

## BAKİ NEFTLƏRİNİN NAFTEN KARBOHİDROGENLƏRİNİN MAYE FAZADA KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏSİ İLƏ SİNTETİK NAFTEN TURŞULARININ ALINMASI

V.M.Abbasov, L.M.Əfəndiyeva, E.B.Zeynalov, Z.Z.Ağamalıyev,  
L.H.Nuriyev, A.Z.Əliyeva, T.Ə.Ağdamski

AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-kimya Prosesləri İnstitutu

*Məqalədə təbii neft turşularının susuzlaşdırılmış duzları iştirakında oksidləşmə prosesi nəticəsində yüksək çıxımla sintetik naften turşularının alınması sahəsində aparılan işlərin elmi nəticələri verilir və alınan nəticələr başqa katalitik sistemlərin iştirakı ilə aparılan proseslərin nəticələri ilə müqayisə olunur.*

Neft və kimya sənayesinin inkişafında güclü xammal bazasının olması əsas şərtlərdən biridir. Kimya sənayesinin əsas xammal mənbəyi isə neft və onun emal məhsullarıdır. Bu məhsullar sırasında neftin müxtəlif fraksiyalarından ayrılan oksigen tərkibli birləşmələr əhəmiyyətli yer tutur. Belə tip birləşmələrdən geniş tətbiq sahələrinə malik olanı neft turşularıdır. Bu turşular və onların törəmələri sənayenin bir çox sahələrində kimya məhsullarının, o cümlədən korroziya inhibitorlarının, sikkativlərin, homogen katalizatorların, yuyucu səthi aktiv maddələrin, plastifikatorların və s. alınmasında, o cümlədən reaktiv yanacaqlarına əlavələr kimi tətbiq edilir [1].

Naften turşularının xalq təsərrüfatı üçün qiymətli məhsul olmasına baxmayaraq, onların tərkibinin sabit olmaması və tərkibində ballast kimi fenolların olması onların istifadəsini çətinləşdirir [2]. Buna görə də sintetik naften turşularının alınması sahəsində B.Q.Zeynalovun rəhbərliyi altında geniş tədqiqat işləri aparılmışdır [1,3].

Bakı neftlərinin orta fraksiyalarının naften konsentratını katalitik oksidləşdirməklə sintetik naften turşusunun (SNT) alınması reaksiyası tədqiq edilmiş, SNT-nin alınma texnologiyası işlənib hazırlanmışdır [4]. 250-350°C-də qaynayan naften karbohidrogenləri qarışığından istifadə edilərək müəyyən edilmişdir ki, 30-35% manqan naftenat və 65-70% kalium naftenatdan ibarət qarışıq xammala nəzərən 1.5-2% götürüldükdə, 0.06 m<sup>3</sup>/kq-saat sürətlə hava verməklə, 4.5 saat müddətində, 135-140°C temperaturda reaksiyanı apardıqda 16.0% çıxım ilə SNT alınır. Bu prosesdə çoxlu miqdarda

oksiturşuların və suda həll olan turşuların alınması prosesin əsas nöqsanı olub, onun sənaye tətbiqinə imkan verməmişdir.

Katalitik krekinqin fleqmasının hidrogenləşməsindən alınan etil-metil dekalinlərin və Balaxanı neftinin 200-420°C-də ayrılan fraksiyalarından alınan naften karbohidrogenləri qarışığının maye fazada katalitik oksidləşməsi yolu ilə 20% çıxımla naften turşusu alınmışdır [5].

[6] işində senoman neftlərinin 200-300°C-dəki fraksiyasından ayrılan naften karbohidrogenlərinin manqan və kalium duzları iştirakında katalitik oksidləşməsi zamanı əldə olunan nəticələr göstərilmişdir.

Balaxanı neftindən alınan, 220-340°C temperatur intervalında qaynayan naften-parafin konsentratının, katalizator kimi C<sub>60/70</sub> fulleren (0.01%) və neft turşularının Mn duzlarının (0.4%) qarışığını götürməklə, 130-140°C temperaturda 6 saat müddətində oksidləşdirilməsi ilə 19% çıxımla sintetik naften turşularının (SNT) alınması [7] işində göstərilmişdir.

