

УДК 665.541.48-143:542.61

ИОННО-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНАЦЕТАТОМ

Г.Д. Гусейнов

(Представлено академиком НАНА В.М.Аббасовым)

В данной статье представлены результаты исследований селективной очистки нефтяных фракций различного назначения, в частности дистиллята трансформаторного масла и керосина, дистиллятов дизельного топлива с различным содержанием ароматических углеводородов, а также Нафталанской нефти ионно-жидкостной экстракционной очисткой с использованием в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонацетата. Получены результаты, позволяющие говорить о возможности создания безотходных, экологически приемлемых технологий очистки топлив и масел, отвечающих настоящим и перспективным требованиям.

Ключевые слова: ионная жидкость, экстракция, рафинат, экстракт, степень деароматизации, степень обессеривания, экстрагент

Как известно, проблема охраны окружающей среды является одной из важнейших проблем XXI века и с целью улучшения благосостояния воздуха экологические нормативы сосредоточены на сокращении выбросов в атмосферу.

С учетом сказанного, создание перспективных, экологически безопасных технологий селективной очистки нефтяных фракций с целью получения базовых масел и топлив улучшенного качества является актуальной проблемой нефтехимии. Современный подход усовершенствования существующих и создания новых промышленных процессов, способствующих решению экологических проблем с получением целевых продуктов с высоким выходом и улучшенного качества, включает применение ионно-жидкостных солей в качестве каталитических систем, реакционной среды, а также растворителя [1-3]. В частности, применение ионных жидкостей в качестве избирательного растворителя в процессах селективной очистки нефтяных фракций различного назначения направлены на разработку новых технологий, отвечающих требованиям «зеленой химии».

Неустанный рост числа публикаций, обзорных статей и книг, а также международ-

ных симпозиумов и конференций, посвященных синтезу и применению ионно-жидкостных составов, в частности, проведенный НАТО в 2000 году в Ираклионе, спустя год в Сан-Диего, в Австрии (2005 г.), в Японии (2007 г.), в Австралии (2009 г.), а также в России (2017 г.) и Вангове (2018 г.) говорят о перспективности применения их в промышленности.

Повышенное в последние годы внимание к ионным жидкостям обусловлено присутствием им широким интервалом жидкого состояния ($>300^{\circ}\text{C}$), низкой температурой плавления, высокой удельной электропроводностью, высокой растворяющей способностью различного класса соединений, нелетучестью и негорючестью [4].

С учетом сказанного в ИНХП НАН Азербайджана ведутся систематические исследования в области ионно-жидкостной экстракционной очистки нефтяных фракций с использованием в качестве избирательного растворителя ионных жидкостей, синтезированных на основе муравьиной и уксусной кислот и различных аминов. В частности, определены условия селективной очистки масляных дистиллятов различной вязкости, бензина каталитического крекинга [5], ди-

стилята трансформаторного масла, дистиллятов дизельного топлива [6] с различным содержанием ароматических и серосодержащих углеводородов с получением целевых продуктов улучшенного качества.

В данной статье приведены результаты исследований селективной очистки нефтяных фракций различного назначения с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости, синтезированного взаимодействием уксусной кислоты с N-метилпирролидоном - N-метилпирролидонацетата [7].

Очистка керосиновых фракций. Проводимым циклом исследований по экстракционной очистке керосиновых фракций различным пределом температур кипения (136-240°C; 145-250°C и 185-250°C) и различным содержанием ароматических углеводородов (12%; 16,5% и 17,3% масс соответственно) с использованием в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонацетата показана возможность практически полной деароматизации исследуемых фракций керосина [8]. Показано, что в случае осуществления процесса ионно-жидкостной экстракции в одну стадию при массовом соотношении ионной жидкости к сырью равной 2,5 остаточное содержание ароматических углеводородов в образцах рафинатов, полученных с выходом 81,2-84,4% составляет 1,0-2,0% масс. В случае ступенчатой очистки с равным массовым количеством ионной жидкости на каждой стадии остаточное содержание ароматических углеводородов в образцах рафинатов, полученных с выходом 81,0-85,0% масс составляло 1,0-4,0 % масс.

ИК- и УФ-спектральный анализ образцов очищенной керосиновой фракции, осуществлением процесса экстракции в две стадии показал снижение содержания ароматических углеводородов до 0,62-1,0% масс.

