

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный  
технический университет»

На правах рукописи

Кузнецова София Геннадьевна

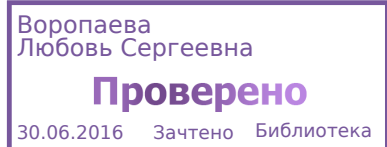
**Синтез и физико-химические свойства ионных жидкостей**

Направление подготовки

22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре  
государственный технический университет»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор  
Петров Виктор Викторович

Рецензент

специалист по контролю за  
проектно-изыскательскими работами  
ООО «РН-КНПЗ»

Кулик Александр Анатольевич

Защита состоится «29» июня 2016 года в 12 часов 00 мин на заседании государственной аттестационной комиссии по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов» в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г.Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2

Автореферат разослан \_\_\_ июня 2016 г.

Секретарь ГАК

Шпилева А.А.

## Актуальность работы

В настоящее время наука ведет активный поиск материалов, которые бы обладали важными и нужными физико-химическими свойствами, соответствовали бы всем современным стандартам качества, а также были бы безвредными для окружающей среды, т.е. отвечали принципам «зеленой химии».

Одними из таких недавно открытых материалов являются низкотемпературные расплавы солей – ионные жидкости. Они представляют собой органические соли с температурой плавления ниже 100 °С. По физико-химическим свойствам ионные жидкости превосходят многие вещества, применяющиеся в разных областях науки и техники в качестве каталитических сред. Они не горючи, не летучи, термически устойчивы, а также отсутствует давление насыщенных паров. К тому же они обладают суперкислотными свойствами, что помогает им служить катализаторами в процессах изомеризации.

В последнее время ужесточились требования к качеству автомобильных топлив, а также идет совершенствование процессов получения высокооктановых бензинов. В промышленных процессах изомеризации используются катализаторы, работающие при высоких температурах, что требует больших энергетических затрат, а также ощущается острая нужда в экологически чистых каталитических средах и растворителях. Поэтому заметна тенденция в изучении и применении новых веществ, способных заменить нынешние материалы, а также улучшить многие технологические процессы и создать новые процессы «зеленой химии». Такими веществами и являются ионные жидкости.

Ионные жидкости могут найти свое применение в нефтяной промышленности в двух процессах. Это изомеризация бензиновой фракции, а также удаление серосодержащих соединений.

Для удаления серы используют процесс гидроочистки. Катализаторы, которыми пользуются в настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах, эффективны в качестве удаления серосодержащих соединений. Но, помимо этого, необходимо удалять остаточную серу из обработанного топлива, а это увеличит стоимость процесса переработки. Такие процессы требуют больших энергозатрат, а также большого количества водорода.

### **Цели работы**

Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств ионных жидкостей триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия и триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия.

### **Задачи работы**

Задачами работы являлись разработка методики синтеза ионных жидкостей различного строения, а также исследование каталитических свойств.

### **Научная новизна**

- Исследованы физико-химические свойства ионных жидкостей триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия и триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия, включая значения плотности и вязкости.

- Изучена термическая устойчивость синтезированных ионных жидкостей и выявлены температурные границы их использования в каталитических процессах.

- Показано, что пик наибольшей каталитической активности в реакции изомеризации н-гексана для триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия наблюдается при 80 °С, а при дальнейшем повышении температуры активность катализатора падает, что связано с его термическим разложением при более высоких температурах.

## **Достоверность**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных методик исследования и применением современного оборудования с обработкой данных с помощью прикладных программ.

## **Практическая значимость работы**

Полученные ионные жидкости могут быть использованы на нефтеперерабатывающих предприятиях и других химических производствах в качестве каталитических сред, растворителей и адсорбентов.

## **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 25 наименований. Работа изложена на 54 страницах, включая 8 рисунков и 10 таблиц.

