

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H.MƏMMƏDƏLİYEVAdına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

ŞAHİN ZAHİD OĞLU GÖYÜŞOV

EP-300 QURĞUSUNDA ƏMƏLƏ GƏLƏN AĞIR
FRAKSİYALARDAN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ AZOTLU
TÖRƏMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

İxtisas:2314.01 – “Neft kimyası”

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т Ы

Bakı – 2014

Dissertasiya işi AMEA-nın akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Елми рящбяр:

Kimya elmləri doktoru, professor

M.M.Mövsümzadə

Рясми оппонентляр:

Texnika elmləri doktoru, professor

Kimya elmləri doktoru

E.Ş.Abdullayev

Z.R.Ağayeva

Апарıcı тәшкiлат: Bakı Dövlət Universiteti (Neft kimyası və kimya texnologiyası kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi “13”iyun 2014-cü il saat “10⁰⁰” AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən D01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “1”_may_ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının

**elmi katibi, kimya elmləri doktoru,
professor**

M.C.İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Respublikanın neft kimya sintezi sahəsində qarşıda duran başlıca məsələlərdən biri yeni sintez üsullarının işlənib hazırlanması və neft-kimya sənayesi qalıqlarından istifadənin səmərəliliyinin artırılmasıdır. Ölkəmizdə çoxlu sayda neft kimya sənayesi məhsulları və üzvi maddələr istehsal olunur. Bu istehsal sahələri içərisində Sumqayıt şəhərində Etilen-propilen zavodunda EP-300 qurğusu 1999-cu ildən fəaliyyət göstərir. Bu qurğuda coxtonnalı tullantılar əmələ gəlir.

Hazırda müəssisədə etilen, propilen və polietilen istehsal olunur. Xammal kimi H.Əliyev adına “Azərneftyanacaq” Neft Emalı Zavodunda istehsal olunan, birbaşa qovulan aşağı oktan ədədli benzindən istifadə olunur. Qurğuda əsas məhsullarla yanaşı 4 – 6 % piroliz qatranı alınır.

Prosesdə alınan qatrandan təsərrüfat əhəmiyyətli maddələrin alınması böyük elmi-texniki maraq doğurur. İlk dəfə tərəfimizdən bu tullantıların emalından kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin, ditsiklopentadienin və digər qiymətli məhsulların ayrılması üsulları işlənib hazırlanmış və onlar əsasında neft kimya sintezi, neft sənayesində və digər sahələrdə texniki maraq doğuran reagentlər alınmışdır. Halbuki ağır piroliz qatranının tərkibində olan qiymətli məhsulları sənaye qurğusunda geri qaytarmaq mümkün olmur. Bu tip kimyəvi məhsulları ayırmaq üçün çox sadə üsulların yaradılması və onların sənaye miqyasında tətbiq olunması iqtisadi baxımdan sərfəlidir və böyük əhəmiyyət kəsb edir. Tullantılardan kimyəvi məhsulların geri alınması ekoloji baxımdan da çox maraqlıdır və vacibdir. EP-300 qurğusunda əmələ gələn tullantılarda və tüstü qazlarında bir çox qiymətli maddələr vardır ki, onlar əsasında ucuz aşqarlar, köpükəmələgətiricilər, birbaşa benzinlərin oktan ədədini

artıran, ağır neftlərin asan nəql olunmasını təmin edən, onların özlülüklerini aşağı salan və neft quyularında parafin çöküntüsünün qarşısını alan birləşmələr istehsal etmək olar.

Bu birləşmələrdən ucuz başa gələn orodontlar almaq olar ki, bu da ölkəmizdə get-gedə çox miqdarda hasil olunan qazın nəql olunmasında və məişətdə tətbiqində istifadə olunmasında orodonta olan tələbatı təmin edə bilər. Bu baxımdan dissertasiyada qoyulmuş məsələ aktual elmi-texniki problemlərin həllinə yönəlmişdir.