Очистка Нафталанской нефти. Результаты исследований ионно-жидкостной экстракционной очистки Нафталанской нефти с интервалом кипения 200-450°C и содержанием ароматических углеводородов 16%масс, определенная методом сульфирования указывают на возможность глубокой деаромати-

зации исследуемого сырья [9]. Как известно Нафталанская нефть не имеет аналогов и нашла широкое применение в медицине в процессах лечения самых различных болезней – язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки, заболеваний горла, носа, ушей, кожи и т.д. и, следовательно, ведутся систематические исследования в области удаления из состава токсичных конденсированных ароматических углеводородов. Циклом проводимых в ИНХП НАН Азербайджана систематических исследований установлена эффективность селективной очистки Нафталанской нефти с использованием в качестве экстрагента ионных жидкостей на основе муравьиной кислоты и различных аминов [10]. Результаты исследований деароматизации Нафталанской нефти от количества взятого экстрагента, температуры и продолжительности процесса в случае применения в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонацетата указывают на возможность полной деароматизации сырья методом ступенчатой экстракции. В частности, при очистке двукратным избытком ионно-жидкостного экстрагента после четвертой стадии наблюдается практически полная деароматизация сырья. В случае осуществления процесса четырехкратным избытком на первой и трехкратным избытком ионно-жидкостного экстрагента, N-метилпирролидонацетата на второй стадии, полученный рафинат характеризовался остаточным содержанием ароматических углеводородов 0,6% масс.

Полученные результаты подтверждены ИК-, УФ- и ЯМР спектральным сравнительным анализом исходного сырья и полученных рафинатов. ИК-спектр деароматизированного образца Нафталанской нефти характеризовался отсутствием полос поглощения (700, 811, 1604 cm^{-1}) относящихся к фрагментам ароматических углеводородов. УФ-спектральный анализ образца указывает на содержание в составе очищенного двухэтапной экстракцией образца всего 0,44% масс ароматических углеводородов, а в ЯМР спектре наблюдаются лишь при увеличении интенсивности полос в области 5,8-7,4 м.д. полосы поглощения, со-

ответствующие протонам ароматического кольца.

Очистка трансформаторного масла. Эффективность применения N-метилпирролидонацетата в процессе экстракционной очистки трансформаторного масла установлена циклом проводимых исследований влияния различных факторов – соотношения ионной жидкости к сырью, температуры и продолжительности экстракции на выход и качественные показатели конечного продукта [11]. Установлено, что трансформаторное масло, полученное ионно-жидкостной экстракционной очисткой двукратным избытком N-метилпирролидонацетата отвечает требованиям стандарта (ГОСТ 982-80), а по выходу немного превышает результаты кислотноконтрактной очистки и составляет 81,2% против 76,7% масс. Методом исследования по ГОСТ 11 244-76 структурно-группового углеводородного состава образцов рафината, полученного ионно-жидкостной экстракционной очисткой, установлено 93,8% масс содержания нафтенопарафиновых и 6,2 % масс ароматических углеводородов.

Очистка дистиллята гидравлической жидкости АМГ-10. Исследованием ионно-жидкостной экстракционной очистки дистиллята гидравлической жидкости АМГ-10 на основе нефти месторождения Балаханы и Нефть Дашлары полученных кампаундированием десятиградусных фракций, выделенных перегонкой на лабораторной установке АРН- 2 определены условия получения гидравлической жидкости АМГ-10, отвечающей требованиям ТУ 02-53-021-46693-103-2006 с использованием в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонацетата [12]. Наилучшие результаты достигнуты при весовом соотношении ионной жидкости к дистилляту равных 2,5:1,0, температуре экстракции 60°C и времени экстракции 2 часа. При этом выход практически полностью деароматизированного рафината составляет 72,5 % масс. Осуществлением процесса экстракции постадийно показано, что при контакте дистиллята с равным весовым количеством ионной жидкости на каждом этапе

практически полная деароматизация обеспечивается на втором этапе.

Анализ углеводородного состава рафината и выделенного экстракта методом ИК спектрального анализа указывает на снижение концентрации ароматических углеводородов в очищенной гидравлической жидкости, на что указывают оптические плотности полос поглощения, соответствующие ароматическим углеводородам (D_{1603}) в рафинате.

Очистка дизельных дистиллятов. Результаты исследований по применению N-метилпирролидонацетата в процессах экстракционной очистки гидроочищенного дизельного дистиллята (ГДД) с температурой кипения в интервале 185-364°C, содержащего 16% масс ароматических и 311ppm серосодержащих соединений, а также смеси прямогонного дизельного дистиллята с легким газойлем каталитического крекинга и легким газойлем от процесса коксования при соотношении компонентов 70:30 объемных соответственно, приведены в работах [13,14]. Установлено, что рафинат, полученный с выходом 80,5% масс при осуществлении процесса ионно-жидкостной экстракционной очистки гидроочищенного дизельного дистиллята при 20-25°C температуре экстракции и времени контакта компонентов 1 час двукратным избытком N-метилпирролидонацетата, характеризуется степенью деароматизации - 58%, при остаточном содержании серосодержащих соединений 130 ppm. При этом анализ содержания ароматических углеводородов методом сульфирования (ГОСТ 6994-74) указывает на их отсутствие в составе очищенного дистиллята. Полученные результаты подтверждены ИК и УФ спектральным методом полученного образца рафината [13].

