

Т. А. Маммадова, Ш. Я. Айдынова, В. М. Рахманова

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЭФИРОВ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: дизельное топливо, экстракционная деароматизация, ионные жидкости, метиловые эфиры природных нефтяных кислот, компаунды, качественные показатели, выхлопные газы.

В настоящее время получение экологически безопасных топлив вызывает научный и практический интерес, т.к. основными загрязнителями окружающей среды являются моторные топлива, при сгорании которых в атмосферу вместе с выхлопными газами выделяется большое количество опасных загрязнителей. В статье рассматривается процесс экстракционной деароматизации дизельного топлива с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости морфолинформата, затем последующее вовлечение в состав полученного деароматизированного дизельного топлива в качестве кислородсодержащей добавки 5-10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот. Было выявлено, что выход полученного деароматизированного дизельного топлива в процессе экстракционной деароматизации составляет 84,8%. В результате этого в составе деароматизированного дизельного топлива наблюдается снижение содержания серы и ароматических углеводородов до 0,0216% и 0,8% соответственно. Затем были составлены 5-10%-ные компаунды на основе деароматизированного дизельного топлива и метиловых эфиров природных нефтяных кислот и изучены их качественные показатели. Было установлено, что добавление последних в состав деароматизированного дизельного топлива благоприятно сказывается на качественных показателях полученных компаундов. Так, содержание серы в их составе снижается и составляет 0,0205-0,0187%, а содержание ароматических углеводородов – 0,6-0,3%. Одновременно были изучены противоизносные свойства полученных 5-10%-ных компаундов и выявлено, что диаметр пятна износа полученных компаундов снижается и составляет 0,457 и 0,423 мм соответственно. Кроме того, был изучен состав выхлопных газов при горении исходного дизельного топлива, деароматизированного дизельного топлива и деароматизированного дизельного топлива, содержащего 10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот, что выявило снижение содержания оксидов углерода, серы и азота в составе выхлопных газов.

Т. А. Mammadova, Sh. Ya. Aydinova, V. M. Rakhmanova

THE OBTAINING OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DIESEL FUEL USING IONIC LIQUIDS AND ESTERS OF NATURAL PETROLEUM ACIDS

Keywords: diesel fuel, extraction dearomatization, ionic liquids, methyl esters of natural petroleum acids, compounds, quality indicators, exhaust gases.

Currently, the obtaining of environmentally friendly fuels is of scientific and practical interest, since the main pollutants of the environment are motor fuels, the combustion of which releases a large number of hazardous pollutants into the atmosphere along with exhaust gases. The article considers the process of extraction dearomatization of diesel fuel using ionic liquid morpholinformate as an extractant, then subsequent involvement in the composition of the obtained dearomatized diesel fuel as an oxygen-containing additive 5-10% methyl esters of natural petroleum acids. It was found that the yield of dearomatized diesel fuel in the process of extraction dearomatization is 84.8%. As a result, the content of sulfur and aromatic hydrocarbons in the dearomatized diesel fuel composition is reduced to 0.0216% and 0.8%, respectively. Then, 5-10% compounds based on dearomatized diesel fuel and methyl esters of natural petroleum acids were made and their quality indicators were studied. It was found that adding the latter to the dearomatized diesel fuel composition has a favorable effect on the quality indicators of the obtained compounds. Thus, the sulfur content in their composition decreases and amounts to 0.0205-0.0187%, and the aromatic hydrocarbon content is 0.6-0.3%. At the same time, the antiwear properties of the obtained 5-10% compounds were studied and it was found that their wear scar diameter decreases and amounts to 0.457 and 0.423 mm, respectively. In addition, the composition of exhaust gases during combustion of the original diesel fuel, dearomatized diesel fuel and dearomatized diesel fuel containing 10% methyl esters of natural petroleum acids was studied and a decrease in the content of carbon oxides, sulfur and nitrogen in the exhaust gases was found.

