

Sintetik neft turşularının etilenqlikol naftil efirinin sintezi və onun tətbiq sahəsinin öyrənilməsi

Kimya və kimya texnologiyası

Babanlı N.N.

AMEA Y.H. Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

E-mail: babanlinermin@gmail.com

Sintetik neft turşularının mürəkkəb efirlərinin yüksək çıxımla alınması sahəsində aparılan işlərin elmi nəticələri verilir. Alınan efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və tərkibi İQ- spektroskopiyasının köməyi ilə öyrənilmişdir. Sintez edilmiş efirin dizel yanacağında antioksidant xassəsi yoxlanılmışdır.

Açar sözlər: sintetik neft turşuları, etilenqlikol, mürəkkəb efir, ion mayesi, dizel yanacağı, antioksidant.

Giriş

Neft kimyası və neft emalı üçün kimyəvi çevrilmələri sürətləndirən effektiv katalizatorların seçilməsi, geniş tətbiq sahələrinə malik kimyəvi maddələrin yerli və ucuz resurslar əsasında sintezi elmin maraqlı sahələrindən olub, hər zaman aktualdır. Neft və neft məhsullarından alınan təbii neft turşuları (TNT) və naften-parafin karbohidrogenlərinin müxtəlif katalitik sistemlər iştirakında oksidləşməsindən alınan sintetik neft turşuları (SNT) sənayenin müxtəlif sahələrində istifadəsi ucuz xammal mənbəyi hesab olunduğundan onların törəmələrinin- mürəkkəb efirlərin alınması da məqsədəuyğundur.

Belə ki, SNT-nin mürəkkəb efirləri həlledici, polimer materiallarına plastifikator, dizel yanacağının istismar xassələrini yaxşılaşdıran antioksidant olub, sintezi əlverişli üsulla tələb olunan lazımlı maddələr sırasına daxildir [1, 2]. Müasir dövrdə dizel yanacağına istər kimya sahəsində, istərsə də nəqliyyat yanacağı kimi tətbiqi gündən-günə artmaqdadır və onun neftin tərkibindən ekoloji cəhətdən təmiz üsulla ayrılması hər zaman aktual problem olaraq qalmaqdadır. Bunun üçün oksigen tərkibli müxtəlif sistemlərin sintezi daha əlverişlidir.

Neft turşuları əsasında bir- və çoxatomlu spirtlərin mürəkkəb efirlərinin müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə alınması istiqamətində geniş elmi-tədqiqat işlərinin aparılmasına baxmayaraq onların sintezi və tətbiqi istiqamətində elmi-tədqiqat işləri hələ ki, davam etdirilir [3, 4].

Neft turşularının mürəkkəb efirlərinə olan tələbatı nəzərə alaraq tədqiqatçılar sənayeye çıxış məqsədilə laboratoriya şəraitində manqan dibrombenzoatın iştirakı ilə Azərbaycan neftləri qarışığından ayrılan dizel fraksiyasını oksidləşdirməklə alınan SNT əsasında nano-TiO₂ (PC-500)-nin iştirakı ilə SNT-nin dietilenqlikol (DEQ) diefirini sintez etmişlər. Laboratoriya şəraitində diefirin sintezinin optimal şəraiti tapıldıqdan sonra reqressiv tənlik şəklində prosesin riyazi modeli işlənib hazırlanmış, prosesin göstəricilərinə təsir edən əsas faktorların miqdarı nisbətləri müəyyən edilmiş, məqsədli məhsulun miqdarını tapmağa imkan verən dəyişən giriş kəmiyyətinin qiymətlərini müəyyən etməklə prosesin optimallaşdırılması həll edilmişdir. Nəticədə, SNT-nin DEQ diefirinin laboratoriya şəraitində sintezi zamanı katalizatorların miqdarı, komponentlərin molyar nisbəti, aparılma müddəti və çıxımın kompüter proqramları ilə hesablanması aparılmış və həmin göstəricilərlə adekvat olduğu təsdiqlənmişdir [5].

Təqdim olunmuş iş polimer materiallarına plastifikator və dizel yanacağına antioksidant kimi tətbiq olunan SNT-nin mürəkkəb efirlərinin çeşidlərinin artırılması məqsədi ilə Balaxanı yüngül neftinin 50°C-li dizel fraksiyasının katalitik oksidləşməsindən alınan SNT əsasında 1,4-butandiolun diefirinin sintezinə və tətbiq sahələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. SNT-nin 1,4-butandiol diefirinin alınmasının optimal şəraiti seçilmiş və çıxımın 90% təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir. Laboratoriya şəraitində sintez olunmuş diefirin polivinilxloridə qarışma həddi və dizel yanacağına antioksidant xassələri öyrənilmişdir [6].

