

UOT 665.753.4:547.7.033.23

SİNTETİK NEFT TURŞULARININ PROPİLEN OKSİDİ İLƏ OKSİEFİRLƏRİNİN DİZEL YANACAĞINA ƏLAVƏ KİMİ TƏDQIQI

L.M.Əfəndiyeva

AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr.30; e-mail: efendiyevalm7@mail.ru

Sintetik neft turşularının propilen oksidi ilə oksiefirlərinin sintezi prosesi üçün optimal şəraiti öyrənilmiş, alınmış efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş efirlərin dizel yanacağı ilə 5, 10%-li kompozisiyaları hazırlanmışdır. SNT-nin oksipropilen efirinin dizel distillatı ilə hazırlanmış 5 və 10%-li kompaundlarının yanması nəticəsində əmələ gələn tüstü qazlarının miqdarı müəyyənləşdirilmiş və təmiz dizel yanacağı ilə müqayisə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, 5, 10%-li kompaundlarda, uyğun olaraq, tüstüəmələgəlmə təxminən 25%, CO-nun miqdarı 6 dəfə azalır. Sübut edilmişdir ki, SNT-nin propilen oksid efirlərinin dizel yanacağı ilə 5, 10%-li kompaundlarının yanacaq kimi istifadəsi tövsiyə edilə bilər.

Açar sözlər: dizel yanacağı, naften-parafin karbohidrogenləri, sintetik neft turşuları, propilen oksid, oksiefirlər

Hazırda neft və neft məhsullarının emal proseslərindən alınan təbii neft turşuları (TNT) və neft karbohidrogenlərinin katalitik oksidləşməsindən alınan sintetik neft turşuları (SNT) bir sıra sənaye məhsullarının alınması üçün ucuz xammal mənbəyidir. Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki, TNT və SNT-nin hal-hazırda ən çox tətbiq olunan birləşmələri onların efirləridir [1,2]. SNT-nin efirləri xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunur [3]. Bu birləşmələrdə mürəkkəb efir qrupu ilə yanaşı, başqa funksional fraqmentlərin, hidrosil qrupunun və ya halogen atomlarının və s. olması onların xammal kimi polimer və lak-boya materialları, dərman preparatları, bioloji-aktiv maddələr, fungisidlər, herbisidlər, insektisidlər, ekstraksiyaedici maddələr, sintetik yağlar, müxtəlif sürtkü yağları üçün əsaslar, dizel yanacağı üçün qatqılar, sintetik soyuducu mayelər, dəri sənayesində yağlandırıcı

maddələr, tibb və başqa sahələrdə və onların bir çox kimyəvi çevrilmələrə qarşı meyilliliyinə görə üzvi sintezdə aralıq birləşmələr kimi istifadə edilməsinə imkan yaradır.

SNT və onların törəmələrinin tətbiq istiqamətlərindən biri də onların dizel yanacaqlarına həm resursqənaətedici, həm də onların bəzi keyfiyyət göstəricilərini (yağlama, antistatik, antikorroziya və s.) yüksəldən qatqı kimi tətbiq edilməsidir [4,5]. Bu sahədə əsasən SNT-nin müxtəlif spirtlərlə əmələ gətirdiyi mürəkkəb efirlər (xüsusən də monoqlikol efirləri) daha geniş istifadə edilir.

Beləliklə, dizel yanacağının tam yanmasını təmin etmək və keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədilə, bizim tərəfimizdən, SNT-nin propilen oksidi ilə oksiefirləri sintez edilmiş və onların dizel yanacağında 5, 10%-li kompaundları hazırlanmışdır. Sintez edilmiş efirlərin və hazırlanmış kompaundların fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

SNT-nin sintezi üçün Azərbaycan neftləri qarışığının naften-parafin karbohidrogenləri maye fazada, havanın

oksigeni ilə katalitik oksidləşdirilmişdir. Oksidləşmə prosesi 135-140°C temperaturda, təbii neft turşusunun Cr və Mn duzlarının

katalitik iştirakı ilə, havanın verilmə sürəti 300 l/kq·saat olmaqla, 5-6 saat müddətində aparılmışdır [6-8]. Reaksiya məhsullarının çıxımı götürülmüş xammalın miqdarına əsasən hesablanmışdır. Oksidləşmə prosesi başa çatdıqdan sonra SNT və ONT oksidləşmə məhsullarından (oksidatdan) məlum metodika