В случае экстракционной очистки смеси дизельного дистиллята на основе прямогонной дизельной фракции и легкого газойля от процесса каталитического крекинга, содержащего 29% масс ароматических углеводородов и 1132 ppm серосодержащих соединений в аналогичных условиях достигнуто получение рафината с выходом 62,34% масс со степенью деароматизации 79,4% и обессерива-

ния 72,4%. При этом остаточное содержание ароматических углеводородов в полученном рафинате составляло 6% масс, серосодержащих 313 ppm. При ионно-жидкостной экстракционной очистке цетановое число дизельного топлива увеличивается на 27 пунктов и составляет 50 против 23 в исходной смеси.

При экстракционной очистке смеси дизельного дистилята на основе прямогонной дизельной фракции и легкого газойля от процесса коксования с содержанием 16% масс ароматических углеводородов и 1265 ppm серосодержащих соединений в вышеуказанных условиях степень деароматизации дистилята составляет 62,5% масс при остаточном содержании ароматических углеводородов 6% масс, серосодержащих всего 382 ppm [14].

С целью увеличения объема производства дизельного топлива исследована возможность ионно-жидкостной экстракционной очистки смеси дизельного дистилята на основе прямогонной дизельной фракции и продукта вторичной переработки – легкого газойля коксования, отличающейся от вышеуказанного сырья более обогащенным содержанием нежелательных компонентов: ароматических углеводородов 25% масс и серосодержащих 1629 ppm.

Основываясь на полученных результатах ионно-жидкостной экстракционной очистки смеси дизельного дистилята, полученного добавлением к прямогонному дистиляту легкого газойля от процесса коксования, содержащего 25,0% масс ароматических углеводородов, экстракция осуществлена как в одну стадию, так и поэтапно. Установлено, что при одностадийной очистке смеси дизельного дистилята двухкратным избытком ионной жидкости - N-метилпирролидонацетата при температуре экстракции 30°C и времени контакта 1 час выход очищенного дистилята составляет 72% масс, степень деароматизации 60% масс при остаточном содержании ароматических углеводородов в рафинате 10% масс.

В случае поэтапной экстракционной очистки смеси дизельного дистилята, обеспечивая контакт сырья с равным массовым количеством, а экстрагента на каждом этапе,

достигнута относительно глубокая степень очистки дистилята от нежелательных компонентов. В частности, рафинат, полученный с выходом 77,75 % масс, характеризовался показателем плотности 827 кг/м³ остаточным содержанием ароматики 6% масс (степень деароматизации 76% масс) и серосодержащих соединений 580ppm (степень обессеривания 64.4% масс).

Результаты ИК и УФ-спектральных анализов исходной смеси дизельного дистилята и рафината, полученного ионно-жидкостной экстракционной очисткой указывают на перспективность использования N-метилпирролидонацетата в качестве избирательного растворителя в целях очистки смеси дизельного дистилята с высоким содержанием ароматических и серосодержащих соединений.

Возможность регенерации и неоднократного повторного использования ионно-жидкостного экстрагента - N-метилпирролидонацетата в процессе селективной очистки нефтяных фракций различного назначения также говорит об эффективности ионно- жидкостной экстракционной очистки [15].

Таким образом, анализ полученных результатов по ионно-жидкостной очистке различных нефтяных фракций с использованием в качестве экстрагента N-метилпирролидонацетата говорит о перспективности применения указанного ионно-жидкостного состава с целью создания экологически чистых технологий получения высококачественных базовых масел и топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сеидова С.А. Этерификация гептановой кислоты первичными спиртами, катализируемая N-метилпирролидон гидросульфатом // *Kimya Problemləri*, № 1, 2016, s.86-93
2. Kubisa P. Kinetics of radical polymerization in ionic liquids // *European Polymer Journal*, 2020, v. 133, pp.109778 (1-10)
3. Сеидова С.А. Экстракционные методы очистки моторного топлива // *Химия и химическая технология*, 2019, №10, с.30-39.
4. Meine, N., Benedito, F., Rinaldi, R. Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration // *London: Green Chemistry*, 2010, v. 12, № 10, p. 1711-1714.

