

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (76)

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2021 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2021

Журналдың бас редакторы

Бас директор
Д. Е. Фишер, х.ғ.к.

Редакция кеңесінің мүшелері:

Ө.Ж. Жүсіпбеков, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);
Б.Н. Абсадыков, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);
А.Р. Хохлов, проф., ф.-м.ғ.д., РҒА акад. (Ресей); **М.П. Егоров**, проф., х.ғ.д., РҒА акад., (Ресей); **В.С. Солдатов**, проф., х.ғ.д., ҰҒА (Беларусь); **М.Ж. Жұрынов**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **И.К. Бейсембетов**, проф., э.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Қ.Ж. Пірәлиев**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Д.Х. Халиков**, проф., х.ғ.д., ТРҒА академигі (Тәжікстан Республикасы); **В.М. Дембицкий**, проф., х.ғ.д., РЖҒА акад. (Канада); **Л.А. Каюкова**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **В.К. Ю**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **Е.Ф. Панарин**, проф., х.ғ.д., РҒА корр.-мүшесі (Ресей); **Э.Б. Зейналов**, проф., х.ғ.д., Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі; (Әзірбайжан); **Брахим Елоуди**, PhD, проф., х.ғ.д., Де Ла Рошель университеті (Франция Республикасы); **Х. Темель**, проф., Дикле университеті (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров**, проф., х.ғ.д., Өзбекстан Республикасы ҒА (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **А.Е. Малмакова**, PhD (Қазақстан Республикасы); **К.Д. Мустафинов** (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім
министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш. Уалханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2021

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Генеральный директор

Д. Е. Фишер, к.х.н.

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
Б.Н. Абсадыков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
А.Р. Хохлов, проф., д.ф.-м.н., акад. РАН (Россия); **М.П. Егоров**, проф., д.х.н., акад. РАН (Россия); **В.С. Солдатов**, проф., д.х.н., акад. НАН Беларуси (Беларусь);
М.Ж. Журинов, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);
И.К. Бейсембетов, проф., д.э.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);
К.Д. Пралиев, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан); **Д.Х. Халиков**, проф., д.х.н., акад. АН Республики Таджикистан (Таджикистан); **В.М. Дембицкий**, проф., д.х.н., акад. РАЕН (Канада); **Л.А. Каюкова**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **В.К. Ю**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Е.Ф. Панарин**, проф., д.х.н., член-корр. РАН (Россия); **Э.Б. Зейналов**, проф., д.х.н., член-корр. НАН Азербайджана (Азербайджан); **Брахим Елоуди**, проф., д.х.н., Ph.D, Университет Де Ла Рошель (Французская Республика); **Х. Темель**, проф., Университет Дикле (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров**, проф., д.х.н., (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **А.Е. Малмакова**, PhD, (Республика Казахстан); **К.Д. Мустафинов** (ответственный секретарь).

«Химический журнал Казахстана».

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики
Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции: 050010 (A26F3Y1), г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2021

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

Editor-in-Chief

General director

D.E. Fischer, Candidate of Chemical Sciences

Editorial board:

U.Zh. Dzhusipbekov, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **B.N. Absadykov**, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **A.R. Khokhlov**, Prof., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician of RAS (Russia), **M.P. Egorov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of RAS (Russia), **V.S. Soldatov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS of Belarus (Belarus); **M.Zh. Zhurinov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **I.K. Beisembetov**, Prof., Doctor of Economic Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **K.D. Praliyev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **D.Kh. Khalikov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of ASRT (Tajikistan); **V.M. Dembitsky**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of the RANS (Canada); **L.A. Kayukova**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **V.K. Yu**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **E.F. Panarin**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of RAS (Russia); **E.B. Zeynalov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan); **Brahim Elouadi**, PhD, Prof., De La Rochelle University (French Republic); **H. Temel**, Prof., Dicle University (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Uzbekistan); **G.A. Moon**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **A.E. Malmakova**, PhD (Republic of Kazakhstan); **K.D. Mustafinov** (executive secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online);

ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan
No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

Address of the Editorial board: 050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty,
Sh. Ualikhanov str., 106, A.B. Bekturov Institute of chemical
sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor,
Fax: 8(727)291-24-64.
ics_rk@mail.ru

УДК 665.634

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

Д. Мұқталы, Ж.К. Мылтыкбаева, М.Б. Смайыл*

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
E-mail: dinara.muktaly@mail.ru*