İşin məqsədi EP-300 qurğusunda əmələ gələn yan məhsullardan istifadə etməklə qiymətli aşqarların alınması, neftlərin özlülüyünü aşağı salan, benzinin oktan ədədini yüksəldən reagentlərin və eləcə də yanğınsöndürmədə istifadə olunan səthi aktiv maddələrin sintezi və tədqiqindən ibarətdir.

Dissertasiyanın əsas məqsədinə nail olmaq üçün birbaşa neft kimyasına aid olan reaksiyalar işlənib hazırlanmışdır.

Elmi yeniliklər aşağıdakılardan ibarətdir.

- İlk dəfə olaraq maye ekstraksiya və kalonkalı xromatoqrafiyanın yeni metodlarını tətbiq etməklə ağır qatranlardan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər ayrılış, onların miqdarları və quruluşları öyrənilmişdir. Bir sıra hallarda kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin sublimasiyasından istifadə edərək onların yüksək təmizliyə malik nümunələri alınmışdır;
- Naftalini, antraseni və fenantreni Blan metodu ilə xlormetilləşdirərək onların xlormetiləvəzli törəmələri sintez edilmişdir;
- Xlormetiləvəzli törəmələrdən yod-, brom- və qlisidiləvəzli törəmələr alınmış və onlar əsasında köpükəmələgətirici, ağır neftlərin nəql olunmasında onların özlülüklerini azaldan və neft çıxarılmasında

quyularda parafin çökmənin qarşısını alan reagentlər hazırlanmışdır;

- EP-300 qurğusunda əmələ gələn maye fraksiyalardan ditsiklopentadienin ayrılması və onun əsasında ferrosenin sintezi həyata keçirilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Yağların donma temperaturunu aşağı salmaq üçün istifadə olunan yüksək keyfiyyətli aşqarlar, neft yanğınlarının qarşısını almaq üçün effektiv köpükəmələgətiricilər alınmış, laboratoriya və pilot qurğusu səviyyəsində sınaqdan keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu reagentlər dəniz sularında belə köpüklənirlər və davamlılıqlarına görə sənayedə tətbiq olunan bu tip maddələrdən üstüdürlər.

Alınmış asetal və ketallar ağır neftlərin özlülüyünü azaldırlar.

- Göstərilmişdir ki, EP-300 qurğusunda əmələ gələn maye fraksiyalardan ditsiklopentadien alınır ki, o da yüksək çıxımla ferrosenə çevrilir.
- Dizel yanacağıın qələvi emalının tullantısından yüksək keyfiyyətli köpüyün alınması və onlardan quyularda parafin çökməsinə qarşı istifadə olunması.

Tədqiqat zamanı istifadə edilən üsullar. Alınmış maddələrin tərkibi və quruluşu element analizi üsulu və fiziki-kimyəvi metodlarla (İnfra Qırmızı spektroskopiya və Nüvə Maqnit Rezonansı) təyin edilmişdir.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri bir sıra konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

- Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası. Aspirantların və gənc tədqiqatçıların elmi konfransı. Bakı, 2004.
- Bakı Dövlət Universiteti. Koordinasion birləşmələr kimyası. V Respublika elmi konfransı. Bakı, 19-20 dekabr 2012-ci il.

- Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti Ümummilli lider Heydər Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil” mövzusunda Respublika elmi konfransı. Bakı, 23-24 aprel 2013-cü il.