Plastifikatorlara olan tələbatı nəzərə alaraq tədqiqatçılar heterogen katalizatorların iştirakı ilə dietilenqlikolun SNT və valerian turşuları əsasında qarışıq diefirlərini sintez etmiş, xassələrini və polivinilxloridə qarışma həddini öyrənmişlər [7].

Müəlliflər neft turşuları əsasında sintez edilmiş etilen- və dietilenqlikol efirlərinin heterogen katalizator olan - təbii neft turşusunun (sirkonium (IV), sirkonil (II)) duzlarının katalitik iştirakı ilə alınmasını həyata keçirmişlər [8].

Heterogen tipli nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilolpropanın neft- və α-naftil sirkə turşuları əsasında mürəkkəb efirləri yüksək çıxımla sintez edilmişdir. Efirlərin göstəriciləri analitik və spektral üsullarla öyrənilmişdir. Sintez olunmuş efirlərin polivinilxlorid materialları üçün plastifikator maddəsi kimi tətbiq olunma imkanları müəyyən olunmuşdur [9].

Toplanmış ədəbiyyat materiallarından görünür ki, polimer materiallarına plastifikator və dizel yanacağına antioksidant kimi tətbiq oluna bilən mürəkkəb efirlərin sintezi aktualdır.

Məsələnin qoyuluşu

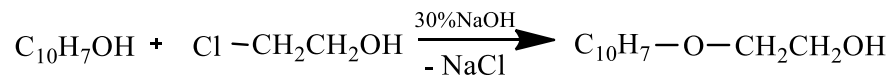
Aktuallığı nəzərə alaraq məqalədə məsələnin qoyuluşu dizel yanacağının (D/Y) termo-oksidləşmə stabilliyi yaxşılaşdıran antioksidantların çeşidlərinin artırılması məqsədilə sintezi laboratriya şəraitində mümkün olan [10] SNT əsasında yeni antioksidantın səmərəli katalizatorun iştirakı ilə alınmasından ibarətdir.

SNT-nin etilenqlikol α-naftil efirinin sintezi üçün istifadə olunan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl. Xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

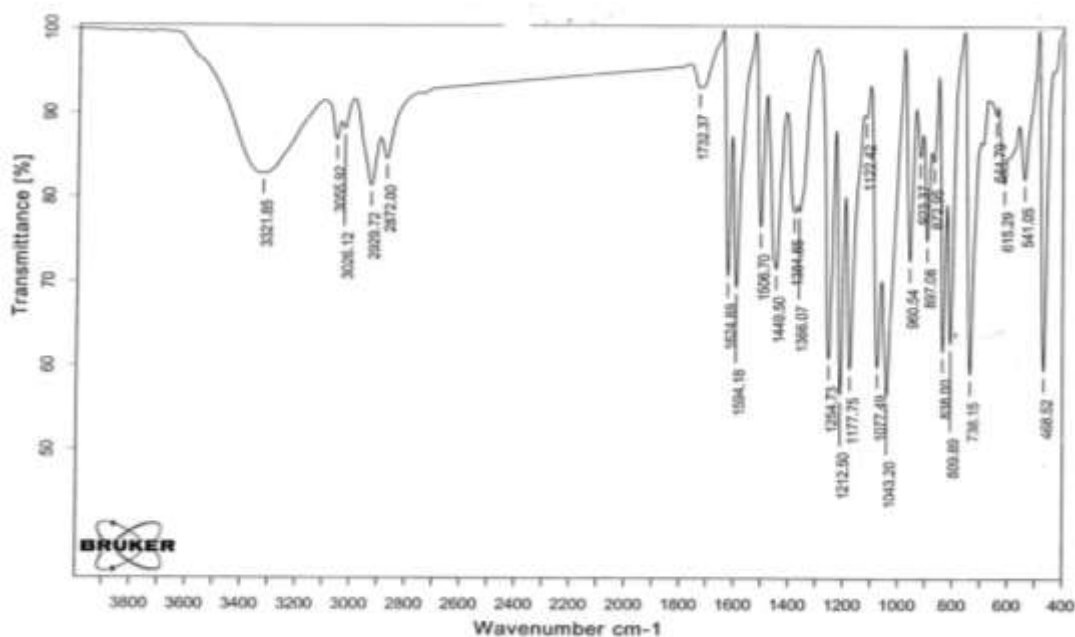
Xammal	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq 20°C, kq/m ³	Şüasındırma əmsalı, n _D ²⁰	Turşu ədədi, mq KOH\q
SNT	80-155	987,2	1,4670	200
α -naftol	279-283	1224,0	1,6200	38
etilenxlorhidrin	129-130	1202,0	1,4415	17,2

Naftollar turş xassəyə malik olub, benzoy turşusu və onun törəmələrinə bənzədiyi üçün α- və β- naftolları da naftokربول turşuları adlandırmaq olar. Lakin, α- və β- naftollar birbaşa efirləşmə reaksiyalarına daxil ola bilməz. Naftolları spirtlərə aid xüsusiyyətlərə gətirmək üçün yanzəncirli hidroksil tərkibli efirlər sintez etmək lazımdır. Bunu nəzərə alaraq α-naftol, qələvi məhlulu və etilenxlorhidrin əsasında aşağıdakı reaksiya aparılmış və α-naftoksietanol efiri sintez edilmişdir.