üzrə ayrılmışdır [9]. Müəyyən edilmişdir ki, katalizator kimi Cr- və Mn- duzlarının qarışığını 3:1 kütlə nisbətində götürüldükdə alınan SNT-nin çıxımı maksimal həddə çataraq, 23.3% təşkil edir. Alınmış SNT-nin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 1. Alınmış SNT-nin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Göstəricilər	SNT
Molekul çəkisi, q/mol	229
20°C-də sıxlıq, q/sm ³ d ₄ ²⁰	0.9872
Şüasındırma əmsalı, n _D ²⁰	1.4670
Qaynama temperaturu, °C	280-400
Turşu ədədi, mq KOH/ q	219

Sintez edilmiş SNT-nin İQ spektri Almaniyanın BRUKER firmasının istehsalı olan ALPHA İQ-Furye spektrometrində çəkilmişdir.

Oksidatdan ayrılan SNT-nin İQ spektrinə əsasən alınmışdır: 1376 sm⁻¹, 1456 sm⁻¹, 2860 sm⁻¹, 2925 sm⁻¹ udulma zolağında CH₃ və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri, 1705 sm⁻¹ udulma zolağında turşunun C=O əlaqəsi, 2664 sm⁻¹ -COOH qrupu, 936 sm⁻¹, 1413 sm⁻¹ OH qrupunun O-H əlaqəsi, 1177sm⁻¹, 1236 sm⁻¹ udulma zolağında C-O əlaqəsi.

SNT və propilen oksid (PO) əsasında efirləşmə prosesi avtoklav şəraitində, təzyiq altında (5-10 atm.), 5 saat müddətində, 100-120°C temperaturda həyata keçirilmişdir. Katalizator kimi NaOH (xammal qarışığına nəzərən 0.3-2 %) götürülmüşdür.

Müəyyən edilmişdir ki, SNT:PO 1:1 götürüldükdə (təzyiq 7 atm.) konversiya 10%, çıxım 70% təşkil etmişdir. Alınmış oksiefir dizel fraksiyasında qismən həll olur və turşu ədədi 6.1 mq KOH/q təşkil edir. SNT:PO=1:2 götürüldükdə aparılan efirləşmə reaksiyası zamanı alınan efirin çıxımı 96-98% təşkil edir. Alınmış oksiefir dizel fraksiyasında tam həll olur. SNT:PO =1:3 götürüldükdə prosesin əvvəlində təzyiq 10 atm. təşkil etmiş, 2 saatdan sonra isə tədricən azalmışdır. Prosesdən sonra alınmış oksiefir dizel fraksiyasında demək olar ki, həll olur. Alınmış oksiefirin turşu ədədi 1.8 mqKOH/q və çıxımı 82.7% təşkil edir. SNT:PO=1:5 götürüldükdə proses bir qədər zəif gedir və alınmış oksiefirin turşu ədədi 8 mq KOH/q təşkil edir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Proses üçün optimal şərait seçilmişdir: SNT:PO=1:2, reaksiya müddəti 5 saat, təzyiq - 3-3.5 atm., temperatur 100-120°C, katalizatorun xammala nəzərən miqdarı 0.4%. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən şəraitdə

aparılan efirləşmə reaksiyası zamanı alınan efirin çıxımı 96-98% təşkil edir. Alınmış oksiefir dizel fraksiyasında tam həll olur. Alınmış nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. SNT-nin propilen oksidlə efirlərinin çıxımının rejim parametrlərindən asılılığı

SNT/PO, mol nisbəti	Katalizatorun miqdarı, % küt.	Reaksiya temperaturu, °C	Reaksiya müddəti, saat	SNT-nin propilenoksid efirlərinin çıxımı, % küt
1:1	0.3	100-120	5	60.2
1:1	0.4	100-120	5	70
1:1	1	100-120	5	70.5
1:1	2	100-120	5	69.2
1:2	0.3	100-120	5	82.2
1:2	0.4	100-120	5	96-98
1:2	0.5	100-120	5	95.8
1:3	0.3	100-120	5	75.8
1:3	0.4	100-120	5	82.7
1:3	1	100-120	5	80.6
1:5	0.3	100-120	5	58.7
1:5	0.5	100-120	5	62.4
1:5	1	100-120	5	69.8