İşin mətbuatda dərc olunması. Dissertasiya işinin əsas məzmunu və müddəaları 8 elmi əsərdə, o cümlədən 6 məqalə (1 xarici jurnalda dərc olunan) və 2 konfrans materiallarında nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, 3 fəsil, əsas nəticələr, 125 adda ədəbiyyat siyahısından, ibarətdir. İşin məzmunu 123 səhifə çapla yazılmış mətndən ibarət olmaqla, mətnə 1 şəkil, 1 texnoloji sxem, 7 cədvəl daxil edilmişdir. Birinci fəsildə ədəbiyyat xülasəsi verilmişdir. İkinci fəsildə elmi nəticələr müzakirə edilmişdir. Üçüncü fəsildə laboratoriya səviyyəsində aparılmış eksperimental tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

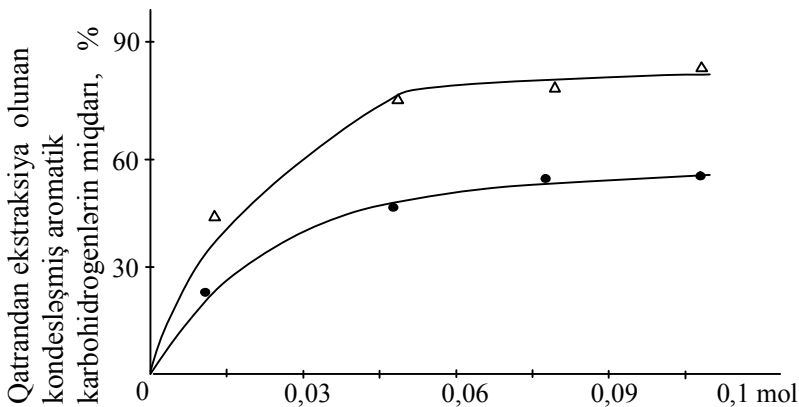
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Etilen-propilen qurğusunda piroliz prosesindən çoxlu miqdarda əlavə maye məhsullar alınır ki, bunlar içərisində qatranlar mühüm əhəmiyyətə malikdir. Bu sahədə çoxlu tədqiqatlar aparılmasına baxmayaraq qatranların tərkibində olan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin ayrılması sahəsində sistemli elmi tədqiqatlar aparılmamışdır.

1950–1960-cı illərdə arenlərin əsas ekstragenti dietilenqlikol sayılırdı. Bu həlledici kifayət qədər selektiv, termiki və hidrolitik davamlı, başqa həlledicilərlə müqayisədə ucuz başa gələn və az toksiki maddədir. Dietilenqlikolun əsas çatışmayan cəhəti onun arenləri zəif həll etməsidir. Elə bu səbəbdən də seçici təmizləmə ekstragentin xammala yüksək nisbətdə aparılır ki, bu da ekstragentin çox sərf olunmasına səbəb olur. Bu metodla ekstraksiya yüksək temperaturda aparılır, bu da izafi enerji sərfiyyatına səbəb olur. Xaricdə bir

çox qurğularda dietilenqlikol trietilenqlikolla və tetraetilenqlikolla əvəz olunur ki, bu da ekstragentin xammala nisbətini azaltmağa imkan verir.

Ağır piroliz qatranlarından aromatik və kondensləşmiş aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün selektiv və effektiv həlledicilər seçmək çox hallarda mümkün deyildir. Ona görə biz klatrat əmələgətirmə üsulu təklif etdik. Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər pikrin turşusu ilə (trinitrofenolla) davamlı klatrat birləşmələr əmələ gətirərək məhluldan çöküb ayrılırlar.



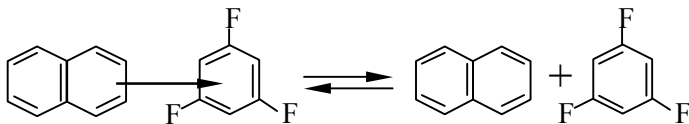
Şək. 1. Naftalinin və antrasenin çıxımlarının trinitrofenolun qatılığında asılılığı

Cədvəl 1.