Резюме: Непрерывный рост потребления нефти и нефтепродуктов во всем мире, а также постоянно растущие требования к их качеству стимулируют поиск новых научных и технологических решений, позволяющих направленно влиять на характеристики нефтепродуктов, в том числе на их химический состав. Преимущество окислительного обессеривания перед гидроочисткой – отсутствие необходимости использования водорода, а также небольшие капитально- и энергозатраты, так как метод не требует высоких температур и давлений. Целью настоящей работы стало исследование процесса окисления дизельного топлива и поиск оптимального режима окислительного обессеривания в присутствии солей переходных металлов с добавлением минеральных кислот. Объектом исследования является прямогонная дизельная фракция Павлодарского нефтехимического завода с температурами выкипания 180-350 °С. Процесс окисления был проведен пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов молибдена, ванадия и вольфрама. В статье определены основные физико-химические характеристики прямогонных и обессеренных дизельных фракций. Был подобран оптимальный катализатор (Na_2MoO_4) при мольном соотношении металла к сере 1:100 для процесса окисления прямогонной дизельной фракции. В результате окислительного обессеривания дизельного топлива в присутствии пероксокомплексов молибдата натрия общее содержание серы снизилось на 42.9 %, а с добавлением серной кислоты на 56.5 %. Выявлено возрастание цетанового индекса с 56.3 до 58.6 в присутствии молибдата натрия с добавлением серной кислоты.

Ключевые слова: дизельное топливо, цетановое число, сера, окислительное обессеривание, пероксид водорода, пероксокомплексы.

Citation: *Muktaly D., Myltykbaeva Zh.K., Smayyl M.B.* Study of the process of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of co-catalysts. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 88–96. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.51> (In Russ.).

1. Введение

Бензин, дизельное и котельные топлива составляют 75–80% от общего количества продуктов перегонки нефти. Постоянное увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, поступающих на переработку и увеличение спроса потребления продуктов нефти делает актуальной задачей поиска новых методов удаления серы из моторных топлив. Один из таких безводородных методов удаления сероорганических соединений является окислительное обессеривание [1-3].

Для окисления индивидуальных сернистых соединений, содержащихся в различных нефтяных фракциях (бензиновая, дизельная, керосиновая) могут использоваться разнообразные окислительные системы [4]. Одним из таких методов может быть жидкофазное окисление сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии комплексов переходных металлов в двухфазных системах [5].

Процесс окисления можно проводить в мягких условиях ($T_{\text{комн.}}$ и $P_{\text{атм.}}$), что позволяет существенно снизить стоимость процесса. При окислении сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые впоследствии легко удаляются обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств нефтяных углеводородов, составляющих основу топлив (рисунок 1) [6].

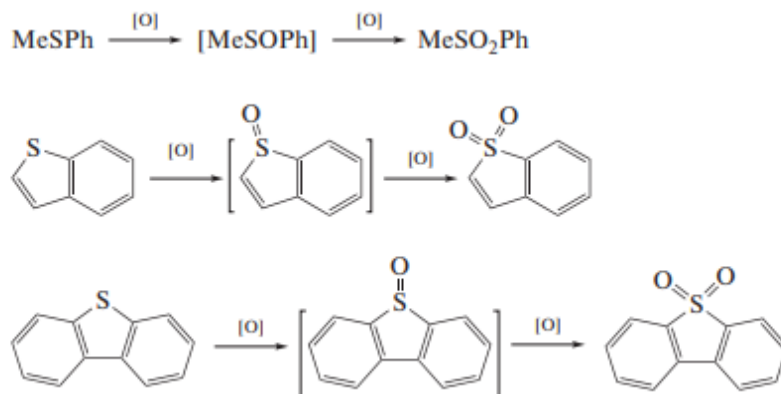


Рисунок 1 – Механизм окисления сероорганических соединений.

Окисление сероорганических соединений дизельного топлива до сульфонов в аппаратах с механическими мешалками, требует значительного времени пребывания реагентов в зоне повышенных температур, что приводит к образованию побочных продуктов реакции. В работах показано, что окисление до сульфонов в пенно-эмульсионном режиме способствует резкому увеличению скорости окисления и уменьшает образование побочных продуктов [7].

Наиболее распространенным окислителем для превращения сернистых соединений нефтяных фракций в настоящее время является пероксид водорода [8]. Ранее нами проводились исследования по окислению прямогонного дизельного топлива в присутствии пероксида водорода [9].

