

М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. лаб.), Г. Дж. Гусейнов (к.т.н., доц., докторант),
С. А. Сеидова (к.х.н., г.н.с.), У. Дж. Йолчуева (к.х.н., доц., зав.лаб.)*,
С. Ф. Ахмедбекова (к.х.н., в.н.с.)*, Ф. Ю. Юсифзаде (с.н.с.), Н. А. Наджафгулиева (магистрант)

ИОННО-ЖИДКОСТНАЯ ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНФОРМИАТОМ

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
лаборатория «Полифункциональные мономеры и олигомеры»,
* лаборатория «Спектроскопические анализы»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: sabina.seidova.ai@mail.ru

M. Dzh. Ibragimova, G. Dzh. Guseynov, S. A. Seidova, U. Dzh. Yolchueva,
S. F. Akhmedbekova, F. Yu. Yusifzade, N. A. Nadzhafargulieva

IONIC-LIQUID DEAROMATIZATION OF KEROSENE FRACTION BY N-METHYLPYRROLIDONFORMATE

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Приведены результаты исследований по экстракционной очистке керосиновой фракции, выкипающей в интервале температур 136–240 °С с использованием в качестве избирательного растворителя ионной жидкости – N-метилпирролидонформата, синтезированной на основе муравьиной кислоты и N-метилпирролидона. Осуществлена одностадийная и поэтапная ионно-жидкостная экстракционная очистка керосиновой фракции при различных массовых соотношениях экстрагента и сырья и установлено, что при реализации процесса экстракции в три стадии наблюдается более высокая степень извлечения ароматических углеводородов из состава сырья. ИК-спектральным анализом рафинатов в сравнении с исходным сырьем показана закономерность снижения интенсивностей полос поглощения, отвечающих колебаниям ароматического кольца; УФ-спектральным анализом образцов керосиновой фракции выявлено практически полное отсутствие производных би- и трициклических ароматических углеводородов в составе рафината, полученного поэтапной экстракцией.

Ключевые слова: ароматические углеводороды; деароматизация; ионная жидкость; керосиновая фракция; N-метилпирролидон; N-метилпирролидонформат; муравьиная кислота; рафинат; экстракционная очистка.

The results of studies on the extraction purification of the kerosene fraction boiling over in the temperature range of 136–240 °C using as the selective solvent the ionic liquid – N-methylpyrrolidoneformate, synthesized on the basis of formic acid and N-methylpyrrolidone has been presented. The one-stage and staged ion-liquid extraction purification of the kerosene fraction was occurred at various mass ratios of the extractant and raw materials, and it has been found that when the extraction process is implemented in three stages, the higher degree of extraction of aromatic hydrocarbons from the composition of the raw materials is observed. IR-spectral analysis of raffinates in comparison with the initial raw materials was shown the regularity in the decrease in the intensities of the absorption bands corresponding to the vibrations of the aromatic ring; UV spectral analysis of samples of the kerosene fraction was revealed the almost complete absence of derivatives of bi- and tricyclic aromatic hydrocarbons in the composition of the raffinate was obtained by stepwise extraction.

Key words: aromatic hydrocarbons; dearomatization; extraction purification; formic acid; ionic liquid; kerosene fraction; N-methylpyrrolidone; N-methylpyrrolidoneformate; raffinate.

Поиск экологически безопасных и рентабельных растворителей, способных заменить токсичные органические растворители в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций в настоящее время очень актуален, так как рост загрязнения окружающей среды диктует необходимость проведения химических процессов в условиях, подчиняющихся принципам зеленой химии.