Pikrat üsulu ilə qatrandan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin ayrılması və müqayisəsi

Reagentin adı	Ekstragentin xammala görə kütlə nisbəti	Temperatur, °S	Bəzi xarakterik xassələr	Aromatik karbohidrogenlərin çıxımı, %
1) Tetraetilen qlikol (5 %-su)	16 : 1	110 °S	Tetraetilenqlikol qatran fraksiyasından çox çətinliklə ayrılır	3,7
2) Sulfanol (1 – 2 % su)	3 : 1	95 °S	Sulfanol su ilə hidratlar əmələ gətirir	4,1
3) N-metilpirrolidon–etilenqlikol (50 %)	6,2 : 1	65 °S	Çıxım azalır, destilə prosesində dietilenqlikol asfalten fraksiyası ilə qarışıq verir	4,8
4) N-formilmorfalin	3,3 : 1	30 °S	Kəskin iylidir, qatranın bəzi komponentləri ilə reaksiyaya girir	5,5 6,5
5) Dimetilsulfoksid (10 % H ₂ O)	5,5 : 1 (ümumi)	30 °S	Kəskin iylidir, iş prosesində çətinlik törədir	5,2
6) Trinitrofenol	0,5 : 1	20 °S	Sarı rəngli kompleks birləşmə verir	7,2
7) Triflorbenzol (1, 2, 6)	1,5 : 1	20 °S	Aşağı temperaturda qaynayır	7,5

Qatrandan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün ən əlverişli reagent trifluorbenzol sayılır ki, O, aromatik karbohidrogenlərlə zəif klatratlar əmələ gətirir. Bu klatratları parçalamaq üçün qələvidən və digər kimyəvi reagentlərdən istifadə etmək lazım gəlmir. Bu tip klatratlar nisbətən yuxarı temperaturlarda qızdırıldıqda başlanğıc maddələrə parçalanırlar.

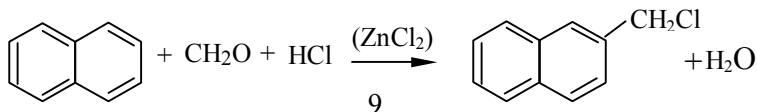


Trifluorbenzoldan istifadə edilməsinin iqtisadi üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlar aromatik karbohidrogenlərlə zəif klatratlar əmələ gətirərək sistemdən asanlıqla ayrıla bilər. Trifluorbenzolu təkrar emal etməyə ehtiyac qalmır.

Müəyyən edilmişdir ki, pikrin turşusu vasitəsilə aromatik karbohidrogenlərin qatranlardan ayrılması 1,5 – 2 saat müddətində başa çatır, yəni optimal müddət bu intervaldadır. Prosesin texnoloji sxemi dissertasiyada verilmişdir. Təcrübələrdən görünür ki, 50°S temperaturda naftalinin qatrandan ayrılması maksimal həddə çatır. Bu temperaturdan yuxarı temperaturalarda isə (məs. 100°S) çıxım aşağı olur. Bu onu göstərir ki, pikrin turşusu naftalinlə və digər kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərlə klatratlar əmələ gətirir və kimyəvi tarazlıq yaranır. Tarazlığın istiqaməti isə temperaturala tənzim olunur.

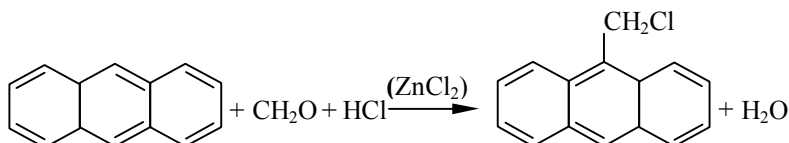
Ağır piroliz qatranlarından səmərəli istifadə etmək məqsədilə onun tərkibindəki aromatik karbohidrogenlərin xlormetilləşməsi, hidrogenləşməsi reaksiyaları və s. böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bu reaksiyalar çoxnüvəli kondensləşmiş aromatik karbohidrogenləri qatranlardan ayırmaqla yanaşı, onların sintetik imkanlarını da genişləndirir.