Целью настоящей работы стало исследование процесса окисления дизельного топлива и поиск оптимального режима окислительного обессеривания дизельного топлива в присутствии солей переходных металлов с добавлением минеральных кислот.

2. Результаты и их обсуждение

Для сравнения каталитической активности солей переходных металлов в присутствии пероксида водорода проводили опыты в одинаковых условиях. Эффективное соотношение $Me:S$ в процессе окислительного обессеривания моторных топлив достигнуто в работе [10] при 1:100, который и использовали в дальнейших экспериментах. Полученные результаты приведены на рисунке 2.

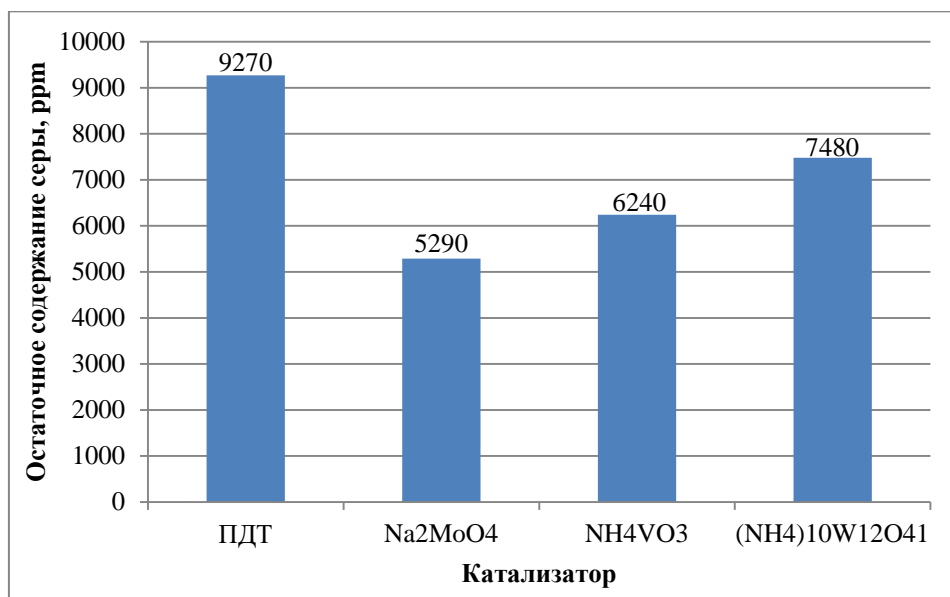


Рисунок 2 – Сравнение солей переходных металлов в процессе окисления сероорганических соединений. Условия реакции:

2 ч, 20 °С, соотношение $H_2O_2:S = 4:1$, $Me:S = 1:100$, исходное содержание серы – 9270 ppm.

Полученные результаты показывают, что наибольшую каталитическую активность проявляет молибдат натрия, который и использовали в дальнейших экспериментах.

Наиболее распространенным способом ускорения реакции окисления серосодержащих соединений остается процесс с добавкой сокатализаторов.

Кислоты способствуют поляризации О-О связи пероксида водорода и ускоряют реакции как по гетеро- так и по гомолитическому направлению вследствие понижения энергии активации переходного состояния. По каталитической активности кислоты располагаются в ряд муравьиная > > уксусная > серная > соляная > метафосфорная. Содержание сульфонов в окисленных продуктах, в случае присутствия смеси уксусной кислоты, на 7-8% превышает максимальный выход, полученный при окислении в присутствии каждой из кислот в отдельности. Известно, что реакция окисления серосодержащих соединений до сульфонов консекутивная и проходит через стадию окисления сульфоксидов.

Поэтому для полного снижения сероорганических соединений в каталитическую систему добавляли сокатализаторы, способные образовывать надкислоты, являющиеся сильными окислителями. Полученные результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние минеральных кислот на окислительное обессеривание дизельного топлива

Показатели	Молибдат натрия + H ₂ O ₂	Молибдат натрия		
		серная кислота+ H ₂ O ₂	фосфорная кислота+ H ₂ O ₂	уксусная кислота+ H ₂ O ₂
Цетановый индекс (по формуле)	56.3	58.6	56.8	56.8
Цетановое число (по номограмме)	56	58.5	56.7	56.7
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	834	832	836	836
Фракционный состав:				
н.к.	188	147	145	151
10% перегоняется при температуре, °С	219	216	223	224
50% перегоняется при температуре, °С	286	278	287	287
90% перегоняется при температуре, °С	355	351	357	356
к.к.	360	402	410	407
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3.5234	3.6509	3.5024	3.5991
Температура помутнения, °С	-9.6	-9.5	-9.3	-9.2
Температура фильтрации, °С	-11.4	-10.5	-11.5	-12.5
Температура застывания, °С	-13.2	-14.1	-13.0	-13.7
Содержание серы, ppm	5290	4030	4560	4810