Sintez edilmiş α-naftolun monoetilenqlikol efiri (α-naftoksietanol) bərk kristal maddədir. Onun struktur-qrup tərkibi İQ- spektroskopiyasının köməyiylə təsdiq edilmişdir.

α-naftolun monoetilenqlikol efirinin spektri Almaniyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometrində çəkilmiş və aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuşdur (şəklə bax):



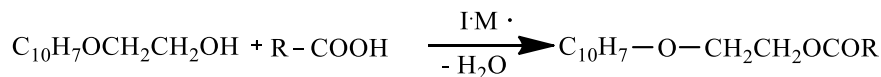
Şəkil 1. α -naftolun monoetilenqlikol efirinin İQ-spektri:

738, 809, 838 sm^{-1}	- əvəz olunmuş aromatik karbohidrogen;
872, 897, 923, 960 sm^{-1}	- -HC=C- qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi;
1043, 1077 sm^{-1}	- -COH (spirtin) qrupunun C-O əlaqəsi;
1177, 1212, 1254 sm^{-1}	- C-O-C əlaqəsi;
1366, 1384, 1449, 2872, 2929 sm^{-1}	- CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsi;
1506 sm^{-1}	- benzol həlqəsi (naftalin həlqəsi);
1694, 1624 sm^{-1}	- -HC=C- qrupunun C=C əlaqəsi;
1732 sm^{-1}	- mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
3026, 3055 sm^{-1}	- -CH=C- qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsi.

Spektral analiz nəticəsində alınan udulma zolaqları sintez olunmuş efirin tərkibinin doğruluğuna təminat verir.

Həll üsulları

N-metilpirralidon hidrosulfat (ion mayesi) katalizatorunun iştirakı ilə α -naftolun monoetilenqlikol efiri və SNT əsasında qeyri-simmetrik diefirin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



burada R – SNT-nin radikalıdır.

Tədqiqatçılar tərəfindən aparılan işlərə istinad edərək [9,11] SNT-nin etilenqlikol α -naftil efirinin sintezi 110°C-də katalizatorun turşuya nəzərən 2.0 kütlə% miqdarında götürülməklə aşağıdakı şəraitdə aparılmışdır:

- suayırıcı, əks soyuducu, qızdırıcı, qarışdırıcı və termometrlə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına 28,0 qram sintetik neft turşusu, 22,6 qram α -naftolun monoetilenqlikol efiri, 0,56 qram N-metilpirralidondihidrosulfat katalizatoru (turşuya görə 2% kütlə) və 100 ml toluol yerləşdirilir. Reaksiya 5-6 saat müddətində 110°C temperaturda aparılmışdır. Bu zaman müddətində 2,0 qrama yaxın reaksiya suyu ayrılmışdır. Xam efir emal olunduqdan sonra həlledici distillə edilir, vakkum altında qovulur və fiziki- kimyəvi göstəriciləri-qaynama temperaturu =170-265°C/ /5,32·10⁻⁴ MPa, n_D^{20} =1,4790, ρ_4^{20} =965,5 kq/m³, turşu ədədi=0,70 mqKOH/q təyin edilir. Efirin çıxımı 80% (nəzəriyyəyə görə) təşkil edir.

SNT-nin etilenqlikol α -naftil efirinin İQ-spektri çəkilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 1734 cm^{-1} tezlikli xətlər mürəkkəb efirin karbonil qrupunun varlığını əks etdirir.

Sintez olunmuş SNT-nin etilenqlikol α -naftil efirindən sınaq nümunəsi hazırlanmış və onun dizel yanacağına antioksidant və antidepressant xassələri yoxlanılmışdır.

Dizel yanacaqlarının termooksidləşmə stabilliyinin yaxşılaşdırılması məqsədilə hazırlanmış nümunə 120°C-də 4 saat müddətində LCAPT aparatında sınaqdan keçirilmiş və məlum olmuşdur ki, sintez olunmuş efiri 0,004% qatılıqda 100ml hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə etdikdə çöküntünün miqdarı 2,4 mq-dan 0-a qədər enmişdir. Efirin sıxlığı bu zaman 20°C-də 846,6 kg/m^3 təşkil etmişdir.