В этом аспекте последние годы наблюдается всевозрастающий интерес к ионным жидкостям, обладающим уникальным набором физико-химических свойств, в частности, низким давлением пара, термической и химической стабильностью, высокой растворяющей способностью различного класса соединений, а также нелетучестью, что весьма важно с точки зрения экологичности. Благодаря комплексу перечисленных свойств, ионные жидкости представляют интерес во многих областях: в аналитической химии, в различных электрохимических методах анализа, в газовой хроматографии, в процессах синтеза в качестве каталитической системы, реакционной среды, а также в процессах жидкостной экстракции^{1–3}. Возможность варьирования структурного разнообразия и, следовательно, свойств направленным регулированием в составе катионного или анионного фрагмента обеспечивает весьма важную роль ионных жидкостей в качестве избирательного растворителя в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций различного назначения.

Рост количества опубликованных в последние годы статей, монографий, посвященных применению ионных жидкостей в процессах экстракционной очистки нефтяных фракций, указывает на перспективность создания экологически чистых технологий, отвечающих требованиям «зеленой химии»^{4–6}.

Эффективность применения ионных жидкостей различного состава, синтезированных на основе муравьиной или уксусной кислоты с использованием в качестве аминного компонента N-метилпирролидона или морфолина, в процессах очистки керосиновых фракций, отличающихся как температурой кипения, так и содержанием ароматических углеводородов, показана в работах^{7,8}.

Результаты ионно-жидкостной экстракционной очистки вышеуказанной керосиновой фракции с использованием в качестве избирательного растворителя ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и морфолина, а также уксусной кислоты и диэтиламина изложены в работе⁹. Было показано, что в случае осуществления процесса экстракционной очистки сырья поэтапно с использованием в качестве ионно-жидкостного экстрагента равного количества морфолинформиата достигалась практически полная деароматиза-

ция сырья с достаточно высоким выходом рафината (88.67% мас.).

В настоящей статье представлены результаты исследования процесса селективной очистки керосиновой фракции с температурой кипения 136–240 °С с применением в качестве экстрагента ионной жидкости на основе N-метилпирролидона и муравьиной кислоты – N-метилпирролидонформиата, синтезированной согласно¹⁰.

Материалы и методы исследования

Исследуемая керосиновая фракция характеризовалась следующими физико-химическими показателями:

плотность при 20 °С – 0.796 кг/м³;
показатель преломления при 20 °С – 1.440;
массовая доля ароматических углеводородов – 12%;
кислотность – 0.04 мг КОН на 100 см³ топлива;
молекулярная масса – 153.

ИК-спектральный анализ керосиновых образцов до и после ионно-жидкостной экстракционной очистки осуществлен на ИК-Фурье спектрометре ALPHA производства фирмы BRUKER (Германия) в диапазоне частот 600–4000 см^{–1}.

УФ-спектральный анализ образцов проводился на спектрометре UV/Vis 6850 фирмы JENWAY.

Остаточное содержание ароматиков образцах определяли методом сульфирования (ГОСТ 6994-74).

Процесс селективной очистки исследуемой в качестве сырья керосиновой фракции с пределом температур кипения 136–240 °С и содержанием ароматических углеводородов 12% мас. с использованием в качестве экстрагента N-метилпирролидонформиата осуществляли в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при температуре 25 °С как в одну стадию, так и поэтапно. По завершении процесса экстракции очищенный керосин-рафинат отстаивался в течение 20–30 мин и далее сливанием отделялся от нижнего экстракционного раствора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Циклом проводимых исследований по изучению зависимости выхода и степени деароматизации от количества экстрагента установлено, что с увеличением количества взятого ионно-жидкостного экстрагента по отношению к сырью выход рафината несколько снижается, однако, при этом наблюдается рост степени деароматизации очищенного керосина. В частности, при двукратном

избытке ионной жидкости к сырью рафинат, полученный с выходом 90.5%, характеризовался остаточным содержанием ароматических углеводородов 4.0% мас., в случае осуществления процесса экстракционной очистки в аналогичных условиях с четырехкратным избытком ионно-жидкостного экстрагента рафинат, полученный с 85.0% мас. выходом, характеризовался остаточным содержанием ароматики, равным 2% мас.

Как видно из табл. 1, при осуществлении процесса экстракционной очистки постадийно в очищенном керосине, полученном с выходом 87.5% мас., остаточное содержание ароматических углеводородов составляет 1.5% мас., степень деароматизации 87.5% мас.