Введение

Одним из способов снижения вредного воздействия автомобильного транспорта на окружающую среду является использование экологически безопасного дизельного топлива (ДТ), поскольку оно содержит в составе такие вредные компоненты как, ароматические, серо- и азотсодержащие соединения, при сгорании которых в атмосферу выделяется большое количество опасных загрязнителей (СО, NO_x, SO_x). В этой связи получение экологически безопасного ДТ является актуальной задачей [1].

С этой целью с одной стороны проводятся процессы очистки его от вредных компонентов: гидрочистка, гидрокрекинг, гидродеароматизация. С другой стороны, в состав очищенного от вредных компонентов ДТ вводятся различные кислородсодержащие добавки [2-6].

Очевидно, что вышеперечисленные процессы очистки ДТ требуют жестких условий проведения, а именно высокие температуру и давление, большое количество водорода, использование экономически затратных катализаторов. В этой связи перспективным традиционным методом очистки ДТ является

процесс экстракции, эффективность которого обусловлена использованием подходящего растворителя [7, 8].

Эффективными растворителями экстракционной очистки ДТ являются ионные жидкости, которые обеспечивают экологичность процесса, высокий выход целевого продукта при низких температурах и отсутствии давления, а также полную их регенерацию. При этом одновременно происходит деароматизация и десульфуризация ДТ, что приводит к его получению с низким содержанием серы и ароматических углеводородов [9, 10]. Однако уменьшение снижения последних приводит к уменьшению ресурсов топлива и ухудшению его смазывающих свойств. Для преодоления этих недостатков в составе очищенного ДТ можно использовать кислородсодержащие добавки, приводящие к расширению ресурсов топлива, повышению его качества и снижению токсичности продуктов его сгорания [11-13]. Для этих целей эффективными являются вещества нефтяного происхождения, такие как эфиры природных нефтяных кислот [14, 15].

В данной работе приводятся результаты исследования процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива (ДТ) с использованием в качестве экстрагента ионной жидкости (ИЖ) - морфолинформата и последующее вовлечение в состав полученного деароматизированного дизельного топлива (ДДТ) 5-10% метиловых эфиров природных нефтяных кислот (МЭПНК).

Экспериментальная часть

Экстракционная деароматизация ДТ с применением ИЖ-морфолинформата производилась при температуре 40°C в течении 5-8 ч при массовом соотношении экстрагент : ДТ = 2:1. В результате процесса получается жидкость в два слоя. Верхний слой - очищенное от ароматических углеводородов ДТ, а нижний слой – комплекс ИЖ морфолинформата с ароматическими углеводородами.

Верхний слой промывали до pH ~ 7. Нижний слой – очищали до разделения ароматических углеводородов от растворенной в воде морфолинформата. ИЖ подвергалась отгонке воды и в дальнейшем использовалась в процессах экстракционной деароматизации.

Оценка качественных показателей дизельных топлив и их компаундов с полученными эфирами производилась по EN ISO 3104 (кинематической вязкости), EN ISO12185 плотности), EN ISO3405 (фракционный состав), EN ISO 3015 (температура помутнения), EN 116 (температура застывания), EN ISO 2719 (температуры вспышки), EN 20846 (содержание общей серы).

Определение состава выхлопных газов определялось с помощью газоанализатора «Тесто-350М».

Обсуждение результатов

Материальный баланс процесса экстракционной деароматизации ДТ с использованием ИЖ морфолинформата представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива с использованием ИЖ морфолинформата

Table 1 – Material balance of the process of extractive de-aromatisation of diesel fuel using IL morpholineformate

В-во	% масс.	В-во	% масс.
Приход		Расход	
ДТ	100,0	ДДТ	84,8
ИЖ	200,0	АУВ	15,2
		ИЖ	198,0
		Потери	2,0
Итого	300,0		300

Данные таблицы 1 показывают образование существенного количества 84,8 % масс. ДДТ. При этом из его состава удаляется 15,2% масс. смеси ароматических углеводородов (АУВ) за счет процесса деароматизации ДТ.

