

<https://doi.org/10.59849/3006-1318.2025.1.9>

UOT 665.6; 66.08

*T.A.Məmmədova, Z.Q.Köçərli, Ç.Q.Salmanova,
Z.M.Əliyeva, G.Z.Allahverdiyeva
AR Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Bakı ş., Xocalı pr. 30
E-mail: zumrud.kocherli@mail.ru*

OKSIDLƏŞDİRİCİ KÜKÜRDSÜZLƏŞMƏ PROSESİNDƏ EKOLOJİ ZƏRƏRSİZ DİZEL YANACAĞININ ALINMASI

Məqalədə dizel yanacağının müasir standartlara uyğun olması üçün oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesi həm adi, həm də ultrasəsli kavitasiya şəraitində aparılmışdır. Aparılmış tədqiqat nəticəsində tərkibində kükürdün miqdarı 0,0320% olan dizel yanacağının 37%-li hidrogen peroksid və qarışqa turşusundan katalizator kimi istifadə etməklə oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesində kükürdsüzləşmə dərəcəsi adi şəraitdə 41,6%, ultrasəsli kavitasiya təsirində isə 65,6% təşkil edir.

Açar sözlər: dizel fraksiyası, oksidləşdirici kükürdsüzləşdirmə, hidrogen peroksid, katalizator, ultrasəsli kavitasiya

Giriş

XXI əsrdə cəmiyyətin inkişafının ən global problemlələrindən biri ətraf mühitin qorunması problemidir. Ətraf mühitdə baş verən dönməz dəyişikliklər iqtisadi inkişafa ciddi maneə ola bilər. Son 20 il ərzində dünyada nəqliyyat üçün enerjiyə tələbat 4- 5 dəfə artmışdır. Beləliklə, iqtisadiyyatın digər sahələrinə nəzərən nəqliyyat sektorunda zərərli qazların tullantıları daha sürətlə artır. İndiki dövrdə avtonəqliyyat vasitələrinin tullantıları bütün tullantılarının 80%-ni təşkil edir. Avtonəqliyyat vasitələrinin tullantılarının toksikliyi ən çox mühərrik yanacağının keyfiyyətindən asılıdır. Hal-hazırkı dövrdə avtomobil mühərrikləri işləmiş qazları istixana effektinin yaranmasında aparıcı yer tutur. CO₂ ilə bərabər SO_x, his və azot oksidləri də yer alır. Belə ki, bunları azaltmaq üçün dizel yanacağının tərkibində olan kükürd tərkibli birləşmələrin, polisiklik aromatik karbohidrogenlərin, azot tərkibli birləşmələrin miqdarını azaltmaq lazımdır [1-3].

Dizel yanacağı dünyanın istənilən yerində ən çox satılan məhsuldur və hazırda dünya bazarında onun yeri əvəzəlməzdir. Dizel yanacağının əsas istehlakçıları avtonəqliyyatla bərabər gəmilər, dəmiryol qatarları, yük avtomabilləri və kənd təsərrüfatı texnikalarıdır. Dünya bazarında dizel yanacağına olan tələbatı bütün avtomobil kənd təsərrüfatı texnikalarının yenilənməsilə əlaqələndirilir. Ekoloji təmiz, təhlükəsiz dizel yanacağına tələbatın artması həm də dizel mühərriklərinin yanma məhsullarında zərərli tullantıların miqdarının azaldılması məsələsini aktuallaşdırır.

Avropa Birliyi ölkələrində yanacaqlarının keyfiyyətinə Avro standartlarını tətbiq etməklə nəzarət olunur. Bu standartın tələbinə əsasən dizel yanacağında kükürdün miqdarı 50 ppm-dən çox, polisiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 11%-dən çox olmamalıdır. 2009-cu ildən isə dizel yanacağı üçün Avropa ölkələrində Avro- 5 standartı qüvvədədir. Bu standartda çox az kükürlü dizel (ULSD- Ultra Low Sulfur Diesel) daxildir ki, buna əsasən

dizel yanacağıının tərkibində kükürdün miqdarı 10 ppm-dən və polisiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 8%-dən çox olmamalıdır [4-7].

