекты, но и экономические, социальные, политические, правовые, эстетические. Исследования показали, что в среднем 60% от общего количества загрязнений, поступающих в атмосферу, приходится на долю транспорта и только 17% - на долю промышленности. При работе двигателя внутреннего сгорания на этилированном бензине в выхлопных газах содержатся оксиды азота, свинец и его соединения. При работе на серосодержащем топливе в выхлопных газах появляется SO₂. Как правило, содержание токсичных веществ в выхлопе бензиновых и дизельных двигателей превышает предельно допустимые концентрации в десятки и сотни раз. В связи с этим важнейшей задачей является очистка различных видов топлив. Методы очистки нефти и нефтяных дистиллятов включают способы селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций. Для этих целей используется экстракция. Основными требованиями, предъявляемыми к промышленным экстрагентам, являются: высокая избирательность, высокая экстракционная емкость по целевому компоненту, низкая растворимость в рафинате, совместимость с разбавителями, высокая химическая стойкость, невысокая летучесть, низкая токсичность, доступность и невысокая стоимость, возможность регенерации.

Одной из стадий очистки нефтяные фракции является кислотно-контактная или селективная очистка с помощью избирательных растворителей таких, как фенол, фурфурол, N – метилпирролидон, сульфолан и т.д. В настоящее время действует 130 промышленных установок избирательной очистки продуктов пиролиза и каталитического реформинга бензиновых фракций, в которых в качестве экстрагента используется сульфолан. С использованием такого экстрагента, как N-формилморфолин производится около 9 млн.т./год бензола, толуола и ксилолов на 55 промышленных установках. Однако, несмотря на высокую эффективность указанных растворителей в

процессах селективной очистки нефтяных фракций, возрастающие жесткие требования к охране окружающей среды больше не позволяют их использование, так как после кислотно-контактной очистки выбрасываются экологически вредные отходы, а сами экстрагенты взрывоопасны и токсичны.

В последние годы для очистки различного вида моторных топлив был предложен метод экстракции сернистых соединений ионно-жидкостными составами, которые экологически более безвредны.

Это – растворители нового поколения. Они были известны уже в начале XX века, но приобрели популярность только в конце XX в начале XXI века. Первую ионную жидкость (ИЖ) нитрат этиламмония $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ с температурой плавления ниже комнатной (12°C) в 1914 году получил Пауль Вальден. А прорыв в исследовании ИЖ был сделан в 1992 году. Это произошло, когда Вилкес и Заворотко, которые работали над поиском новых электролитов для батарей, получили первые устойчивые к воздуху и влаге ионные жидкости (соли имидазолия с анионами $[\text{BF}_4]^-$ и MeCO_2^-). С этого момента началось активное изучение ионных жидкостей. Ионные жидкости обладают всеми вышеперечисленными свойствами промышленных экстрагентов, при этом многие из них растворяют как полярные, так и неполярные вещества. В настоящее время они применяются в катализе, в некоторых областях медицины, в производстве электролитных матриц а также используются в качестве реакционной среды как растворители. Одним из открытий является использование их для растворения целлюлозы.

Наиболее интересным представляется использование ионных жидкостей в селективной очистке нефтяных фракций. В данной работе ионные жидкости были получены на основе органических кислот: муравьиной, уксусной, бензойной, и аминов, в основном, анилина, морфолина, пиперидина N-метилпирролидона, ди-, три- этиламина при молярном соотношении компонентов 1:1 при интенсивном перемешивании при температуре $40 - 65^\circ\text{C}$ в течение 1,5- 2-х часов. (рис. 1). Селективной очистке подвергали дистиллят дизельного топлива, выработанный Бакинским нефтеперерабатывающим заводом им. Г.А.Алиева, содержащий 17% ароматических углеводородов, 0,089% серы и $13.7 \text{ мг}/100\text{см}^3$ смолообразующих продуктов с использованием в качестве экстрагента ряда синтезируемых ионно-жидкостных систем. Проведенные нами эксперименты показали, что для исследуемых нефтяных фракций самыми эффективными являются ионно-жидкостные системы на основе морфолина и анилина с муравьиной кислотой что, по-видимому, связано с повышенным сродством к ароматическим углеводородам.

Рис.1 Установка для получения ионных жидкостей

Однако более высокие результаты получены при использовании ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и морфолина (Рис. 2)

Рис. 2 Структурная формула ионной жидкости на основе муравьиной кислоты морфолина

Селективная очистка дистиллята дизельного топлива (ДДТ) с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и морфолина проводилась в нашей работе по следующей методике:

1) Ионная жидкость и сырьё (ДДТ) тщательно перемешивались при комнатной температуре и весовом соотношении 2:1 в течение 90 мин

2) Далее полученная смесь отстаивалась до расслоения. Время расслоения 30 мин. Использованная ионная жидкость затем смешивалась с водой и отстаивалась. Таким образом, продукт экстракции отделялся уже не от бензиновой фракции, а от самой ионной жидкости. В дальнейшем его можно использовать, например, в производстве резины, шин и т. д. Смешанная с водой ионная жидкость отделялась перегонкой. Таким образом после очистки ни один компонент смеси не выбрасывался в виде отходов.

Экспериментальные исследования проводились при разных массовых соотношениях ионной жидкости к бензину: (1:4), (1:2), (1:5), (1:10). Оптимальные результаты наблюдались при использовании для очистки ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и морфолина при массовых соотношениях дизельного топлива к экстрагенту 1:2. Было показано, что при температуре 40-45°C и продолжительности контакта 90 минут содержание ароматических углеводородов в ДДТ снижается до 1-2%, а серосодержащих компонентов до 0.0034%. Это соответствует техническим требованиям, предъявляемым к топливу класса Евро EN 590:2004.

Экспериментальные данные, характеризующие качество дизельного топлива до и после очистки приведены в таблице 1. Содержание продуктов вредных компонентов определялось в работе по стандартным методикам.

Таблица 1

Показатели качества дизельного топлива до и после очистки

Показатель	ГОСТ 5236-2005 (EN590:2004)	Дизельное топливо	
		До очистки	После очистки
Цетановое число, не менее	51	45	51
Плотность при 15°C кг/м ³	820-845	848	840
Содержание серы мг/кг	350	890	35
Содержание полициклических ароматических углеводородов % масс, не более	11	17	1-2
Кислотность мг КОН/ 100 см ³ топлива	-	2.9	1.06

Концентрация фактических смола мг/ 100 см ³ топлива	--	13.7	140.0
Йодное число гJ ₂ /100г топлива	---	2,6	---

***

1. Леффлер У.Л. Переработка нефти. (Пер. с англ.). Москва: Изд.- во «Олимп-Бизнес». 2004. 224 с.
2. Ибрагимова М.Д. Азизов А.Г. Самедова Ф.И. Селективная очистка нефтяных фракций ионно-жидкостными составами. Сборник трудов ИНХП НАНА «Исследования в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического и ионно-жидкостного катализа»: Baku –Elm 2009. с.250-266.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. 2002. Уфа. Изд-во Гилем. 671 с.
4. Гайас А.А., Сайфуринов В.М., Колесов В.В., Колдобская Л.Л. Ионно-жидкостные составы и их использование. Журнал Прикладной Химии. 2010. т.83, №3. С. 465-474.
5. Roders R.D., Seddon K.R. Ionic Liquids. Industrial Applications to Green Chemistry. ACS Symposium Series 818, American Chemical Society. Washington. DC, 2002. P.480.