Однако экстракционная деароматизация сокращает ресурс топлива и ухудшает его смазывающие свойства.

Для улучшения качественных показателей ДДТ и повышения его ресурса был использован прием введения в него 5-10% масс МЭПНК (табл. 2,3).

Таблица 2 – Качественные показатели исходного и деароматизированного дизельного топлива

Table 2 – Qualitative parameters of initial and de-aromatised diesel fuel

Показатели	ДТ	ДДТ
Кинематическая вязкость, мм ² /с, 20°C	3,42	3,15
Плотность, кг/м ³ , 20°C	844,7	840,5
Фракционный состав, %:		
50% перегоняется при	280	275
90% перегоняется при	342	335
96% перегоняется при	354	352
Температура застывания, °C	-33	-18
Температура помутнения, °C	-21	-10
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	66	71
Испытание на медной пластинке, 50°C, 3 часа	+	+
Йодное число, мг J ₂ /1г топливо	0	0
Содержание серы, % масс.	0,0272	0,0216
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топливо	0,77	0,23
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	16,0	0,8
Цетановое число	44	48
Диаметр пятна износа, мм	0,587	0,772

При сравнении исходного ДТ с полученным ДДТ в составе последнего снижается содержание серы и ароматических углеводородов до 0,0216% масс. и 0,8% масс. соответственно. Кроме того, снижается плотность и вязкость ДДТ, на 4 пункта повышается его цетановое число, температура вспышки на 5°C, температуры застывания и помутнения, диаметр

пятна износа (табл. 2). Последние два весьма нежелательны.

Таблица 3 – Показатели компаундов, деароматизированного дизельного топлива с метиловыми эфирами природных нефтяных кислот

Table 3 – Indices of compounds, de-aromatised diesel fuel with methyl esters of natural petroleum acids

Показатели	ДДТ + МЭПНК, % масс.	
	5	10
Кинематическая вязкость, мм ² /с, 20°C	3,22	3,28
Плотность, кг/м ³ , 20°C	842,5	843,0
Фракционный состав, %		
50% перегоняется при	277	278
90% перегоняется при	340	343
96% перегоняется при	356	358
Температура застывания, °C	-19	-20
Температура помутнения, °C	-12	-15
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	73	76
Испытание на медной пластинке, 50°C, 3 часа	+	+
Йодное число, йод г/100г	1,1	1,4
Содержание серы, % масс.	0,0205	0,0187
Кислотность, мг КОН/100 г	0,25	0,28
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	0,6	0,3
Цетановое число	48	48
Диаметр пятна износа, мм	0,457	0,423

При использовании 5-10% МЭПНК в составе ДДТ температура вспышки полученных компаундов повышается на 2-5°C, содержание серы и ароматических углеводородов в составе полученных 5-10%-ных компаундов снижается до 0,0205-0,0187% масс. и 0,6-0,3% масс. соответственно. Кроме того, диаметр пятна износа снижается до 0,457-0,423 мм соответственно для 5-10%-ных компаундов, а цетановое число остается неизменным.

Состав выхлопных газов при сгорании исходного ДТ, ДДТ и ДДТ, с содержанием в нем 10% МЭПНК приведен в таблице 4.

Если при сгорании исходного ДТ содержание СО составляет 0,865% масс., то при сгорании ДДТ его содержание снижается до 27% и составляет 0,861% масс., а при сгорании ДДТ, с содержанием в нем 10% МЭПНК содержание СО снижается на 35% и составляет 0,562% масс. Аналогично, при сгорании исходного ДТ содержание NO_x и SO_x составляет 0,0670% масс. и 0,0622% масс., а при сгорании ДДТ их содержание снижается на 17% и 19% и составляет 0,0556% масс. и 0,0503% масс. соответственно. При сгорании ДДТ с содержанием в нем 10% МЭПНК содержание NO_x и SO_x снижается на 23% и 25% и составляет 0,0515% масс. и 0,0466% масс. соответственно (табл.4).