Xlormetilləşmə aparmaq üçün qatrandan ayrılmış aromatik karbohidrogen konsentratına ZnCl₂-in iştirakı ilə formaldehid və hidrogen xloridlə təsir edilir (Blan üsülü):



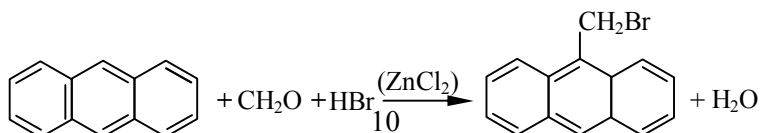
Xlormetilləşmə reaksiyasının praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, bu reaksiya əsasında alınan məhsulla çoxlu miqdarda sintetik reaksiyalar aparmaq olar.

Piroliz qatranından alınan naftalin, fenantren və antrasenin konsentratları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu konsentratlarda olan naftalində, antrasendə və fenantrendə xlormetilləmə reaksiyası elektron sıxlıqları çox olan karbon atomlarında gedir. Antrasenin xlormetilləşməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir.



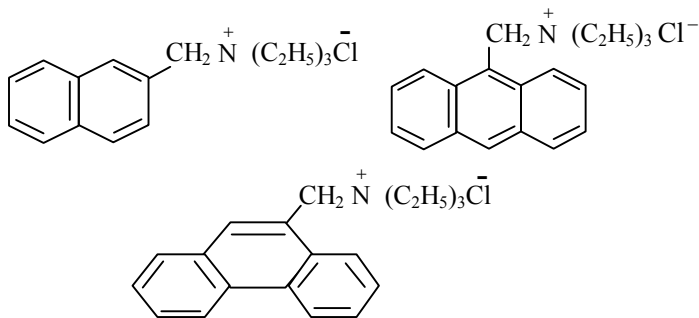
Reaksiya məhsulu qarışıqdan vakuum distillə üsulu ilə ayrılmışdır. Alınmış β-xlormetilantrasenin bütün fiziki-kimyəvi parametrləri ədəbiyyatda göstərilən parametrlərlə üst-üstə düşür. Alınmış maddənin quruluşu nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə (silufol lövhələrində) və məlum maddənin infra qırmızı spektrlərilə müqayisə etmək yolu ilə təsdiq edilmişdir. Bu maddənin element analizinin nəticələri onun nəzəri hesablanmış nəticələri ilə icazə verilmiş fərq səviyyəsindədir.

Eyni üsulla antrasen brommetilləşdirilmişdir. Bu proses nəticəsində 10-brommetilantrasen əmələ gəlir:



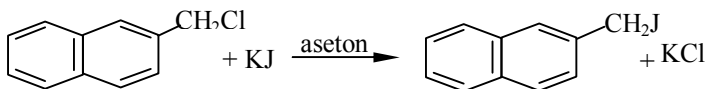
Alınan nəticədən görünür ki, brommetilləşmə reaksiyası elektrofiləvəzətmə mexanizmi ilə gedir.

Xlorometiləvəzli kondensləşmiş aromatik birləşmələr trietilaminlə reaksiyaya daxil olduqda müvafiq dördlü ammonium duzları alınır ki, onların suda məhlulları səthi aktiv maddələrdir:

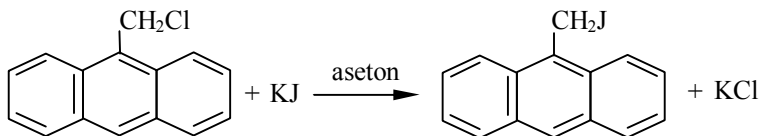


Naftalin, antrasen və fenantren sırasının ammonium xlorid duzlarının element analizinin nəticələri onların nəzəri hesablanmış qiymətləri ilə eynidir.