Полученные результаты были подтверждены сравнительным УФ и ИК спектральным анализом образцов керосина до и после ионно-жидкостной экстракционной очистки. и установлено, что керосиновая фракция после одностадийной экстракционной очистки с трехкратным избытком N-метилпирролидонформиатной ионной жидкости характеризуется остаточным содержанием ароматических углеводородов 4.11% мас., при этом содержание производных бензола снижается с 6.3 до 4.1% мас., нафталиновых углеводородов с 5.7% мас. до 0.01% мас., а фенантрены и антрацены полностью удаляются (рис. 1, табл. 2).

В рафинате, полученном после постадийной очистки на первом этапе равным количеством, а на втором и третьем этапах двукратным избытком ионной жидкости содержание ароматических углеводородов составляло 3.5% мас. При этом необходимо отметить, что в процессе ионно-жидкостной экстракционной очистки наблюдается удаление производных би- и трициклических ароматических углеводородов, содержащихся в составе керосиновой фракции.

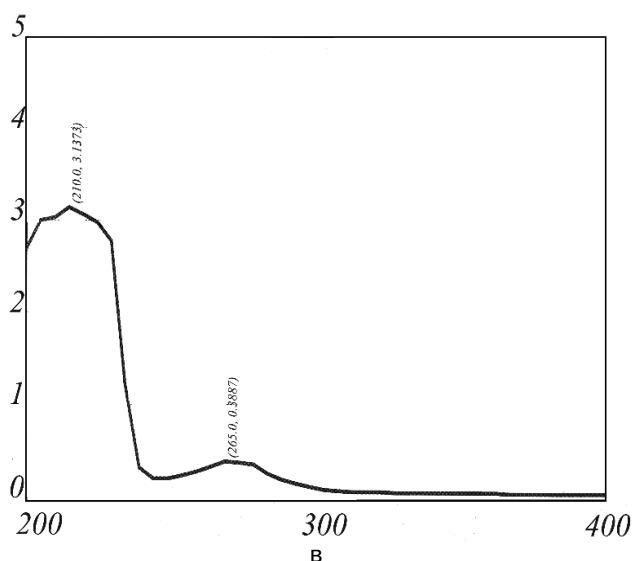
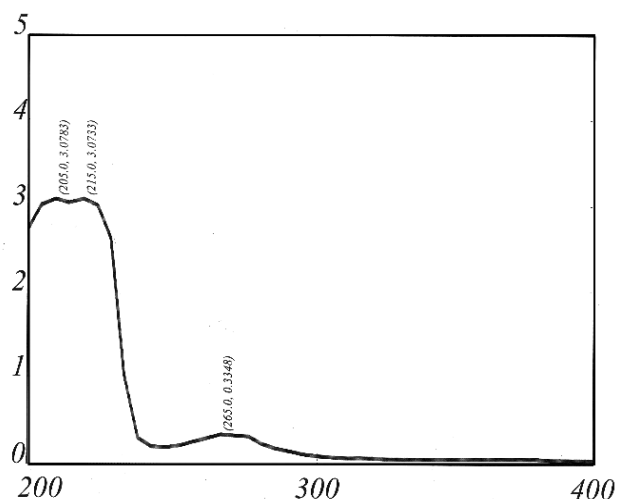
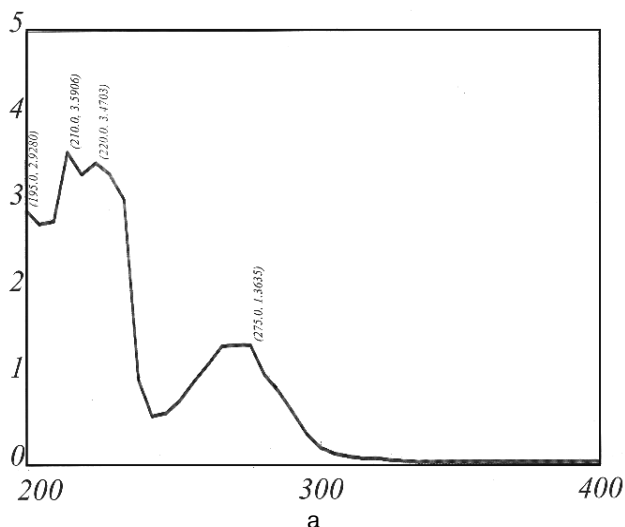