Таблица 4 - Состав выхлопных газов, образующихся при сгорании исходной ДТ, ДДТ и ДДТ, содержащее 10% МЭПНК

Table 4 – Composition of exhaust gases formed during the combustion of initial diesel fuel, DT and DDT, containing 10% MEPNA

Выхлопные газы, % масс.	ДТ	ДДТ	ДДТ + 10% МЭПНК
СО	0,865	0,631 (-27%)	0,562 (-35%)
NO _x	0,0670	0,0556 (-17%)	0,0515 (-23%)
SO _x	0,0622	0,0503 (-19%)	0,0466 (-25%)

В результате проведенных исследований, было выявлено, что ионную жидкость морфолинформат можно считать эффективным экстрагентом для процесса экстракционной деароматизации дизельного топлива. А использованные в качестве добавки к деароматизированному дизельному топливу метиловые эфиры природных нефтяных кислот могут быть рекомендованы в качестве многофункциональных добавок для получения экологически безопасного дизельного топлива.

Литература

- 1.Т.А. Маммадова, «Зеленая» химия и экологически безопасные топлива. «Beunəlxalq kitab», Баку, 2021, 304 с.
- 2.А.Ф. Хужакулов, Молодой ученый, 4, 84, С. 280-282 (2015).
- 3.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, Scientific Conference of Baku and Region youth. Баку, 2023, с.109–111.
- 4.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, А.Ф. Тагиева, Г.Д. Ахмадова, НефтеГазоХимия. 3-4, с. 54–58 (2023).
- 5.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, З.М. Алиева, А.М. Микаилова, Науч. журн. Рос. газ. об-ва. 4, 40, С. 66–72 (2023).
- 6.Т.А. Маммадова, Ш.Я. Айдынова, И.А. Сафарли, Г.З. Аллахвердиева, А.М. Микаилова, Х.Ч. Алиева, Вестник технологического университета, 26, 3, с. 30-33 (2023).
- 7.И.М. Мамедов, Просвещение и познание, 2, 9, С. 13–20 (2022).
- 8.С.С. Исмаилова., Наука, техника и образование, 2, 43, с. 17–22 (2018).
- 9.М.А. Mugtaba, Y.M. Toukhee, E.A. Hassan, K.T. Kamal, Petroleum Chemistry, 58, p. 444–450 (2018).
10. Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, VIII Всероссийская науч.-практ. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», посв. 50-летию основания Ин-та химии нефти, Томск, 2019. с. 754.
11. S.A. Nagornov, A.Y. Kornev, A.P. Liksutina, S.V. Romantsova, S.Y. Sinyutina, Journal of Agriculture and Environment, 4, 16, p. 24-28 (2020).
12. Д. Чжан, А.В. Шарифуллин, Е.В. Харитонов, Scientific Achievements of the Third Millennium: Collection of Scientific Papers on Materials IX International Scientific Conference, Washington: SPC «LJournal», 2018. Т. 1. С. 21-24.
13. А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Вестник технологического университета, 20, 11, С. 51-54 (2017)
14. В.М. Аббасов, Э.Б. Зейналов, М.Г. Велиев, С.А. Мустафаев, Н.А. Мамедова, Л.М. Эфендиева, А.Г. Шахмамедова, Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и

свойства, синтетические и прикладные аспекты. Элм, Баку, 2014, 231 с.

15. В.М. Аббасов, А.Г. Шахмамедова, С.А. Мустафаев, Н.Ш. Рзаева, Н.А. Мамедова, С.З. Казымова, А.Г. Талыбов, Нефтепереработка и Нефтехимия, 7, С. 30-33 (2014).