Результаты показывают, что после проведения окислительного обессеривания дизельного топлива сокатализаторами в присутствии соединений переходного металла молибдата натрия некоторые физико-химические показатели изменились. Выявлено возрастание цетанового индекса с 56.3 до 58.6 в присутствии молибдата натрия с добавлением серной кислоты.

Наблюдается снижение температуры начального кипения топлива, например в присутствии катализатора молибдата натрия составила 188 °С, а добавление сокатализатора позволило снизить до 147 °С.

Результаты по окислению сернистых соединений в дизельной фракции с добавлением сокатализатора приведены на рисунке 3.

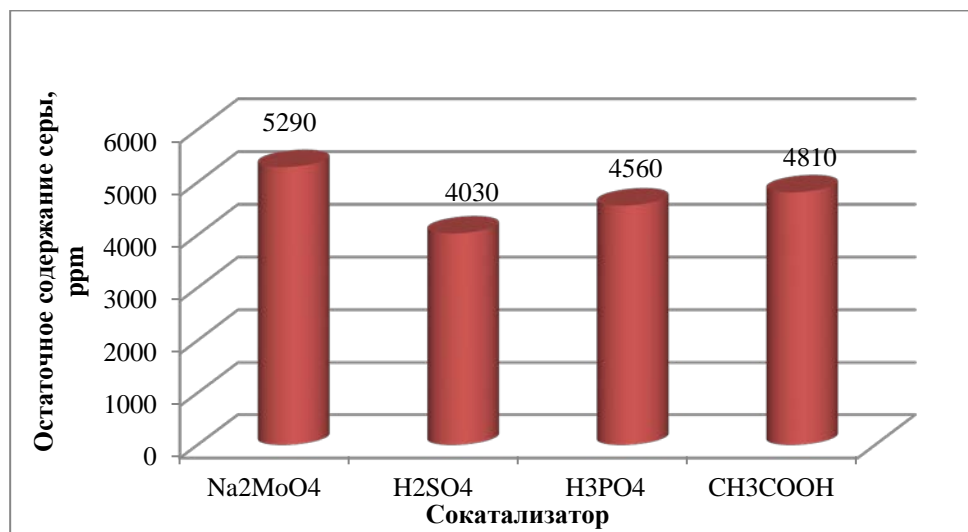


Рисунок 3 – Окисление в присутствии сокатализаторов.
Условия реакции: 2 ч, 20 °С, соотношение H₂O₂:S = 4:1, Me:S = 1:100,
соотношение сокатализатор:S = 1:1,
исходное содержание серы – 9270 ppm

Как видно из рисунка 3, при комнатной температуре в присутствии сокатализаторов общее содержание серы снизилось на 56.5%, что свидетельствует о меньшей склонности производных бензо- и дибензотиофена к реакциям окисления.

3. Заключение

Таким образом, проведение процесса окисления прямогонного дизельного топлива с каталитической системой, состоящей из солей переходных металлов, пероксида водорода и сокатализатора позволило снизить количество серы с 9270 до 4030 ppm. Из исследуемых катализаторов переходных металлов (Mo, V, W) наиболее высокую каталитическую активность показывают пероксокомплексы молибдена. Окислительное обессеривание пря-

могонного дизельного топлива с этим катализатором с добавлением серной кислоты позволяет снизить общее содержание серы на 56.5%.

4. Экспериментальная часть

Физико-химические характеристики дизельных топлив были определены в лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки при КазНУ имени аль-Фараби.

Определение цетанового индекса дизельного топлива расчетным методом основано на плотности жидкости и на температуре кипения 50%-ой фракции по ГОСТ 2177-82.

В соответствии со стандартом ISO 9001 определение температуры помутнения, застывания и предельного застывания дизельного топлива проводились на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ».

Фракционный состав дизельного топлива был определен в соответствии с ГОСТом 2177-99 на аппарате АРН-ЛАБ-02.

Определение серы в составе дизельного топлива производился по ГОСТу РК 51947-2002 или ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Окислительное обессеривание проводили на образце прямогонной дизельной фракции (ПДТ) Павлодарского нефтехимического завода с температурами выкипания 180-350 °С.