SNT-nin PO ilə oksiefirinin İQ spektrinə əsasən alınmışdır: 728 sm^{-1} udulma zolağında CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqsi, 1375, 1456 sm^{-1} , 2861, 2925 sm^{-1} udulma zolağında CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri, 1051 sm^{-1} , 3417 sm^{-1} udulma zolağında OH qrupunun O-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsləri, 1171, 1247 sm^{-1} mürəkkəb

efirin C-O-C rabitəsi, 1725 sm^{-1} udulma zolağında efirin C=O qrupu.

SNT və propilen oksid əsasında alınmış oksiefirlərin dizel yanacağı ilə 5 və 10%-li kompozisiyaları hazırlanmışdır. Həmin kompozisiyaların fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən edilmiş və AZS 376-2009-la müqayisə edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 3-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 3. SNT-nin propilen oksid efirlərinin dizel distillatı ilə hazırlanmış 5, 10%-li kompaundlarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Göstəricilər	AZS 376- 2009	İstifadə olunmuş dizel distillatı	SNT-nin oksipropilen efirlərinin dizel distillatı ilə kompaundu, kütlə %	
			5	10
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m^3	860.0	843.8	854.5	858.2
Fraksiya tərkibi, °C				
Qayn. Başl.		202	182	179
10%-in distillə temp.	-	210	215	218
50%-in distillə temp.	280	280	270	275
90%-in distillə temp.	360	335	345	350
Qayn. sonu				
Kinematik özlülük, (sSt), mm^2/s , +20°C- də	3-6	5.52	5.54	5.55
Donma temp., °C	-35	-30	-36	-36
Alışma temp., °C	60	64	66	68

Bulanma temp., °C		-18	-20	-21
Yod ədədi, q J ₂ /100q yanacağa	3.5	4.27	2.02	1.84
Turşuluq, mqKOH/100sm ³	5	-	3	4.54
10%-li qalığın koklaşması, %	0.3	0.08	0.07	0.06
Faktiki qətran, 100 sm ³ yanacaqda mq-la	25	11	13,8	16.9
Kükürdün miqdarı,%	0.2	0.0434	0.0300	0.0275
Küllülük,%	0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Mis lövhə üzərində 100°-də 3 saat müddətində korroziya sınağı	+	+	+	+

Cədvəl 3-dən görünür ki, AZS 376-2009-a əsasən dizel yanacağının sıxlığı 860.0 kq/m³, donma temperaturu -35°C, alışma temperaturu 60°C, turşuluq 5 mqKOH/100sm³ təşkil etdiyi halda, SNT və propilen oksid əsasında alınmış oksiefirin dizel yanacağı ilə hazırlanmış 5 və 10%-li kompozisiyaları, uyğun olaraq, 854.5 və 858.2 kq/m³ sıxlığa, 66 və 68°C alışma temperaturuna, -36°C donma temperaturuna, 3 və 4,54 mqKOH/100sm³ turşuluğa malikdirlər.

SNT-nin PO efirinin dizel distillatı ilə hazırlanmış 5 və 10%-li kompaundlarının yanması nəticəsində əmələ gələn tüstü qazlarının miqdarı müəyyənləşdirilmiş və təmiz dizel yanacağı ilə müqayisəli şəkildə cədvəl 4-də verilmişdir. Qeyd edək ki, TNT (təbii neft turşusu) və propilenqlikol əsasında alınmış efirlərin dizel yanacağına əlavə kimi tətbiqi sahəsində işlər görülmüş və müsbət nəticələr əldə edilmişdir [10,11].