## **Основное содержание работы**

**Во введении** изложена актуальность работы, показаны цели и задачи, а также научная новизна.

**В первой главе** проводится литературный обзор научной литературы по данной теме. Исследуются ионные жидкости различной структуры, а также их применение в разных сферах химической промышленности от электродной до нефтяной.

**Во второй главе** приводятся методики измерения физико-химических свойств ионных жидкостей, а также механизм синтеза ионных жидкостей триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия и триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия.

**В третьей главе** приводятся экспериментальные исследования ионных жидкостей.

В работе была синтезирована и использована ионная жидкость триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия, а также триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия. Синтез ионных жидкостей происходил в стеклянном стакане объемом 50 мл при смешении триметиламин гидрохлорида и свежеприготовленного безводного хлорида алюминия в инертной среде в мольном соотношении 1:2, а также смешения триэтиламин гидрохлорида и свежеприготовленного безводного хлорида алюминия в аналогичных условиях.

Измерение плотности ионной жидкости проводилось при помощи стандартного пикнометра объемом 20 мл. Результаты измерений фиксировались, и значение плотности вычислялось по среднему арифметическому из трех измерений по формуле:

$$\rho = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1}(\rho_B - \sigma) + \sigma, \quad (1)$$

Значения плотности равны 1,436 г/см<sup>3</sup> для ионной жидкости триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия и 1,251 г/см<sup>3</sup> для ионной жидкости триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия.

Измерение вязкости проводилось методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ – 4. Значение вязкости вычислялось по среднему арифметическому из трех измерений по формуле:

$$\mu = K \cdot T \cdot \rho, \quad (2)$$

Значения вязкости равны 162, 4713 мПа·с для ионной жидкости триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия и 105,1761 мПа·с для ионной жидкости триэтиламингидрохлорид - хлорид алюминия.

Для определения термической устойчивости исследуемой ионной жидкости использовался метод синхронного термического анализа,

включающего в себя термогравиметрию и дифференциальный термический анализ. Анализ проводился с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409 PC Luxx с карбид кремниевой печью. Измерение термической устойчивости проводилось в керамических тиглях, продувка воздухом в рабочей камере составляла 50мл/мин, скорость нагрева составляла 10 К/мин, нагрев проводился до 700 °С.

Итогом проведения анализа являлось получение диаграмм зависимости массы образца от температуры (кривая ТГ,%) и количества выделяющейся теплоты от температуры (кривая ДСК, мВт/мг).

Результаты измерения термической устойчивости исследуемых ионных жидкостей представлены на рисунке 1 и 2.