Dizel yanacağıında kükürdün yüksək olması tüstü qazlarında kükürd oksidlərinin miqdarının artmasına, yanacağın oksidləşməsinə və dizel mühərriklərinin korroziyaya uğramasına səbəb olur. Polisiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarının yüksək olması isə karbon mono- oksidin, hisin artması ilə bərabər setan ədədinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Bu da öz növlərində mühərriklərin gec işə düşməsinə, mühərrik detallarının sıradan çıxmasına səbəb olur. Həmçinin tüstü qazlarında kansorogen təsirli tullantıların əmələ gəlməsi baş verir. Dizel yanacağıının keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılması üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Oksidləşdirici kükürdsüzləşmə, adsorbsiya, absorbsiya, ekstraksiya prosesləri ənənəvi hidrotəmizləmə proseslərinə alternativ ola bilər. Kükürdsüzləşmə prosesləri ənənəvi olaraq yüksək temperatur (350° - 500° C) və yüksək hidrogen təzyiqində aparılır. Bunun üçün də sərt şəraitlərdə istifadə oluna bilən avadanlıq, bahalı katalizatorlar və daim ehtiyatları məhdud olan hidrogen tələb olunur. Ona görə də alternativ olaraq oksidləşdirici kükürdsüzləşdirmə prosesi nəzərdən keçirilir. Digər tərəfdən, oksidləşdirici kükürdsüzləşdirmə proseslərin aktivləşdirilməsi üçün müxtəlif fiziki amillər təsirindən istifadə olunur, misal kimi xammalın ultrasəsli kavitasiyanı göstərmək olar.

Təcrübənin aparılma metodikası. İlk mərhələdə oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesi laboratoriya qurğusunda əmtəə dizel yanacağıının həm ənənəvi, həm də ultrasəsli kavitasiya təsiri altında kükürddən təmizlənməsi prosesi aparılmışdır. İstifadə olunan ilkin dizel yanacağıının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 1-də İQ spektri isə şəkil 1-də əks olunmuşdur.