Рис. 1. УФ спектры исходной керосиновой фракции с пределом кипения 136–240 °С (а) и образцов рафината, полученных одностадийной (б) и поэтапной (в) очисткой

Как видно из рис. 2, ИК спектр исходной керосиновой фракции характеризуется наличием деформационных (723, 1377, 1457 cm^{-1}) и валентных (2853, 2921, 2953 cm^{-1}) колебаний С–Н связи метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп, а также деформационных (698, 739, 767, 781, 806, 1607 cm^{-1}) колебаний С–Н связи замещенного бензольного кольца (рис. 2а). ИК спектры рафинатов, полученных одностадийной и поэтапной очисткой указанной керосиновой фракции, также характеризуются наличием полос поглощения, отвечающим С–Н связям метильных и метиленовых групп, а также замещенного бензольного кольца.

Однако в ИК спектрах образцов рафината наблюдается снижение интенсивностей перечисленных полос поглощения, характеризующие С–Н связи бензольного кольца, а полоса поглощения в области 1607 cm^{-1} практически не наблюда-

Зависимость эффективности процесса экстракционной очистки керосиновой фракции от условий экстракции

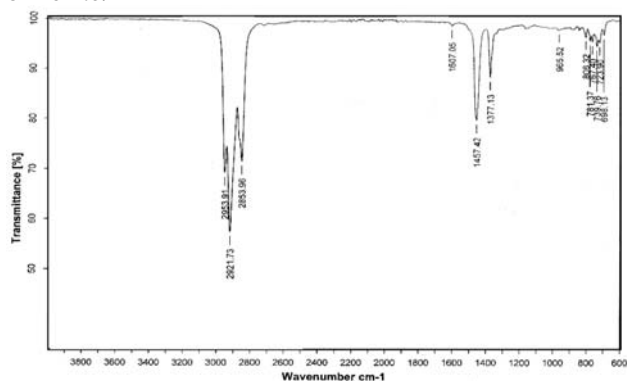
Массовое соотношение ИЖ:сырье	Кол-во стадий	Время контакта компонентов, ч	Выход рафината, % мас.	Показатели рафината			
				Остаточное содержание ароматических углеводородов, % мас.	Степень деароматизации, %	n_D^{20}	d_4^{20}
2:1	1	2.0	90.5	4.0	66.7	1.4370	0.800
3:1	1	2.0	87.4	3.0	75.0	1.4370	0.7990
4:1	1	2.0	85.0	2.0	83.33	1.4369	0.7980
1:1	3	1.0	90.65	4.5	62.5	1.4372	0.810
2:1		1.0	88.35	3.0	75.0	1.4370	0.7988
2:1		1.0	86.16	1.5	87.5	1.4362	0.7974

Таблица 2

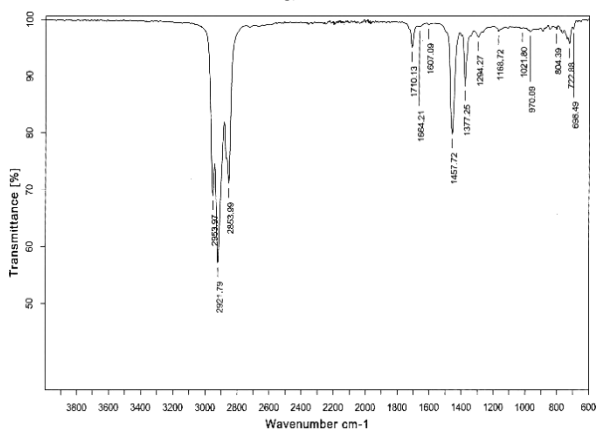
Групповой углеводородный состав керосиновой фракции с температурой кипения 136–240 °С до и после экстракционной очистки