Nəticə

1. İlk dəfə olaraq, ion mayesi (N-metilpirralidon hidrosulfat) katalizatorunun iştirakı ilə SNT-nin etilenqlikol α -naftil efiri sintez edilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və quruluşu müasir spektral üsulla təsdiqlənmişdir.

2. Sintez edilmiş efirin 0,004% qatılıqda 100ml hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə edilməsi ilə çöküntünün miqdarı 2,4 mq-dan 0,00-a qədər azalmışdır. Bu efirdən dizel yanacağının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran səmərəli antioksidant kimi istifadə etmək olar.

Ədəbiyyat

1. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. и др. Области применения нефтяных кислот, их солей и эфиров // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ. // Сб. трудов ИХХП НАНА. – Баку: Элм, 2010. – С.92-10.

2. Məhərrəmov Ş.N. Mürəkkəb efirlərin alınması. // Dissert. işi. – Bakı, 2017. – 159 səh.

3. Sədiyeva N.F. TiO_2 -nin katalitik iştirakı ilə 1,3-butandiol əsasında təbii və sintetik neft turşularının mürəkkəb monoefirlərinin alınması və onların tədqiqi. / Azərbaycan MEA Aspirantlarının elmi konfransının materialları. I hissə. – Bakı: Elm, 2006. – Səh.143-148.

4. Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Aliyeva R.B. et al. The new esterification catalysis and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their. // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 396 (1-2). – Pp.20-33.

5. Джафаров Р.П., Насибова Г.Г., Зейналов Э.Б., Эфендиева Л.М., Искендерова С.А., Садиева Н.Ф., Асадова Ш.Н.: Исследование процесса получения диэтиленгликолевого диэфира синтетических нефтяных кислот на математической модели. // Мир нефтепродуктов. – 2018, №4. – С.29-34.

6. Асадова Ш.Н., Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Черепнова Ю.П.. Синтез 1,4-бутандиоловых диэфиров нефтяных кислот в присутствии нано- TiO_2 (PC-105) и области их применения. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018, №2. – С.37-40.

7. Sədiyeva N.F., Əfəndiyeva L.M., İsgəndərova S.A., Babanlı N.N., Ağayev B.K., Əsədova Ş.N., Musayeva A.P. ZnO katalizatorunun iştirakı ilə dietilenqlikolun qarışıq efirlərinin sintezi. / Тезисы докладов, Межд. Науч.-практич. конф., посвящ. 110-летию акад. В.С.Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», 9-10 октября. – 2018. – С.34.

8. İsgəndərova S.A., Əzizov A.H., Nuriyev L.H. və b. Sirkonium duzlarının iştirakı ilə etilenqlikolun, dietilenqlikolun və təbii neft turşularının mürəkkəb efirlərinin alınması və onların tətbiq sahələrinin öyrənilməsi // Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş “Zərif üzvi sintez və kataliz” III Beynəlxalq elmi konfransının materialları. – Bakı, 2005. – Səh.305-307.

9. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K., Zeynalov E.B., Quliyeva E.M. Nano- TiO_2 (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilolpropanın neft və α -naftil sirkə turşuları əsasında monoefirlərin sintezi və tədqiqi. / Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı. – 2014. – Səh.46.

10. Babanlı N.N. Naften karbohidrogenlərinin maye fazada Mn-, Cr-, Ni-, Co- asetilasetonatlara iştirakı ilə katalitik oksidləşməsindən sintetik oksi- və neft turşularının alınması. // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri. – Bakı, 2019. – Səh.35-41.

11. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Salmanova Ç.Q. 1,4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun benzonafteonat və sintetik neft turşusunun etilenqlikolnaftil efirlərinin sintezi və tədqiqi. // Azərbaycan Neft Təşərrüfatı jurnalı. – 2019. – Səh.41-44.

Резюме

Бабанлы Н.Н.

Синтез этиленгликолевого нафтилового эфира синтетических нефтяных кислот и изучение областей его применения

Приводятся научные результаты в области получения сложных эфиров синтетических нефтяных кислот с высоким выходом. Определены физико-химические показатели полученных эфиров и с помощью ИК- спектроскопии изучен их состав. Синтезированный эфир испытан в качестве антиоксиданта дизельного топлива.

Ключевые слова: синтетические нефтяные кислоты, этиленгликоль, сложный эфир, ионные жидкости, дизельное топливо, антиоксидант.

Summary

Babanli N.N.

Synthesis of ethylene-glycol naphthyl ether of synthetic petroleum acids and study of its applications

Scientific results in the production of esters of synthetic petroleum acids in high yield are presented. The physico-chemical parameters of the obtained esters were determined and their composition was studied by using IR spectroscopy. The synthesized ester is tested as an antioxidant of diesel fuel.

Key words: synthetic petroleum acids, ethylene-glycol, ester, ionic liquids, diesel fuel, antioxidant.