Cədvəl 4. Təmiz dizel yanacağının və SNT-nin oksipropilen efirinin dizel yanacağında 5,10%-li kompozisiyalarının yanması zamanı tüstüəmələgəlmə və tüstü qazlarının tərkibi

Yanma məhsulu	Dizel yanacağı	SNT-nin oksipropilen efirinin dizel yanacağında kompozisiyaları	
		5%-li	10%-li
Tüstüəmələgəlmə	12.9	9.7	9.6
Tüstü qazları,%			
CO	0.529	0.09	0.091
SO ₂	0.02	0.015	0.014
NO _x	0.023	0.021	0.021

Cədvəl 4-dən görünür ki, təmiz dizel distillatından fərqli olaraq, 5,10%-li kompaundlarda tüstüəmələgəlmə, uyğun olaraq, təxminən 25%, CO-nun miqdarı 6 dəfə azalmışdır. SO₂ və NO_x qazlarının miqdarında isə bir qədər az dəyişiklik olmuşdur: ~1.3% və 1%.

Aparılan tədqiqatlara əsasən aşağıdakı nəticələr əldə edilmişdir: SNT-nin propilen

oksidi ilə efirləşmə reaksiyası üçün optimal şərait seçilmiş, alınmış oksiefirlərin və onların dizel yanacağı ilə 5, 10%-li kompozisiyalarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən edilmişdir. Dizel yanacağının SNT-nin oksipropilen efirləri ilə əmələ gətirdiyi 5, 10%-li kompaundlarının yanması zamanı əmələ gələn tüstü qazlarının miqdarı müəyyən edilmiş və təmiz dizel yanacağı ilə müqayisə

edilmişdir. Beləliklə, aparılan tədqiqat işləri nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, SNT-nin propilen oksid efirlərinin dizel yanacağı ilə 5, 10%-li kompaundlarının yanacaq kimi istifadəsi tövsiyə edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. 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. 2006, I hissə, Bakı: Elm, s. 143-148.*
2. İsgəndərova S.A., Əzizov A.H., Nuriyev L.H. və s. 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 konfrans. 14-16 dekabr. Bakı. 2005-ci il, səh. 305-307.*
3. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. и др. Области применения нефтяных кислот, их солей и эфиров. // *Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИНХП НАНА), Баку: Элм, 2010, с. 92-106.*
(*Zejnalov Je.B., Nuriev L.G., Agaev B.K. i dr. Oblasti primeneniya neftjanyh kislot, ih solej i jefirov // Neftepererabotka, neftehimija, kataliz (Sbornik trudov INHP NANA), Bakı: Elm, 2010, s. 92-106.*)
4. Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Велиев Х.Р. и др. Гликолевые производные органических кислот как противоизносные присадки к дизельным топливам. // Сумгаитский государственный Университет. Научные известия. Раздел естественных и технических наук, 2010, № 4, с. 29-34.
(*Mamedova T.A., Talybov A.G., Veliev H.R. i dr. Glikolevyje proizvodnyje organicheskix kislot kak protivoznosnye prisadki k dizel'nyx toplivam. // Sumgaitskij gosudarstvennyj Universitet. Nauchnye izvestija. Razdel*
5. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Vəliyev X.R. və b. Dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinin yüksəldilməsi. / *Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии. Баку, 3-6 октября, 2012, с. 88-89.* (*Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Vəliyev H.R. və b. Dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinin yüksəldilməsi. / Materialy VIII Bakinskoy Mezhdunarodnoj Mamedalievskoj Konferencii po Neftehimii. Baku, 3-6 oktjabrja, 2012, s. 88-89.*)
6. Abbasov V.M., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г. и др. Получение синтетических нафтенных кислот путем аэробного окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов в присутствии солей природных нефтяных кислот. // *Катализ в промышленности, 2014, №3, стр. 26-31.*
(*Abbasov V.M., Zejnalov Je.B., Nuriev L.G. i dr. Poluchenie sinteticheskix naftenovyh kislot putem ajerobnogo okislenija nafteno-izoparafinovyx uglevodorodov v prisutstvii solej prirodnyh neftjanyh kislot. // Kataliz v promyshlennosti, 2014, №3, str. 26-31.*)
7. Abbasov V.M., Зейналов Э.Б., Алиева Л.И. и др. Селективное окисление нафтенно-изопарафиновых углеводородов дизельной фракции в присутствии Cr – и Mn-солей природных нефтяных кислот. // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2013, т.14, №3(55), с.183-190.*
(*Abbasov V.M., Zejnalov Je.B., Alieva L.I. i dr. Selektivnoe okislenie nafteno-izoparafinovyx uglevodorodov dizelnoj*