Bütün bu qeyd olunanlar onu göstərir ki, yüksək çıxımla SNT-nin alınması hələ də ciddi elmi problem olaraq qalmaqdadır. Bu problemin həll edilməsi üçün daha yüksək aktivliyə malik yeni katalitik sistemlərin işlənib hazırlanması və istifadəsi vacibdir. Bu məqsədlə biz təbii neft turşuları əsasında molekulunda su saxlamayan Co və Cr duzları sintez etmişik.

Oksidləşmə üçün bakı neftlərindən alınan dizel distillatı aromatiksizləşdirilmiş və parafinsizləşdirilmişdir. Aromatiksizləşdirmə sulfolaşma metodu ilə (oleumla) aparılmışdır [8]. Parafinsizləşdirmə Neft

Kimya Prosesləri İnstitutunda yaradılmış üsulla (karbamidin izopropil spirtində məhlulu) aparılmışdır [9].

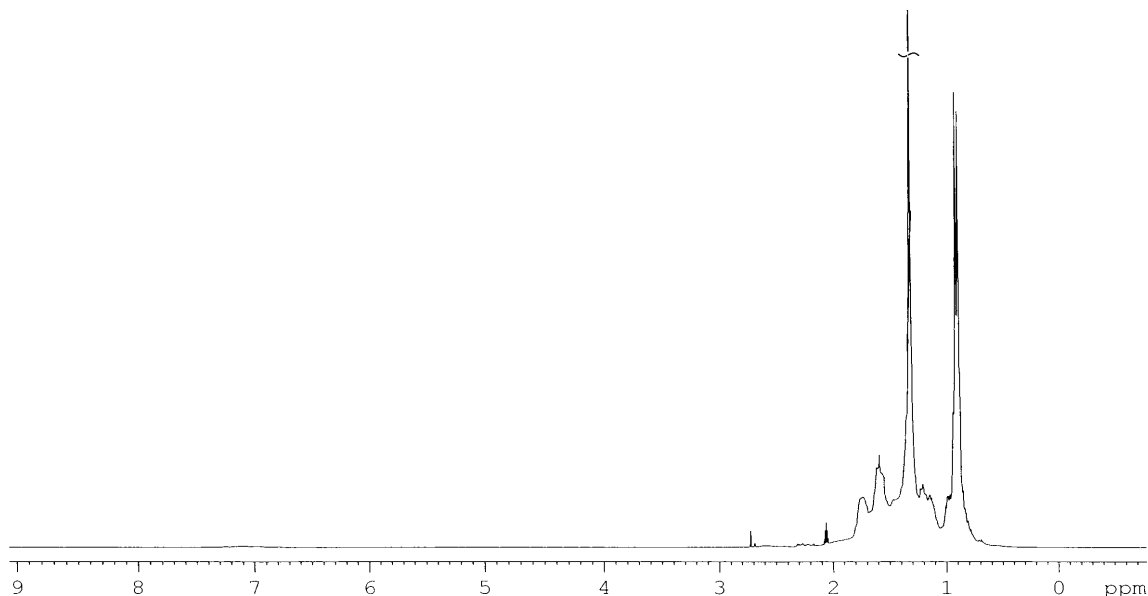
Bakı neftlərindən alınan dizel distillatı aromatisizləşdirildikdən və parafinsizləşdirildikdən sonra alınan naften konsentrasi susuzlaşdırılmış Cr və Co naftenatlar iştirakında oksidləşdirilmişdir.

Oksidləşmə üçün istifadə olunan naften konsentrasi fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakı kimidir:

- Orta molekul kütləsi, M 234.7

- Sıxlıq 20°C-də,  $\rho_4^{20}$ , q/sm<sup>3</sup> 0.8330  
 - Şüasındırma əmsalı,  $n_d^{20}$  1.4620  
 - Donma temperaturu, °C -52  
 - Qaynama temperaturu, °C 220-350

Oksidləşmədə istifadə olunan naften konsentrasi <sup>1</sup>H NMR spektri şəkil 1-də və ondan alınan nəticələr cədvəl 1-də təqdim olunmuşdur. <sup>1</sup>H NMR spektri "BRUKER" (AFR) firmasının istehsalı olan 300 MHz tezlikli spektrometrdə çəkilmişdir. Həllədiçi kimi deuterium asetonadan istifadə olunmuşdur.