Процесс окисления дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов и сокатализаторов осуществился следующим образом: в термостатированный реактор добавляли 20 мл дизельной фракции, навеску катализатора брали из расчета $Me : S = 1:100$ и кислота: $S = 1:1$, количество 37%-ного H_2O_2 в соотношении $H_2O_2 : S = 4:1$. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 20°C, затем промывали водой (20 мл x 2), далее N,N-диметилформамидом (10 мл x 2) и снова водой (10 мл x 2) для удаления остатков ДМФА в топливе. Далее образец анализировали на содержание общей серы.

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта AP09058524 «Исследование и разработка процесса получения высококачественных моторных топлив из стабильного газоконденсатного углеводородного сырья Казахстана».

Information about authors:

Muktaly D. – PhD, Leading Researcher; e-mail: dinara.muktaly@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0325>

Mytlykbaeva Zh.K. – PhD in Chemistry, chief Researcher; e-mail: jannur81@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0874>

Smaiyl M.B. – PhD doctoral student, junior researcher, e-mail: smaiylmdi.9999@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0874>

Литература

1. Mukhtaly D., Akopyan A.V., Myltykbaeva Zh.K., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction. *Petroleum Chemistry*, **2018**, 58(5), 395-399. DOI: 10.1134/S0965544118050110
2. Parisa A., Seyed A.A., Mohammad Reza J.N. Gas condensate desulfurization by oxidation method in the presence of nano clay and chitosan adsorbent: an experimental study. *International Transaction Journal of Engineering, Management, Applied Sciences and Technologies*, **2019**, 13, 1-13. DOI: 10.14456/ITJEMAST.2019.178
3. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Закиров Р.В. *Химия и технол. топлив и масел*, **2006**, б., 4551. DOI: 10.7868/S0028242116050166
4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. *Рос. хим. журнал*, **2008**, ЛП(4). С. 32-40.
5. Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мұқталы Д., Нысанова Б., Анисимов А.В., Рахманов Э.В., Акоюн А.В. Пероксидное окислительное обессеривание дизельного топлива. *Химическая технология*, **2017**, 18(4), 162-166. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969511>
6. Кривцов Е.Б., Головки А.К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озонно-кислородной смесью. *Известия Томского политехнического университета*, **2012**, 3(321), 157. <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-okisleni-sernistyh-soedineniy-dizelnoy-fraktsiii-nefti-ozonokislorodnoy-smesyu>
7. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Окислительное обессеривание дизельного топлива. *Нефтехимия*, **2005**, 6(45), 403-410. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9144603>
8. Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж.К., Мұқталы Д., Нысанова Б. Дизель отынын күкіртсіздендіру. *Химический журнал Казахстана*, **2016**, 5(2), 12 ДТЗХ236-243.
9. Қайырбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мұқталы Д. Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру. *ҚарМУ хабаршысы*, **2016**, 2(82), 67-71. <http://rmebrk.kz/journals/2817/68475.pdf>
10. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акоюн А.В., Литвинова В.В., Максимова А.Л., Анисимов А.В., Вакарин А.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. *Нефтехимия*, **2014**, 1(54) 49-52. DOI: 10.7868/S0028242114010110

Түйіндеме

СОКАТАЛИЗАТОРЛАР ҚАТЫСЫНДА ДИЗЕЛЬ ОТЫНЫН ТОТЫҚТЫРЫП КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

*Д. Мұқталы**, *Ж.К. Мылтыкбаева*, *М. Б. Смайыл*

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: dinara.muktaly@mail.ru

Әлемде мұнайға және мұнай өнімдеріне деген сұраныстың, сондай-ақ олардың құрамы мен сапасына деген талаптардың заман талабына сәйкес артуы, олардан алынатын әртүрлі мұнай өнімдерінің сандық және сапалық қасиеттеріне және оларды пайдалану барысында байқалатын сипаттарына, оның ішінде химиялық құрам-құрылымына әсер етіп өзгертуге мүмкін болатындай жағдай беретін жаңа ғылыми және технологиялық ізденіс пен шешімдерді қарастыруға ынталандырады. Тотықтырып күкіртсіздендірудің гидротазалаудан артықшылығы – сутектің қолданылмауы, сонымен қатар шағын капитал және энергия шығындарының аз болуы, өйткені әдіс жоғары температура мен қысымды талап етпейді. Бұл жұмыстың мақсаты дизель отынын тотықтыру процесін зерттеу және ауыспалы