- frakcii v prisutstvii Sr – i Mn- solej prirodnyh neftjanyh kislot. // Processy neftehimii i neftepererabotki, 2013, t.14, №3(55), s.183-190).*
8. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Эфендиева Л.М. Синтез синтетических нафтенных кислот путем аэробного окисления нефтяных углеводородов дизельной фракции в присутствии смеси нафтенатов хрома и марганца. // II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Санкт-Петербург, 17-19 сентября, 2013, с. 27.
(Abbasov V.M., Zejnalov Je.B., Nuriev L.G., Efendieva L.M. Sintez sinteti-cheskikh naftenovyh kislot putem ajerobnogo okislenija neftjanyh uglevo-dorodov dizel'noj frakcii v prisutstvii smesi naftenatov hroma i marganca. // II Rossijsko-Azerbajdzhanskij simpozium s mezhdunarodnym uchastiem «Kataliz v reshenii problem neftehimii i neftepererabotki», Sankt-Peterburg, 17-19 sentjabrja, 2013, s. 27.)
 9. Зейналов Б.К. Синтетические нафтенные кислоты. Баку: Элм, 1996, 254с. (Zejnalov B.K. Sinteticheskie naftenovye kisloty. Baku: Elm, 1996, 254s.)
 10. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Vəliyev X.R., və b. Neft turşularının propilenqlikol efirlərinin dizel yanacağına əlavə kimi tətbiqi. // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, 2011, № 4, s. 34-38.
 11. Vəliyev X.R. Neft turşularının propilenqlikol-1,2 əsasında alınan efirin dizel yanacağına əlavə kimi tətbiqi. // AMEA Aspirantlarının Elmi Konfransının materialları, 2010, s. 159-161.

ИЗУЧЕНИЕ ОКСИЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ОКСИДА ПРОПИЛЕНА, КАК ДОБАВОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

Л.М.Эфендиева

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева НАН
Азербайджана AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: efendiyevalm7@mail.ru*

Изучены оптимальные условия синтеза оксипропиленовых эфиров синтетических нефтяных кислот (СНК) и исследованы физико-химические свойства полученных эфиров. Приготовлены 5 и 10%-ные компаунды на основе синтезированных оксиэфиров с дизельным топливом. Определены дымность топлива и состав выхлопных газов 5 и 10%-х компаундов полученных оксиэфиров СНК и выявлено, что по сравнению с чистым дизельным топливом, дымность при горении приготовленных компаундов снижается на 25%, а содержание оксида углерода в выхлопных газах - в 6 раз. Доказана возможность использования полученных эфиров в качестве добавок к дизельным топливам с целью улучшения качества топлив и увеличения их ресурсов.

Ключевые слова: *дизельное топливо, нафтенно-парафиновые углеводороды, синтетические нефтяные кислоты, оксид пропилена, оксиэфиры.*

**RESEARCH INTO OXYESTERS OBTAINED FROM SYNTHETIC OIL ACIDS AND
PROPYLENE OXYDE AS ADDITIVES TO DIESEL FUELS**

L.M.Afandiyeva

*Y.H.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, ANAS
AZ 1025 Baku, Khojaly Aven. 30; e-mail: efendiyevalm7@mail.ru*

Optimal conditions for synthesis of oxypropylene esters of synthetic petroleum acids and physical-chemical properties of the esters obtained have been analyzed. 5, 10% compounds on the basis of synthesized esters with diesel fuel have been examined. Also, 5 and 10%-compounds on the basis of synthesized oxyesters with diesel fuel have been prepared; opacity of fuel and exhaust gases of 5 and 10% compounds of oxyesters to reveal that the opacity drops by 25% during burning of compounds prepared while content of carbons in exhaust gases falls by 6 times. The possibility of using obtained esters as additives to diesel fuels with a view of improving the quality of fuel quality and increasing their resources.

Keywords: *diesel fuel, naphthene-paraffinic hydrocarbons, synthetic petroleum acids, propylene oxide, oxyesters*

Redaksiyaya daxil olub 21.02.2015.