Образцы	Ароматические углеводороды, % мас.				
	Производные бензола	Нафталины	Фенантроны	Антрацены	Всего
Исходный керосин	6.3	5.7	1.2	0.02	13.22
Рафинат, полученный одностадийной очисткой	4.1	0.01	-	-	4.11
Рафинат, полученный поэтапной очисткой	3.51	-	-	-	3.51

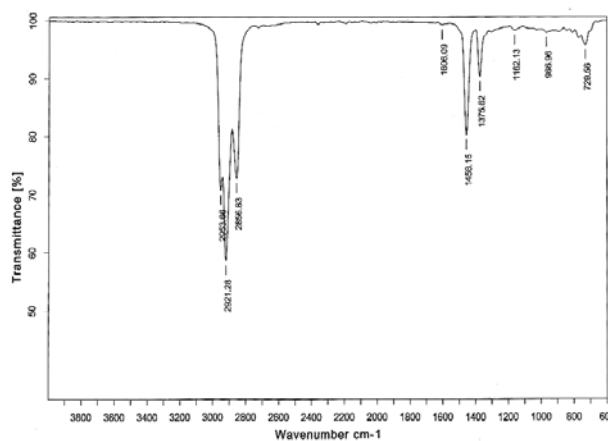
ется, что говорит о деароматизации керосиновой фракции при ионно-жидкостной экстракционной очистке.



а



б



в

Рис. 2. ИК-спектр керосиновой фракции с пределом кипения 136–240 °С (а) и рафината, полученных одностадийной (б) и трехстадийной (в) очисткой

Таким образом, полученные результаты показывают возможность эффективной деароматизации керосина с пределом кипения 136–240 °С методом ионно-жидкостной экстракционной очистки с использованием в качестве избирательного растворителя N-метилпирролидонформиата, что может послужить весьма перспективной заменой токсичных органических растворителей на экологически безопасные ионные жидкости в процессе экстракционной очистки керосиновой фракции.

Литература

1. Ахмедова С.З., Аббасов В.М., Талыбов А.Г., Сеидова С.А. Этерификация гептановой кислоты первичными спиртами, катализируемая N-метилпирролидон гидросульфатом // Химические проблемы. – 2016. – №1. – С.86-93.
2. Сеидова С.А. Экстракционные методы очистки моторного топлива // Химия и химическая технология. – 2019. – №10. – С.30-39.
3. Swapnil D., Kailas W., Mahesh V. Ionic liquids: environmentally benign solvent for extractive deep-desulfurization of liquid fuels // Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – №5(3). – Pp. 28-34.
4. Ибрагимова М.Д., Сеидова С.А., Гусейнов Г.Д., Ахмедбекова С.Ф. Ионно-жидкостная экстракционная очистка дизельных фракций с различным содержанием ароматических и сернистых соединений // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2019. – №4. – С.26-32.
5. Parul T., Deepali J. A review of green solvent ionic liquids: as a future solvent // Journal of Advanced Scientific Research. – 2022. – №13 (6). – Pp.1-16.
6. Gaile A. A., Vereshchagin A. V., Klementeva V. N. Refining of Diesel and Ship Fuels by Extraction and Combined Methods. Part 1. Use of Ionic Liquids as Extractants. Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V.92, №4. – Pp.411-435.
7. Ibragimova M.J., Mamedova T.A., Guseinov G.J., Seidova S.A., Nagiyev V.A., Dzhaifarova R.A. Research into kerosene fraction dearomatization process by means of ion-liquid extraction // Chemical Problems. – 2019. – №4(17). – Pp.576-586.
8. Ибрагимова М.Д., Гусейнов Г.Д., Алиева С.Г., Сеидова С.А. Исследование структурно-группового состава рафината и экстракта от процесса ионно-жидкостной экстракционной очистки керосиновых фракций // Научные труды Нахичеванского Гос. Университета. – 2020. – №3(104). – С.131-136.
9. Guseynov H.J. Study of kerosene dearomatization by IR and UV spectral analysis // Modern Physics Letters B. – 2021. – V.35, №12. – Pp.2150505(1-7).
10. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Пашаева З.Н., Сеидова С.А., Абдуллаева Ф.М., Ахмедбекова С.Ф., Абдуллаева Х.А. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology. – 2016. – №1-2. – Pp.101-107.