Şəkil 1. Naften konsentrasi <sup>1</sup>H NMR spektri

Şəkil 1-dən görünür ki, 1.5-1.9 CH<sub>3</sub> (dublet) qruplarının, 1.25 m.h. -CH<sub>2</sub> m.h.(sinqlet) naften həlqələrinin, 0.9 m.h. - qruplarının udma zolaqları müşahidə olunur.

Cədvəl 1. <sup>1</sup>H NMR spektri əsasında hesablanmış struktur parametrləri

Nümunənin şifrəsi	Hidrogenin struktur qruplar üzrə nisbi paylanması, %				
	H <sub>ar</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>n</sub>	H <sub>p</sub>	H <sub>γ</sub>
L-3	izi	izi	23.4	41.4	35.2

L-3 – aromatisizləşmə və parafinsizləşmədən sonra alınan naften konsentrasi

Cədvəldə hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə nisbi paylanması verilmişdir. Göründüyü kimi, hidrogenin çox hissəsi naften (H<sub>n</sub>) və yan zəncirlərdəki alkil qruplarının (H<sub>α</sub>) payına düşür (62.3%).

Oksidləşmə prosesi barbotaj tipli reaktorda, 130-140°C temperaturda, hava

məsrəfi 300 l/saat olmaqla, 5 saat müddətində, katalizatorun xammala görə miqdarı 0.2% olmaqla aparılmışdır. Katalizator kimi Cr-naftenat, Co-naftenat və onların 3:1 nisbətində qarışığı götürülmüşdür. Bu katalizatorların iştirakında oksidləşmə prosesini apardıqda aşağıdakı nəticələr alınmışdır (cədvəl 2).

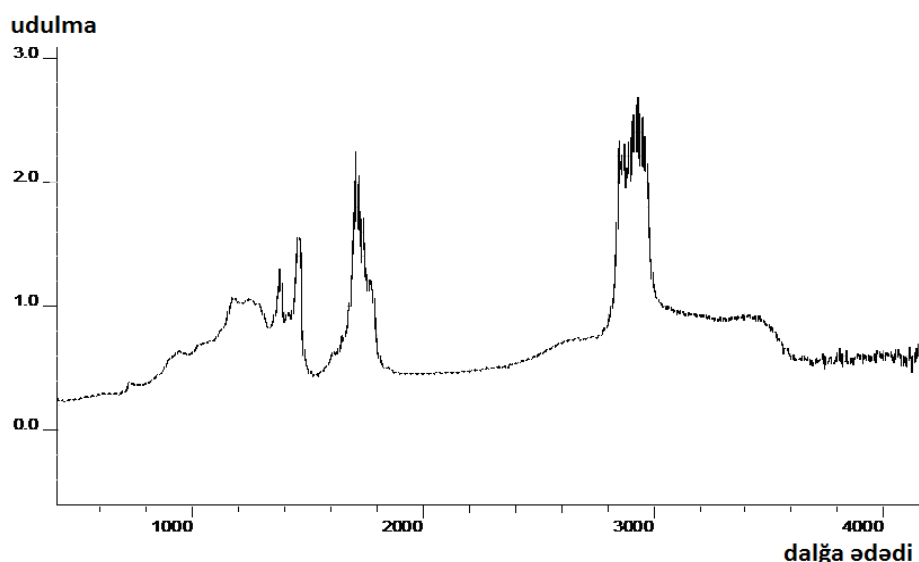
**Cədvəl 2.** Cr- və Co-naftenatların katalitik iştirakı ilə aparılan oksidləşmə proseslərinin nəticələri (katalizatorun miqdarı 0.2 % kütlə, reaksiya müddəti 5 saat)

Katalizatorun adı	Oksidatın turşu ədədi, mqKOH/q	SNT		ONT		Suda həll olan maddələrin çıxımı,%
		Çıxım,%	T.ə.mqKOH/q	Çıxım,%	T.ə.mqKOH/q	
Cr-naftenat	45	18.2	132	6.5	108	3
Co-naftenat	38.4	16.5	128	7.5	112	2.7
Cr-naf:Co-naf 3:1	54.6	20.8	151	9.6	110	2.2

SNT–sintetik naften turşusu, ONT–oksinaften turşusu, oksidat- oksidləşmədən sonra alınan aralıq məhsul