металл тұздары қатысында минералды қыш-қылдар қосып дизель отынын тотықтырып күкіртсіздендірудің оңтайлы режимдерін іздеу. Жұмыстың зерттеу нысаны Павлодар мұнайхимия зауытынан тура айдалып алынған қайнау температурасы 180-350 °С аралығындағы дизель отыны болып табылады. Тотығу процесі сутек асқын тотығымен ауыспалы металдар молибден, ванадий және вольфрам тұздары қатысында жүргізілді. Мақалада тура айдалып алынған және күкіртсіздендірілген дизель фракцияларының негізгі физикалық-химиялық сипаттамалары зерттелген. Тура айдалып алынған дизель фракциясын тотықтыру процесіне оңтайлы катализатор (Na_2MoO_4) металдың күкіртке мольдік қатынасы 1:100 таңдалып алынған. Дизель отынын натрий молибдаты пероксо-комплекстері қатысында тотықтырып күкіртсіздендіруде жалпы күкірт мөлше-рі 42.9 %, күкірт қышқылын қосқаннан кейін 56.5 % төмендеген. Натрий молибдаты мен күкірт қышқылы қатысында цетан индексі 56.3-тен 58.6 көтерілген.

Түйінді сөздер: дизель отыны, цетан саны, күкірт, тотықтырып күкіртсіздендіру, сутек асқын тотығы, пероксокомплексер.

Abstract

STUDY OF THE PROCESS OF OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL IN THE PRESENCE OF CO-CATALYSTS

D. Mukhtaly, Zh.K. Myltykbaeva, M.B. Smaiyl*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail:dinara.mukhtaly@mail.ru

Continuous growth in consumption of oil in the world, as well as ever-increasing quality requirements stimulate the search for new scientific and technological solutions to directionally affect the characteristics of petroleum products, including their chemical composition. The advantages of oxidative desulfurization before hydrotreating are the absence of the need to use hydrogen, as well as small capital and energy costs, since the method does not require high temperatures and pressures. The purpose of this work was to study the oxidation process of diesel fuel and to search for the optimal mode of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of transition metals salts with the addition of mineral acids. The object of the study is a straight-run diesel fraction of the Pavlodar Petrochemical Plant with boiling temperatures of 180-350°C. The oxidation process was carried out with hydrogen peroxide in the presence of salts of the transition metals molybdenum, vanadium and tungsten. The article defined the basic physico-chemical characteristics of straight-run and desulfurized diesel fractions. The optimal catalyst (Na_2MoO_4) was selected at a molar ratio of metal to sulfur of 1:100 for the oxidation process of straight-run diesel fractions. As a result of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of sodium molybdenum perox complexes, the total sulfur content decreased by 42.9%, and with the addition of sulfuric acid by 56.5%. An increase in the cetane index from 56.3 to 58.6 was revealed in the presence of sodium molybdate with the addition of sulfuric acid.

Key words: diesel fuel, cetane number, sulfur, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, perox complexes.

References

1. Mukhtaly D., Akopyan A.V., Myltykbaeva Zh.K., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction. *Petroleum Chemistry*, **2018**, 5(58), 395-399. DOI: 10.1134/S0965544118050110
2. Parisa A., Seyed A.A., Mohammad Reza J.N. Gas condensate desulfurization by oxidation method in the presence of nanoclay and chitosan adsorbent: an experimental study. *International Transaction Journal of Engineering, Management, Applied Sciences and Technologies*, **2019**, 13, 1-13. DOI: 10.14456/ITJEMAST.2019.178
3. Sharipov A.X, Nigmatullin V.R., Nigmatullin I.R., Zakirov R.C. Chemistry and Technol. Fuels and Oils, **2006**, 6, 45-51. DOI: 10.7868/S0028242116050166 (in Russ.).
4. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Chemical Journal*, **2008**, LII(4), 32-40 (in Russ.).
5. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Mukhtaly D., Nysanova B., Anisimov A.V., Akopyan A.V. Peroxide Oxidative Desulfurization Of Diesel Fuel. *Chemical Technology*, **2017**, 4(18), 162-166. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969511> (in Russ.).
6. Krivtsov E.B., Golovko A.K. Kinetics of oxidation of sulfur compounds of diesel fraction of oil by ozone-oxygen mixture. *News of Tomsk Polytechnic University*, **2012**, 3(321), 157. <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-okisleni-sernistyh-soedineniy-dizelnoy-fraktsiii-nefti-ozonokislorodnoy-smesyu> (in Russ.).
7. Sharipov A.H., Nigmatullin V.R. Oxidative desulfurization of diesel fuel. *Chemical Thechnology*, **2005**, 6(45), 403-410. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9144603> (in Russ.).
8. Myltykbaeva Zh.K., Kairbekov Zh.K., Mukhtaly D., Nysanova B. Desulfurization of diesel fuel. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 2(54), 236-243 (in Kaz.).
9. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Mukhtaly D. desulfurization of diesel fuel by oxidation in the presence of hydrogen peroxide. *Bulletin of KARGU*, **2016**, 2(82), 67-71. <http://rmebrk.kz/journals/2817/68475.pdf> (in Kaz.).
10. Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarin 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.).