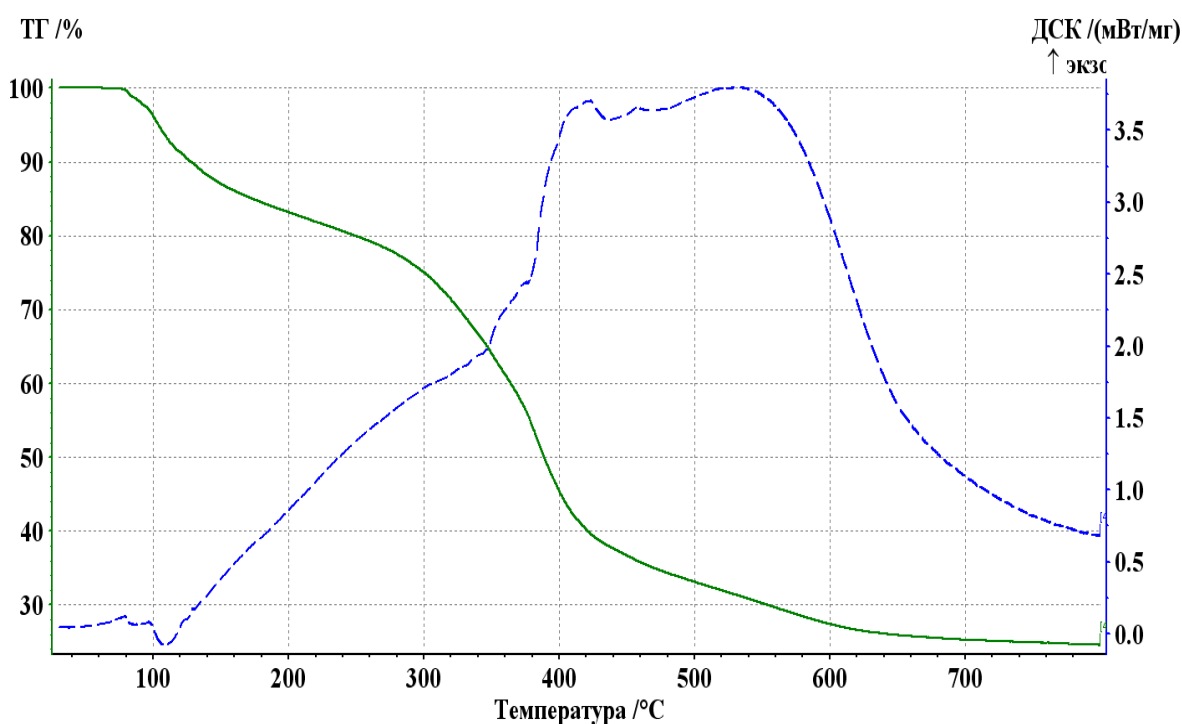


Рисунок 1 – Диаграмма исследования термической устойчивости ионной жидкости триметиламингидрохлорид-хлорид алюминия