Alınmış xloridlərdən onların müxtəlif törəmələrini almaq olar. Məsələn, bu karbohidrogenlərin xlorometil əvəzli törəmələrinə asetonda KJ-lə təsir etdikdə onların yodid törəmələri alınır:

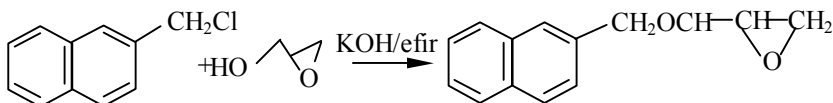


Eyni sxemlə 10-xlorometilantrasendən onun yodid törəməsini almaq olar:

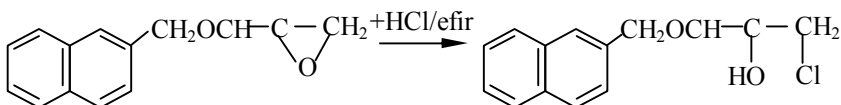


Yodmetilnaftalinin və yodmetilantrasenin quruluşları element analizi və onların infra qırmızı spektral analizləri vasitəsilə təsdiq edilmişdir.

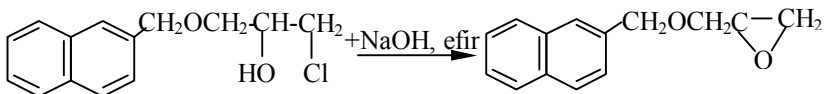
Qatrandan ayrılmış naftalinin və antrasenin epoksi törəməsi sintez edilmişdir. Bu məqsədlə xlorometilnaftalinə və 10-xlormetilantrasenə qlisidolla təsir edilir:



Alınan epoksi birləşmənin quruluşu kimyəvi çevrilmələrlə və fiziki-kimyəvi analizlərlə təsdiq edilmişdir. Hidrogen-xloridlə təsir etdikdə müvafiq xlorhidrin əmələ gəlir:



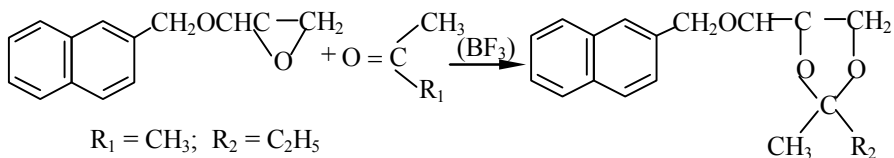
Alınmış xlorhidrinə efir mühitində qələvi ilə təsir etdikdə yenidən müvafiq epoksi birləşmə əmələ gəlir:



Kimyəvi çevrilmələrin bu sxem üzrə getməsi 2-xlorometilnaftalinə qlisidolla təsir etdikdə onun epoksi törəməsinin əmələ gəldiyini göstərir. Epoksidin molekul kütləsi

onun spirtdə məhlulunun xlorid turşusunun standart qatılıqlı məhlulu ilə potensiometrik titrlənməsi yolu ilə təyin edilmişdir.

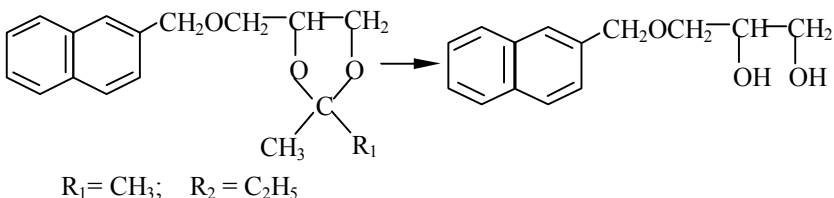
Sintez olunmuş epoksi birləşmədən müvafiq asetallar alınmışdır. Bu birləşmələri ağır neftlərə əlavə etdikdə onların özlülüklərini azaldır. Bu da neftin borularla nəql edilməsini yaxşılaşdırır.



Alınan nəticələr onu göstərir ki, asetallar ifrat axıcılıq xassəsinə malikdirlər (cədvəl 3).

Bu maddələrin quruluşları kimyəvi çevrilmə yolu ilə təsdiq edilmişdir.