Ғылыми жарияланымдардың этикасы

Редакциялық алқа және "Қазақстанның химия журналы" ғылыми журналының (бұдан әрі – Журнал) бас редакторы "Жарияланымдар жөніндегі этика комитеті" (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), "Еуропалық ғылыми редакторлар қауымдас­тығы" (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және "Ғылыми жарияланымдар әдебі жөніндегі комитеттің" (<http://publicet.org/code/>) қабылданған халықаралық стандарттарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әділетсіз тәжірибені болдырмау мақсатында (плагиат, жалған ақпаратты ұсыну және т.б.) және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету, автордың алған ғылыми нәтижелерін жұртшылықпен тану мақсатында редакциялық кеңестің әрбір мүшесі, автор, рецензент, сондай-ақ баспа процесіне қатысатын мекемелер этикалық стандарттарды, нормалар мен ережелерді сақтауға және олардың бұзылуын болдырмау үшін барлық шараларды қабылдауға міндетті. Осы процеске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланым этикасы ережелерін сақтауы авторлардың зияткерлік меншік құқықтарын қамтамасыз етуге, басылым сапасын арттыруға және авторлық материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін заңсыз пайдалану мүмкіндігін болдырмауға ықпал етеді.

Редакцияға келіп түскен барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты шолудан өтеді. Журнал редакциясы мақаланың журнал профиліне, ресімдеу талаптарына сәйкестігін белгілейді және оны қолжазбаның ғылыми құндылығын айқындайтын және мақала тақырыбына неғұрлым жақын ғылыми мамандандырулары бар екі тәуелсіз рецензент – мамандарды тағайындайтын журналдың жауапты хатшысының бірінші қарауына жібереді. Мақалаларды рецензиялауды редакциялық кеңес және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдердің шақырылған рецензенттері жүзеге асырады. Мақалаға сараптама жүргізу үшін белгілі бір рецензентті таңдау туралы шешімді Бас редактор қабылдайды. Рецензиялау мерзімі 2-4 аптаны құрайды, бірақ рецензенттің өтініші бойынша ол ұзартылуы мүмкін.

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығын сақтауға кепілдік береді. Жариялау туралы шешімді журналдың редакциялық алқасы рецензиялаудан кейін қабылдайды. Қажет болған жағдайда қолжазба авторларға рецензенттер мен редакторлардың ескертулері бойынша пысықтауға жіберіледі, содан кейін ол қайта рецензияланады. Редакция этика ережелерін бұзған жағдайда мақаланы жариялаудан бас тартуға құқылы. Егер ақпаратты плагиат деп санауға жеткілікті негіз болса, жауапты редактор жариялауға жол бермеуі керек.

Авторлар редакцияға ұсынылған материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарын сақтауға, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзу фактілеріне жол бермеуге (ғылыми деректерді тұжырымдау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған тең авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т. б.) жауапты болады.

Мақаланы редакцияға жіберу авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе басқа тілдерге аударылған) басқа журналға(журналдарға) берме-

генін және бұл материал бұрын жарияланбағанын білдіреді. Әйтпесе, мақала авторларға авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы қабылдамау туралы ұсыныспен дереу қайтарылады. Басқа автор жұмысының 10 пайызынан астамын оның авторлығын және дереккөзге сілтемесіз сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған фрагменттер немесе мәлімдемелер автор мен бастапқы көзді міндетті түрде көрсете отырып жасалуы керек. Шамадан тыс көшіру, сондай-ақ кез-келген нысандағы плагиат, оның ішінде рәсімделмеген дәйексөздер, өзгерту немесе басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелеріне құқықтар иемдену этикалық емес және қолайсыз. Зерттеу барысына қандай да бір түрде әсер еткен барлық адамдардың үлесін мойындау қажет, атап айтқанда, мақалада зерттеу жүргізу кезінде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер ұсынылуы керек. Қосалқы авторлардың арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсету болмайды.