5. Мирзоева Л.М., Ибрагимова М.Д., Гусейнов Г.Д. и др. Применение ионных жидкостей для обессеривания бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел, 2018, № 4 (608), 28-32
6. Seyidova S.A. Justification of high efficiency of ionic liquid in the process of extraction cleaning of diesel fraction // Processes of Petrochemistry and Oil-Refining, 2019, № 3, p.291-296.
7. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Сеидова С.А. и др. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology, 2016, № 1-2, с. 101-107.
8. Huseynov H.J. Study dearomatization of kerosene by IR and UV spectral analysis // Modern Physics Letters B, 2021, Vol. 35, №12, p. 2150505(1-7).
9. Аббасов В.М., Ибрагимова М.Д., Мамедов Р.Б. Селективная очистка фракции 200-450°C нафталианской нефти ионными жидкостями на основе муравьиной кислоты и аминов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, т.15, №1, с. 39-47.
10. Ибрагимова М.Д., Аббасов В.М., Сеидова С.А., Гусейнов Г.Дж. и др. Ионно-жидкостная экстракционная очистка нафталианской нефти // Вестник Воронежского Университета, серия Химия, 2021, № 2, с. 5-13
11. Huseynov H.J. Selective purification of transformer oil

- by the method of ionic liquid extractive purification International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering" (IJTPE), IJTPE - Issue 49, Volume 13, Number 4, December 2021 (Serial No: 0049-1304-1221). P.135-138
12. Ибрагимова М.Д., Аббасов В.М., Алиева С.Г. и др. Получение основы гидравлического масла АМГ-10 из азербайджанских нефтей с использованием в качестве экстрагента ионных жидкостей // Нефтехимия и нефтепереработка, 2016, №12, с. 36-40.
13. Ibragimova M.D., Aliyeva S.G., Seidova S.A. et.al. Improvement of quality of the hydropurified diesel fuel by ionic liquid extraction // International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS), 2018, 4 (5), p.91-94.
14. Ибрагимова М.Д., Сеидова С.А., Гусейнов Г.Дж. и др. Исследование структурно-группового состава рафината и экстракта, полученных деароматизацией смеси прямогонной дизельной фракции с продуктами вторичной переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, № 8, с.14-20.
15. Ибрагимова М.Д., Аббасов В.А., Сеидова С.А., Гусейнов Г.Дж. и др. Исследование процесса регенерации ионно-жидкостного состава N-метилпирролидонацетата из экстрактного раствора селективной очистки дистиллята, выделенного из Балаханской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017. №12, с. 41-45.

Annarapat Президиума НАН Азербайджана
huseyn-1978@mail.ru

NEFT FRAKSIYALARININ N-METILPIRROLIDONASETATLA İON MAYE EKSTRAKSIYA ÜSULU İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

H.C. Hüseynov

Təqdim olunmuş məqalədə müxtəlif təyinatlı neft fraksiyalarının, o cümlədən transformator yağ distillatı, kerosin, tərkibində aromatik və kükürlü birləşmələrin miqdarı ilə fərqlənən dizel yanacağı distillatları və Naftalan neftinin N-metilpirrolidonasetat tərkibli ion-mayesi ilə ekstraksiya üsulu ilə təmizlənməsindən alınmış nəticələr verilmişdir.

Alınmış nəticələr ion maye ekstraksiya üsulu ilə müasir və perspektiv tələbat cavab verən yağ və yanacaqların ekoloji zərərsiz, tullantısız istehsal texnologiyalarının yaradılması imkanlarını göstərir.

Açar sözlər: ion mayesi, ekstraksiya, rafinat, ekstrakt, aromatisizləşmə dərəcəsi, kükürdsüzləşmə dərəcəsi, ekstragent

IONIC-LIQUID EXTRACTION PURIFICATION OF PETROLEUM FRACTIONS WITH N-METHYLPYRROLIDONEACETATE

H.J. Huseynov

This article presents the results of studies of the selective purification of petroleum fractions for various purposes, in particular, the distillate of transformer oil and kerosene, diesel fuel distillates with various contents of aromatic hydrocarbons and sulfur compounds, as well as Naftalan oil by ion-liquid extraction purification using N-methylpyrrolidoneacetate as a selective solvent. The results obtained allow us to speak about the possibility of creating waste-free, environmentally acceptable technologies for the purification of fuels and oils that meet current and future requirements.

Keywords: ionic liquid, extraction, raffinate, extract, degree of dearomatization, degree of desulfurization, extractant