References

1. Akhmadova S.Z., Abbasov V.M., Talibov A.H., Suleymanova S.A., Seidova S.A. *Eterifikatsiya heptanovoy kisloty pervichnymi spirtami, kataliziruyemaya N-metilpirrolidon gidrosul'fatom* [Esterification of heptanoic acid with primary alcohols catalyzed by N-methylpyrrolidone hydrogensulfate]. *Khimicheskiye problemy* [Chemical problems], 2016, no.1, pp.86-93.
2. Seidova S.A. *Ekstraktsionnyye metody ochistki motornogo topliva* [Extraction methods of cleaning of motor fuel]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2019, no.10, pp.30-39.
3. Swapnil D., Kailas W., Mahesh V. [Ionic liquids: environmentally benign solvent for extractive deep-desulfurization of liquid fuels]. *Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology*, 2014, no.5(3), pp.28-34.
4. Ibragimova M.D., Seidova S.A., Aliyeva S.Q., Guseynov H.D., Akhmedbekova S.F. *Ionno-zhidkostnaya ekstraktsionnaya ochistka dizel'nykh fraktsiy s razlichnym soderzhaneyem aromaticheskikh i sermistykh soyedineniy* [Ion liquid in the process of extraction cleaning of diesel fractions with different content of aromatic and sulfur compounds]. *Vestnik VGU. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2019, no.4, pp.26-32.
5. Parul T., Deepali J. [A review of green solvent ionic liquids: as a future solvent]. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2022, no.13 (6), pp.1-16.
6. Gaile A. A., Vereshchagin A. V., Klementeva V. N. [Refining of Diesel and Ship Fuels by Extraction and Combined Methods. Part 1. Use of Ionic Liquids as Extractants]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, vol.92, no.4, pp.411-435.
7. Ibragimova M.J., Mamedova T.A., Guseinov G.J., Seidova S.A., Nagiyev V.A., Dzhaifarova R.A. [Research into kerosene fraction dearomatization process by means of ion-liquid extraction]. *Chemical Problems*, 2019, no.4(17), pp.576-586.
8. Ibragimova M.D., Guseynov H.J., Aliyeva S.Q., Seidova S.A. *Issledovaniye strukturno-grupпового sostava rafinata i ekstrakta ot protsessa ionno-zhidkostnoy ekstraktsionnoy ochistki kerosinovykh fraktsiy* [Study of the structural-group composition of the raffinate and extract from the process of ion-liquid extraction purification of kerosene fractions]. *Nauchnye trudy Nakhichevanskogo Gos. Universiteta* [Scientific works of the Nakhichevan State University], 2020, no.3(104), pp.131-136.
9. Guseynov H.J. [Study of kerosene dearomatization by IR and UV spectral analysis]. *Modern Physics Letters B*, 2021, vol.35, no.12, pp.2150505(1-7).
10. Ibragimova M.D., Nagiyev V.A., Pashaeva Z.N., Seidova S.A., Abdullaeva F.M., Akhmedbekova S.F., Abdullaeva Kh.A. *Sintez ionnykh zhidkostey na osnove murav'inoi i uksusnoy kisloty i fiziko-khimicheskiye metody ikh issledovaniya* [Synthesis of ionic liquids based on formic and acetic acids and physicochemical methods for their study]. *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*, 2016, no.1-2, pp.101-107.