References

1. T.A. Mammadova, 'Green' chemistry and environmentally safe fuels. 'Beynəlxalq kitab', Baku, 2021, 304 p.
2. A.F. Khuzhakulov, Young Scientist, 4, 84, pp. 280-282 (2015).
3. T.A. Mammadova, S.Y. Aydinova, Scientific Conference of Baku and Region youth. Baku, 2023, pp.109-111.
4. T.A. Mammadova, S.Y. Aydinova, A.F. Taghiyeva, G.D. Ahmadova, NefteGasokhimiya. 3-4, p. 54-58 (2023).
5. T.A. Mammadova, Sh.Y. Aydynova, Z.M. Alieva, A.M. Mikailova, Nauchny zhurnal Ros. gaz. obs. 4, 40, c. 66-72 (2023).
6. T.A. Mammadova, Sh.Y. Aydynova, I.A. Safarli, G.Z. Allahverdiyeva, A.M. Mikailova, H.Ch. Alieva, Herald of Technological University, 26, 3, pp. 30-33 (2023).
7. I.M. Mammadov, Enlightenment and cognition, 2, 9, pp. 13-20 (2022).
8. S.S. Ismaylova, Science, technology and education, 2, 43, pp. 17-22 (2018).
9. M.A. Mugtaba, Y.M. Toukhee, E.A. Hassan, K.T. Kamal, Petroleum Chemistry, 58, p. 444-450 (2018).
10. N.S. Kobotaeva, T.S. Skorokhodova, VIII All-Russian Scientific and Practical Conf. 'Production, preparation, transport of oil and gas', dedicated to the 50th anniversary of the founding of the Institute of Chemical Chemistry of the Russian Academy of Sciences. 50th anniversary of the foundation of the Institute of Petroleum Chemistry, Tomsk, 2019. p. p. 754.
11. S.A. Nagornov, A.Y. Kornev, A.P. Lyksutina, S.V. Romantsova, S.Y. Sinyutina, Journal of Agriculture and Environment, 4, 16, p. 24-28 (2020).
12. D. Zhang, A.V. Sharifullin, E.V. Kharitonov, Scientific Achievements of the Third Millennium: Collection of Scientific Papers on Materials IX International Scientific Conference, Washington: SPC 'LJournal', 2018. V. 1. pp. 21-24.
13. A.V. Sharifullin, L.R. Baibekova, Herald of Technological University, 20, 11, pp. 51-54 (2017).
14. V.M. Abbasov, E.B. Zeynalov, M.G. Veliyev, S.A. Mustafayev, N.A. Mammadova, L.M. Efendiyeva, A.G. Shahmamedova, Natural petroleum acids and derivatives based on them: origin, structure and properties, synthetic and applied aspects. Elm, Baku, 2014, 231 p.
15. V.M. Abbasov, A.G. Shahmamedova, S.A. Mustafaev, N.S. Rzayeva, N.A. Mammadova, S.Z. Kazimova, A.G. Talybov, Petroleum Refining and Petrochemistry, 7, pp. 30-33 (2014).

© **Т. А. Маммадова** – д.т.н. проф., заведующая отделом “Химия и технология нефти и газа”, заведующая лабораторией «Возобновляемых видов топлив», Институт Нефтехимических Процессов им.акад. Ю.Г. Мамедалиева (ИНП им.акад. Ю.Г. Мамедалиева), Баку, Азербайджан, mammadova.tarana63@gmail.com; **Ш. Я. Айдынова** – аспирант и научный сотрудник лаборатории «Возобновляемых видов топлив», ИНП им.акад. Ю.Г. Мамедалиева, shebnem.ajdynova@mail.ru; **В. М. Рахманова** – магистр Бакинской Высшей Школы Нефти, Баку, Азербайджан, vila.rhmnva@gmail.com

© **T. A. Mammadova** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Head of the Laboratory of Renewable Fuels, the Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mammadaliev (IPP named after Academician Yu.G. Mammadaliev), Baku, Azerbaijan, mammadova.tarana63@gmail.com; **Sh. Ya. Aydynova** – PhD- student and Researcher at the Laboratory of Renewable Fuels, IPP named after Academician Yu.G. Mammadaliev, shebnem.ajdynova@mail.ru; **V. M. Rakhmanova** – Master-student of the Baku Higher School of Petroleum, Baku, Azerbaijan, vila.rhmnva@gmail.com.