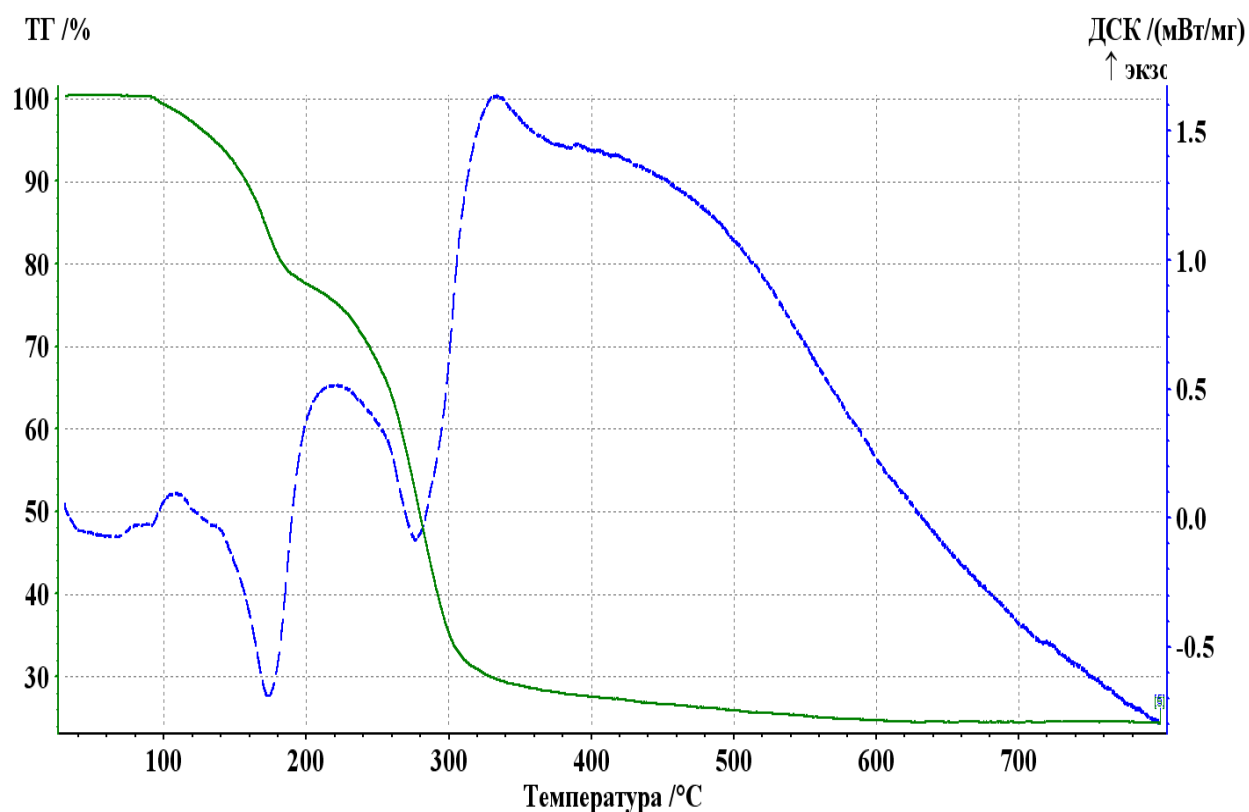


Рисунок 2 – Диаграмма исследования термической устойчивости ионной жидкости триэтиламингидрохлорид-хлорид алюминия

В отличие от первой ионной жидкости, ионная жидкость триэтиламингидрохлорид-хлорид алюминия показала меньшую термическую устойчивость. Это говорит о том, что ионную жидкость триметиламингидрохлорид-хлорид алюминия можно использовать в более широком температурном диапазоне и при более высокой температуре.

Исследования каталитических свойств ионной жидкости триметиламингидрохлорид-хлорид алюминия проводились путем анализа полученного изомеризата с помощью хроматографа с целью выявления изоалканов и других продуктов изомеризации н-гексана.

По результатам проведенного эксперимента можно судить о том, что максимальная конверсия н-гексана достигалась при температуре 80 °С. Так как данная ионная жидкость проявляет сильные кислотные свойства, то



помимо реакций изомеризации протекали также реакции крекинга и диспропорционирования, что привело к появлению в продуктах реакции большого количества различных соединений. Результаты исследований изомеризата при 60, 80 и 100 °С представлены в сводной таблице хроматографического анализа (таблица 1):

Таблица 1 – Сводная таблица хроматографического анализа изомеризата при 60, 80 и 100°С

| Название компонента | Выход веществ, масс % |             |             |              |
|---------------------|-----------------------|-------------|-------------|--------------|
|                     | н-гексан              | ИЖ при 60°С | ИЖ при 80°С | ИЖ при 100°С |
| Изобутан            | -                     | 11,2        | 14,2        | 4,6          |
| н-Бутан             | -                     | 1,5         | 1,8         | 1,29         |
| Изопентан           | -                     | 7,7         | 13,4        | 3,4          |
| н-Пентан            | -                     | 1,3         | 2,27        | 0,6          |
| 2,2-диметилбутан    | -                     | 2,1         | 2,9         | 0,6          |
| Циклопентан         | -                     | 1,2         | 2,6         | 0,7          |
| 2-метилпентан       | -                     | 3,5         | 7,7         | 1,9          |
| 3-метилпентан       | -                     | 1,8         | 3,9         | 1,0          |
| н-Гексан            | 99,97                 | 67,2        | 46,6        | 81,8         |
| 2,2-диметилпентан   | -                     | 0,2         | 0,25        | 0,1          |
| 2,4-диметилпентан   | -                     | 0,3         | 0,8         | 0,1          |
| 2,2,3-триметилбутан | -                     | 0,1         | 0,3         | 0,1          |
| 3,3-диметилпентан   | -                     | 0,1         | 0,3         | 0,03         |

Результаты исследований каталитического действия ионной жидкости на н-гексане приведены в таблице 2:

Таблица 2 – Результаты каталитического действия ИЖ на н-гексане

| Температура реакции,<br>°С | Конверсия,<br>% масс. | Выход изоалканов, % |                  |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|
|                            |                       | i-C <sub>4</sub>    | i-C <sub>5</sub> |
| 60                         | 32,8                  | 11,2                | 7,7              |
| 80                         | 53,3                  | 14,2                | 13,4             |
| 100                        | 18,2                  | 4,6                 | 3,4              |

Исходя из данных таблицы 2 видно, что конверсия н-гексана при 80 °С выше на 20,5 % масс, чем при 60 °С, при этом выход изоалканов также увеличивается с повышением температуры, что позволяет сделать вывод о том, что оптимальной температурой для изомеризации является 80 °С.