Göründüyü kimi, katalizator kimi duzlar qarışığı götürüldükdə daha yüksək çıxımla və turşu ədədinin qiyməti daha böyük

olan SNT alınır. Cr-naftenat və Co-naftenat qarışığı iştirakında oksidləşmə apardıqda alınan SNT-nin İQ spektrləri şəkil 2-də təqdim olunmuşdur



**Şəkil 2.** SNT-nin İQ spektri

Şəkil 2-dən görünür ki, İQ spektroskopiyaya metodu ilə sintez edilən SNT-nin tədqiqi nəticəsində alınmışdır:  $\text{CH}_2$ -  $1464 \text{ cm}^{-1}$  (deformasiya rəqsləri),  $2850 \text{ cm}^{-1}$  və  $2933 \text{ cm}^{-1}$  (valent rəqsləri) və  $\text{CH}_3$ -  $1377 \text{ cm}^{-1}$  (deformasiya rəqsləri),  $2962 \text{ cm}^{-1}$  və  $2871 \text{ cm}^{-1}$  (valent rəqsləri) udma zolaqlarının olması sübut edilir.  $1722 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1703 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1709 \text{ cm}^{-1}$ -də (C=O, valent rəqsləri),  $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ -də (OH, valent rəqsləri, sərbəst hesab edilmir) və  $2400\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ -də (-COOH) qeydə alınan

udma zolaqları turşuya aiddir. Turşudan əlavə mürəkkəb efirə aid  $1738 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1240 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C) və spirtə aid  $1180 \text{ cm}^{-1}$  (OH) müşahidə edilir. Beləliklə, bu maddədə -COOH qrupuna aid udma zolaqları ən çox alınır.

Katalizator kimi duzlar qarışığı götürüldükdə naften konsentratının oksidləşməsi 7 saat müddətində aparılmışdır və hər 1 saatdan bir nümunə götürülərək onun çıxımı və turşu ədədi hesablanmışdır (cədvəl 3).

**Cədvəl 3.** Naften konsentratının duzlar qarışığı iştirakında oksidləşməsinin zamandan asılılığı (katalizatorun xammala görə miqdarı 0.2%)

Reaksiya müddəti, saat	Oksidatın turşu ədədi, mqKOH/q	Turşunun çıxımı, %		Turşunun turşu ədədi, mqKOH/q		Suda həll olan turşular	
		ONT	SNT	ONT	SNT	Çıxım,%	T.ə,mq KOH/q
1	16	1.3	2.6	100	110	0.2	247
2	19	2.5	4.3	105	115	0.36	256
3	37.1	6.4	6.1	106	120	1.2	258
4	43.4	8.5	12.5	109	128	1.8	265
5	54.6	9.6	20.8	110	151	2.3	285
6	66.1	12.1	20.9	113	130	2.3	290
7	67.5	14.6	22.5	115	138	2.4	317

Cədvəldən göründüyü kimi, oksidləşmə prosesi 5saat müddətində aparıldıqda daha məqsədəuyğun nəticələr əldə olunur. Belə ki, oksidləşmə prosesi 5 saatdan artıq aparıldıqda alınan SNT-nin müəyyən hissəsi oksiturşuya çevrilir və oksiturşunun çıxımı daha çox olur. Qeyd etmək lazımdır ki, proses 5 saat davam

etdikdə alınan SNT sabit turşu ədədinə və molekül kütləsinə malik olur ki, bu da SNT-nin alınması prosesi üçün əsas meyarlardan biridir. Buna görə də oksidləşmə prosesinin aparılmasında reaksiya müddəti 5 saat qəbul edilmişdir. Cədvəl 4-də əvvəlki üsullarla müqayisəli nəticələr verilmişdir.

**Cədvəl 4.** Sintetik naften turşularının alınması sahəsində alınan nəticələrin müqayisəsi

Ədəbiyyat istinadı	Katalizatorun adı	Katalizatorun miqdarı, kütlə %-i	SNT-nin çıxımı, %	ONT-nin çıxımı, %
[4]	30-35% Mn-naf və 65-70% K-naf	1.5-2	16	4.3
[5]	Cr-naf:Co-naf 1:1	0.1	20 (SNT+ONT)	
[7]	C <sub>60/70</sub> fulleren və neft turşularının Mn duzları	0.01 və0.4} 0.41	19	1.1
Yeni üsul	Cr-naftenat	0.2	19.5	6.5
	Co-naftenat	0.2	16.5	7.5
	Cr-naf:Co-naf 3:1	0.2	20.8	9.6