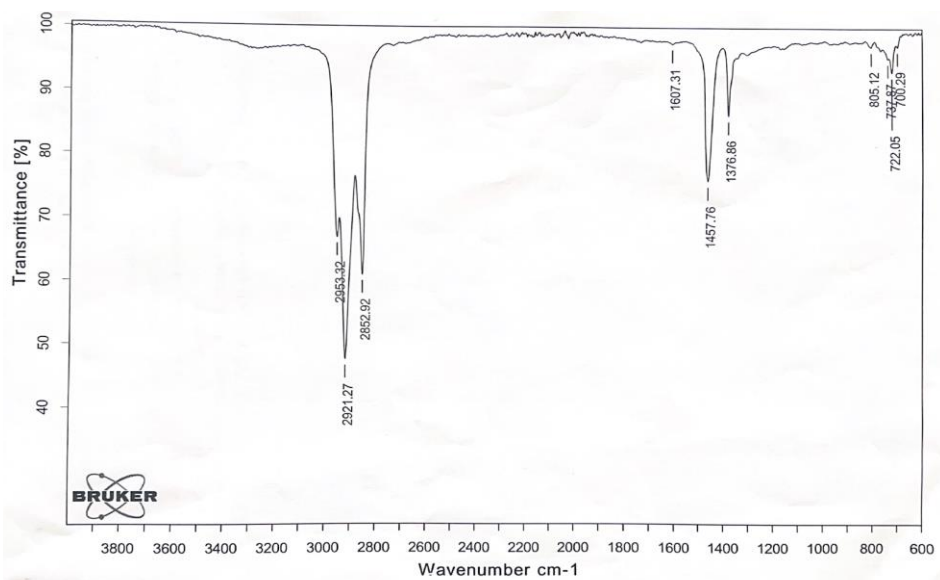
Cədvəl 1

İlkin əmtəə dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	EN-590	İlkin dizel fraksiyası
20° C- də sıxlıq kg/m^3 , çox olmamalı	860,0	847,7
Fraksiya tərkibi, %		
q.b.	180	180
50%- i qovulur	280	279
90%- i qovulur	350	337
96%- i qovulur	360	355
20° C- də kinematik özlülük, mm^2/san , çox olmamalı	2- 6	3,5286
Qapalı tigəldə alışma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çox olmamalı	55	72
Donma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çox olmamalı	-10 (-35)*	-36
Bulanma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çox olmamalı	-25 (-10)*	-26
Mis lövhədə sınaq, 50°C , 3 saat	+	+
Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, % küt.	-	16
Turşuluq, $\text{mq KOH} / 100 \text{ sm}^3$ yanacaq, çox olmamalı	5	2,57
Yod ədədi, $\text{mq J}_2 / 1 \text{ q yanacaq}$, çox olmamalı	6	0,99
Kükürdün ümumi miqdarı, kütləcə %-lə, çox olmamalı	0,005	0,0320
100 sm^3 yanacaqda qətranın faktiki miqdarı, mq , çox olmamalı	25	12
Setan ədədi, az omamalı	51	47
Küllülük, %	-	-

İlkin əmtəə dizel fraksiyasının İQ spektri şəkildə verilmişdir.

İlkin əmtəə dizel fraksiyasının İQ -spektrində aşağıdakı udma zolaqları alınmışdır;
 722 sm^{-1} - CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqsi;
 $1376, 1457\text{ sm}^{-1}$ - CH_3 və CH_2 qruplarının C- H rabitəsinin deformasiya rəqsi;
 $2852, 2921, 2953\text{ sm}^{-1}$ - CH_3 və CH_2 qruplarının C- H rabitəsinin valent rəqsi;
 $740, 737, 805\text{ sm}^{-1}$ - əvəzolunmuş (benzol həlqəsi) aromatik halqa.



Şəkil. İlkin əmtəə dizel fraksiyasının İQ spektri

Təcrübədə qarışqa turşusu və hidrogen peroksiddən katalizator kimi istifadə olunur. Təcrübə həm adi şəraitdə, həm də 20 KHz tezlikli ultrasəs titrəmələr təsirində uğradılmaqla dairəvi altılıqlı üçboğazlı kolbada şüşə qarışdırıcıdan istifadə etməklə 80°C temperaturda 3 saat ərzində aparılmışdır. Proses başa çatdıqda kolbada reaksiya məhsulu iki qat əmələ gətirir. Yuxarı qatı kükürlü birləşmələrdən təmizlənmiş dizel yanacağı (rafinat) və aşağı qatı isə sulfonlar (ekstrakt) təşkil edir. Prosesdən sonra ekstrakt və rafinatın ayrılması ayırıcı qıf vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Rafinat 1 neçə dəfə distillə suyu ilə yuyuluqdan sonra Al_2O_3 vasitəsilə qalıq sudan qurudulmuşdur.

Qeyd olunan şəraitdə aparılan oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesindən alınan dizel yanacağıının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 2- də təqdim olunur.

Cədvəl 2

Təmizlənmiş ilkin dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	EN-590	Adi şəraitdə	Ultrasəsli kavitasiya təsirində
20°C - də sıxlıq kg/m^3 , çox olmamalı	860,0	828,7	811,2
Fraksiya tərkibi, %			
q.b.	180	180	180
50%- i qovulur	280	260	248
90%- i qovulur	350	329	309
96%- i qovulur	360	345	330
20°C - də kinematik özülülük, mm^2/san , çox olmamalı	2- 6	3,3241	3,2933
Qapalı tigəldə alışma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çox olmamalı	55	70	71

Donma temperaturu, °C, çox olmamalı	-10 (-35)*	-36	-36
<i>Cədvəl 2-nin davamı</i>			
Bulanma temperaturu, °C, çox olmamalı	-25 (-10)*	-20	-19
Mis lövhədə sınaq, 50 °C, 3 saat	+	+	+
Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, % küt.	15,0	12	10
Turşuluq, mq KOH /100 sm ³ yanacaq, çox olmamalı	5	2,0	1,67
Yod ədədi, mq J ₂ / 1q yanacaq, çox olmamalı	6	0,97	0,56
Kükürdün ümumi miqdarı, kütləcə %-lə, çox olmamalı	0,005	0,0187	0,0110
100 sm ³ yanacaqda qətranın faktiki miqdarı, mq, çox olmamalı	25	10	10
Setan ədədi, az olmamalı	51	47	47
Küllülük, %	-	-	-