Егер жұмыста қате табылса, редакторға тез арада хабарлау керек және бірге түзету туралы шешім қабылдау керек.

Қолжазбаны жариялаудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсынымдарына сәйкес редакциялық алқа отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Редакциялық алқа мақаланы жариялауға жіберу туралы шешім қабылдағаннан кейін редакция бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау мерзімін көрсетеді. Рецензиялардың түпнұсқалары журналдың редакциясында 3 жыл бойы сақталады.

Этика научных публикаций

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, каждый член редакционного совета, автор, рецензент, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен.

Редакция и рецензент гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости рукопись направляется авторам на доработку по замечаниям рецензентов и редакторов, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

Авторы гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой журнал(ы)

и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с рекомендацией отклонить статью за нарушение авторских прав. Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии в соответствии с рекомендациями рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Ethics of scientific publications

The editorial board and editor-in-chief of the scientific journal “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter - the Journal) adhere to the accepted international standards of “the Committee on Publication Ethics” (COPE) (<http://publicationethics.org/about>), “European Association of Science Editors – EASE” (<http://www.ease.org.uk>) and “Committee on the Ethics of Scientific Publications” (<http://publicet.org/code/>).

Public recognition of the scientific results obtained by the author, each member of the editorial board, author, reviewer, as well as institutions involved in the publishing process is obliged to comply with ethical standards, norms, and rules and take all measures to prevent violations thereof. This is needed to avoid unfair practice in publishing activities (plagiarism, presentation of false information, etc.) and to ensure the high quality of scientific publications. Compliance with the rules of ethics of scientific publications by all participants in this process contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication, and excluding the possibility of illegal use of copyright materials in the interests of individuals.

All scientific articles submitted to the editorial office are subject to mandatory double-blind review. The editorial board of the Journal establishes the correspondence of the article to the profile of the Journal, the requirements for registration and sends it for the first consideration to the executive secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers - specialists who have scientific specializations closest to the topic of the article. Reviewing of articles is carried out by members of the editorial board and editorial board, as well as invited reviewers from other countries. The decision on choosing a reviewer for the examination of the article is made by the editor-in-chief. The review period is 2-4 weeks, but it can be extended at the request of the reviewer.

The editorial board and the reviewer guarantee the confidentiality of unpublished materials sent for consideration. The decision on publication is made by the editorial board of the Journal after reviewing. The manuscript is sent to the authors for revision based on the comments of reviewers and editors if necessary. After which, it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject the publication of an article in case of a violation of the rules of ethics. The executive editor should not allow information to be published if there are sufficient grounds to believe that it is plagiarism.

The authors guarantee that the submitted materials to the editorial office are new, previously unpublished, and original. Authors are responsible for the reliability and significance of scientific results, as well as adherence to the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of scientific data, falsification leading to distortion of research data, plagiarism, and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the Editorial Board means that the authors did not transmit the article (in original or translation into other languages or from other languages) to another journal (s), and this material has not been previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with a recommendation to reject the article for copyright infringement. Verbatim copying of more than 10 percent of another author's work is not allowed without indicating his authorship and links to the source. Borrowed fragments or statements must be made with the obligatory indication of

the author and the source. Excessive borrowing as well as plagiarism in any form, including unofficial quotations, paraphrasing, or appropriation of rights to the results of other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research in particular the article, should contain references to works that were of importance in the conduct of the research. Among the co-authors, it is inadmissible to indicate persons who did not participate in the study.

If an error is found in work, it is necessary to notify the editor and together make a decision on the correction.

The decision to refuse publication of the manuscript is made at a meeting of the editorial board by the recommendations of the reviewers. An article not recommended for publication by the decision of the editorial board is not accepted for reconsideration. The refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the editorial board of the Journal decides on the admission of the article for publication, the editorial board informs the author about it and indicates the terms of publication. The originals of the reviews are kept in the editorial office for three years.

Технический секретарь: *К. Д. Мустафинов*

Верстка на компьютере: *Д. Н. Калкабекова*

Подписано в печать 27.12.2021.
Формат 70x100¹/₁₆. 7,4 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.