Beləliklə, apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, Bakı neftərinin 220-350°C-də ayrılan fraksiyalarından alınan naften konsentratını 130-140°C-də, maye fazada katalitik oksidləşdirdikdə kimya

sənayesində vacib xammal olan SNT-nin yüksək çıxımla sintezi(20.8 %) üçün Cr-naftenat və Co-naftenat qarışığını(3:1) götürmək daha məqsədəuyğundur və bu sahədə tədqiqatlar davam etdirilir.

## NƏTİCƏ

1. Təbii neft turşularının Cr və Co duzlarını susuzlaşdırdıqda onların oksidləşmə katalizatoru kimi aktivliyi artır.
2. Cr-naftenat:Co-naftenat 3:1 nisbətində götürüldükdə katalitik aktivlik xeyli artır və SNT-nin çıxımı 20.8%-ə çatır.
3. Bakı neftlərinin qarışığından alınan naften konsentrasiyası əsasında yüksək keyfiyyətli SNT almaq mümkündür və bunun üçün optimal şərait belədir: katalizatorun miqdarı 0.2% (kütlə), temperatur 130-140°C, reaksiya müddəti 5 saat, hava məsrəfi 300 l/saat

## ƏDƏBİYYAT

1. Зейналов Б.К. Синтетические нафтенновые кислоты. Баку. Элм.1996. 254 с.
2. Ахметов С.А., Ишимяров М.Х., Веревкин А.П. и др. // Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. Москва. Химия. 2005. 736 с.
3. Зейналов Б.К. Окисление парафинистого дистиллята и пути практического использования продуктов окисления. Баку. Азернешр. 1964. 256 с.
4. Ахундов А.А., Зейналов Б.К., Мамедов Н.И. и др. //Азербайджанское нефтяное хозяйство.1972. №8. С.33.
5. Алиева Л.И., Аббасов В.М., Велиева Ф.М. и др.// Нефтехимия. 2005 Т.45. №3. С.1-6.
6. Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р., Минхайров М.Ф.и др. //Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С.49-52.
7. Алиева А.З. Дисс... к.х.н. Баку. ИНХП НАНА. 2008. 158с.
8. Иоффе И.С. Сульфирование органических соединений. Издательство ВММА. 1994. с 332.
9. Абдуллаев Е.Ш. Научные основы и технология процесса депарафинизации нефтепродуктов раствором карбамида в изопропиловом спирте. Баку. ИПО "Азербайджанская Энциклопедия". 2000. 236с.

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БАКИНСКИХ НЕФТЕЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

*В.М.Аббасов, Л.М.Эфендиева, Э.В.Зейналов, З.З.Агамалиев,  
Л.Г.Нуриев, А.З.Алиева, Т.А.Агдамский*

*Изучен процесс получения синтетических нафтенновых кислот (СНК) окислением нафтенового концентрата, выделенного из бакинских нефтей, в присутствии обезвоженных нафтенатов Cr и Co. На основе научно-исследовательских работ даны сравнительные данные исследуемой каталитической системы с ранее известными и было доказано, что с использованием Cr:Co-нафтенатов, в соотношении 3:1(0.2% к сырью), при температуре 130-140°C, каталитическая активность данной системы и выход СНК увеличивается (20.8%).*

**SYNTHESIS OF SYNTHETIC NAPHTHENIC ACIDS BY CATALYTIC OXIDATION OF NAPHTEN HYDROCARBONS OF BAKU OILS IN A LIQUID PHASE**

*V.M.Abbasov, L.M.Afandiyeva, E.B.Zeynalov, Z.Z.Agamaliyev,  
L.H.Nuriyev, A.Z.Aliyeva, T.A.Agdamski*

*The process of obtaining the synthetic naphthenic acids (SNA) by means of oxidation of naphthenic concentrates separated from Baku oils with the application of various catalytic systems consisting of naphthenats of Cr and Co is analysed in this article. Results obtained were compared to different scientific achievements. It has been proved that the use of naphthenat Cr:naphthenat Co 3:1 0.2% to raw material at the temperature 130-140°C activity of the catalyst and SNA yield rise 20.8%.*