Следует отметить, что в ходе проведения эксперимента в изомеризате образовались моно- и дизамещенные изогексаны, которые существенно влияют на октановое число моторных топлив. Ниже представлена таблица о количественном содержании моно- и дизамещенных изогексанов в изомеризате (таблица 3).

Таблица 3 - Содержание изогексанов в изомеризате

| Температура реакции, °С | 2,2-диметилбутан, % масс. | 2-метилпентан, % масс. | 3-метилпентан, % масс. |
|-------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| 60                      | 2,1                       | 3,5                    | 1,8                    |
| 80                      | 2,9                       | 7,7                    | 3,9                    |
| 100                     | 0,6                       | 1,9                    | 1,0                    |

Из таблицы 3 видно, что выход дизамещенного изогексана увеличивается при повышении температуры до 80 °С на 0,8 % масс. Значительней изменяется концентрация монозамещенных изогексанов также

при повышении температуры на 4,2 % масс. и на 2,1 % масс. Однако, при увеличении температуры до 100°C, выход дизамещенного и монозамещенного изогексана заметно снижается по сравнению с измерениями при 60 °С и 80 °С, это говорит о том, что увеличение температуры изомеризации выше 80 °С неблагоприятно воздействует на выход дизамещенных и монозамещенных изоалканов.

### **Выводы**

1. На основании проведенных экспериментальных исследований подтверждена целесообразность применения ионных жидкостей в качестве катализаторов процесса изомеризации легких бензиновых фракций.

2. Экспериментально исследована и измерена плотность ионных жидкостей пикнометрическим методом, равная 1,436 г/см<sup>3</sup> для триметиламигидрохлорид-хлорид алюминия и 1,251 г/см<sup>3</sup> для триэтиламигидрохлорид-хлорид алюминия.

3. Экспериментально исследована и измерена вязкость ионных жидкостей, равная 162,4713 мПа·с для триметиламигидрохлорид-хлорид алюминия и 105,1761 мПа·с для триэтиламигидрохлорид-хлорид алюминия.

4. Исследована температурная устойчивость ионных жидкостей триметиламигидрохлорид - хлорид алюминия и триэтиламигидрохлорид-хлорид алюминия. На основании полученных данных, можно говорить о том, что основной распад ионной жидкости триметиламигидрохлорид-хлорид алюминия протекает при температуре от 100 – 440 °С. Триэтиламигидрохлорид-хлорид алюминия распадается в интервале температур от 80 – 100 °С, что говорит о том, что триметиламигидрохлорид-хлорид алюминия устойчивее в температурном плане, чем триэтиламигидрохлорид-хлорид алюминия.

5. Изучено каталитическое действие ионной жидкости на процесс изомеризации н-гексана. При проведении испытаний было показано, что каталитические системы на базе ионной жидкости

триметиламингидрохлорид - хлорид алюминия доводят конверсию н-гексана до 53,34 % масс. при температуре 80 °С. Также при этой температуре наблюдалось увеличение выхода замещенных изогексанов, что положительно сказывается на октановом числе изомеризата.

6. При изомеризации н-гексана при 100 °С выход превращенных углеводородов заметно уменьшается. Это говорит о том, что увеличение температуры выше 80 °С является нежелательным для конверсии углеводородов с помощью данной ионной жидкости и связано с началом термического распада каталитической системы триметиламингидрохлорид-хлорид алюминия.