Cədvəl 2-də əks olunan məlumatlardan görünür ki, oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesi xammalın ultrasəsli kavitasiya təsirində aktivləşməsində alınan dizel yanacağının keyfiyyət göstəriciləri daha yaxşıdır. Belə ki, dizel yanacağının tərkibində kükürdün miqdarı ənənəvi şəraitdə aparılan proses üçün 0,0187% küt.təşkil edirsə, ultrasəsli kavitasiya təsirində alınan dizel yanacağı üçün bu rəqəm 0,0110% təşkil edir. Bu zaman kükürdləşmə dərəcəsi müvafiq olaraq 41,6 və 65,6 küt təşkil edir.

Dizel yanacaqlarının xassələrini xarakterizə edən digər göstərici aromatik karbohidrogenlərin miqdarıdır cədvəl 2-də təqdim olunur. Məlumatlardan görünür ki, oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı nəzərə cərpacaq qədər dəyişmir, lakin ultrasəsli kavitasiya təsirində aparılan prosesdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı bir qədər az olur. Digər göstəricilərə görə alınan dizel yanacaqları EN- 590 standartına cavab verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Окислительное обессеривание дизельного топлива. *Нефтехимия*, 2005, 6(45), 403-410.
2. Сираева И.Н. Особенности переработки сернистых нефтей // Нефтегазовое дело. 2011. №5. С. 318-322.
3. Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarın A.V., Semerikova O.L., Zaikov Yu.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction by hydrogen peroxide in the presence of transition metal-based catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2014, 1(54), 49-52. DOI: 10.7868/S0028242114010110 (in Russ.).
4. Анисимов А.В., Тараканова А. В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2008. Т. LII. № 4. С. 32-40.
5. Al R.L., Dong O., Xulian L., Linhua H., Qingyin S. // *Applied Petroch. Research*. 2015. V. 5. № 4. P. 355.
6. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. // *Мир нефтехимии*. 2014. № 1. С. 9.

7. Фомин В.М. Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие. Нижегородский госуниверситет, 2010. С. 5.

УДК 665.6; 66.08

*Т.А.Маммадова, З.Г.Кочарли, Ч.Г.Салманова,
З.М.Алиева, Г.З.Аллахвердиева
Министерство Науки и Образования АР
Институт Нефте-химических процессов*

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО
ТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ
РЕЗЮМЕ

Ключевые слова: дизельное топливо, окислительное обессеривание, перекись водорода, катализатор, ультразвуковая кавитация

В статье представлены результаты исследования процесса окислительного обессеривания дизельных фракций как в обычных, так и в условиях ультразвуковой кавитации с целью соответствия дизельного топлива современным стандартам. В результате проведенных исследований выявлено, что в процессе окислительного обессеривания с использованием в качестве катализатора 37%-ной перекиси водорода и муравьиной кислоты степень обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 0,0320% в нормальных условиях составляет 41,6%, при воздействии ультразвуковой кавитации- 65,6%.

UDC 665.6; 66.08

*T.A.Mammadova, Z.G.Kocharli, Ch.G.Salmanova,
Z.M.Aliyeva, G.Z.Allahverdiyeva
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Institute of Petrochemical Processes*

OBTAINING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DIESEL
FUEL IN THE PROCESS OF OXIDATIVE DESULFURIZATION
SUMMARY

Key words: diesel fuel, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, catalyst, ultrasonic cavitation

The article presents the results of a study of the oxidative desulfurization process of diesel fractions both under normal and ultrasonic cavitation conditions in order to meet diesel fuel modern standards. As a result of the studies, it was found that in the process of oxidative desulfurization using 37% hydrogen peroxide and formic acid as a catalyst, the degree of desulfurization of diesel fuel with a sulfur content of 0.0320% under normal conditions is 41.6%, when exposed to ultrasonic cavitation - 65.6%.