Bu birləşmələr turş mühitdə asanlıqla hidroliz olunurlar, əsasi mühitdə isə onlar heç bir dəyişikliyə uğramırlar. Alınmış birləşmələrə 2%-li xlorid turşusu ilə təsir etdikdə (qaynatdıqda) onlar müvafiq qlikola çevrilirlər:



Alınan qlikolun quruluşu qarşılıqlı sintez üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Bu qlikol epoksidi hidroliz etməklə də alınır. Alınmış maddələr böyük praktiki əhəmiyyətə malik olduqları üçün elmi maraq doğururlar.

Müəyyən edilmişdir ki, alınan ferrosen nümunəsi birbaşa distillə benzininə əlavə olunduqda onun oktan ədədi kəskin

artır. Alınmış nəticələr «Merk» firmasından alınan ferrosenin antidetanator xassələri ilə müqayisəli şəkildə cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldə verilmiş nəticələrdən görünür ki, qatrandan ayrılmış ditsiklopentadien əsasında alınmış ferrosenin antidetanasiya effekti piroliz qazının maye fraksiyasından çıxarılmış ditsiklopentadien əsasında alınmış ferrosenin antidetanator xassəsindən fərqlənmir.

Cədvəl 2.

Qatrandan və piroliz qazının maye fraksiyasından sintez olunmuş tsiklopentidien əsasında alınmış ferrosen nümunələrinin birbaşa distillə olunmuş benzinlərin oktan ədədinin yüksəlməsinə təsiri. Sınaq üçün götürülmüş distillə benzininin qaynama temperaturu 130 – 158°S-dir, oktan ədəd isə 59,5-dir.

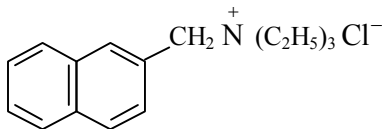
Qatrandan ayrılmış ditsiklopentadien əsasında hazırlanmış ferrosen, q/l	Piroliz qazının maye fraksiyasından ayrılmış ditsiklopentadien əsasında ferrosen əlavə olunmuş benzinin oktan ədədi
0,040	62,9
0,045	65,4
0,05	66,1
0,055	67,9
0,06	69,2
0,065	72,1
0,070	73,2
0,075	74,6
0,080	76,2
0,085	78,3
0,090	82,5

Ferrosen nümunələrinin miqdarını artırmaqla oktan ədədini yüksəltmək olur. Ancaq qeyd etmək lazımdır ki, ferrosenin miqdarı 0,09 q/l-dən çox olduqda benzini uzun müddət saxlamaq olmur. Onda çöküntü əmələ gəlməsi müşahidə

olunur. Alınmış təcrübi nəticələr Heydər Əliyev adına Bakı neft emalı zavodunda sınaqdan keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, ferrosen benzinin xassələrini kəskin yaxşılaşdırır.

Qatrandan ayrılmış kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin alkilamin əvəzli törəmələrinin sintezi və onların neft kimyasında perspektivliyi.

Qatrandan ayrılan aromatik karbohidrogenləri xlormetilləşdirərək onlardan xlormetil əvəzli birləşmələr alınır ki, onların əsasında praktikada böyük əhəmiyyət kəsb edən üzvi birləşmələr sintez olunur. Onların içərisində köpükəmələgətirici birləşmələr böyük maraq doğururlar. Kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər əsasında alınan dördlü ammonium duzları neftçıxartmada, yanğınların söndürülməsində və s. böyük praktiki maraq doğururlar. Məsələn, naftalinin xlormetilləşməsindən alınan 2-xlormetil-naftalin üçlü aminlərlə reaksiyaya daxil olaraq demək olar ki, yüksək çıxımla (90 - 95 %) dördlü ammonium duzlarına çevrilirlər:

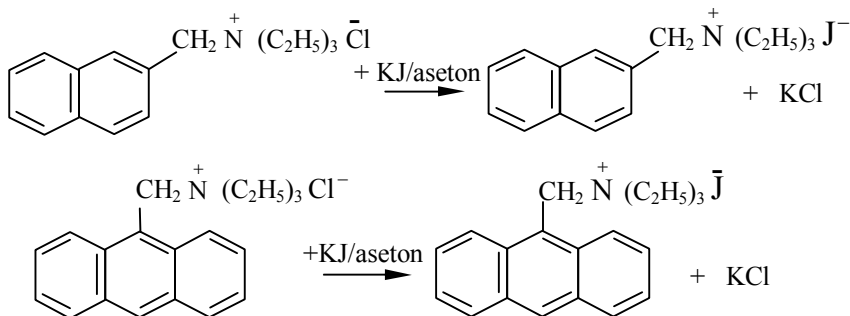


Alınan dördlü ammonium duzu yüksək köpükəmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Bu maddədən 1% səthi aktiv maddələrə əlavə etdikdə onların köpükəmələgətirməsini kəskin artırır (2-4 dəfə). Hətta bu maddələr dəniz suyunda belə köpüklənirlər.

Dəniz sularında belə köpükəmələgətiricilərin köpüklərinin davamlılıqları 210 – 215 saniyəyə çatır. Bu maddələrdən dəniz sularında istifadə etməklə yanğınların söndürülməsinə böyük imkan yaradır. Bu məqsədlər üçün biz qatrandan ayrılmış

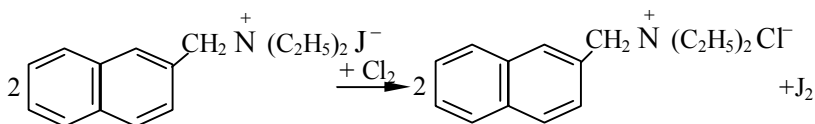
aromatik karbohidrogenləri Blan reaksiyası ilə xlormetilləşdirərək onlardan dördlü ammonium duzları almışıq və onları geniş miqyasda sınaqlardan keçirmişik. Müəyyən edilmişdir ki, təkcə naftalindən alınan dördlü ammonium duzları deyil, antrasen və fenantren əsasında alınan müvafiq dördlü ammonium duzları da effektiv köpükəmələgətiricilərdir. Onlar bu xassələrinə görə heç də naftalinin dördlü ammonium duzlarından geri qalmırlar. Antrasen əsaslı dördlü ammonium duzunun dəniz suyunda səthi aktiv maddələrə əlavə edilərək köpükləndirməsi diqqətə layiqdir. Bu maddə iştirakında dəniz suyunda köpüyün davamlılığı 175 saniyə olur. Fenantrenin dördlü ammonium duzu bu baxımdan həm naftalinin, həm də antrasenin dördlü ammonium duzlarından geridə qalır. Müəyyən edilmişdir ki, fenantrenin dördlü ammonium duzunun verdiyi köpüyün davamlılığı az olub 143 saniyəyə çatır.

İlk dəfə tərəfimizdən göstərilmişdir ki, aromatik karbohidrogenlərin dördlü ammonium xlorid duzlarını asetonda KJ ilə qaynatdıqda müvafiq dördlü ammonium yodid duzları yüksək çıxımla alınır:

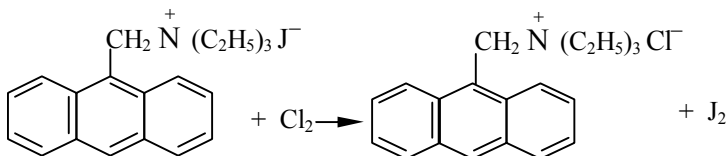


Filkinşteyn reaksiyasının ilk dəfə tərəfimizdən dördlü ammoniumxlorid duzlarında xlorid ionunun yodid ionu ilə əvəz

olunması təklif edilmişdir. Asetonda qeyd olunan reaksiya aparıldıqda proses zamanı alınan yodid birləşməsi aseton təbəqəsində qalır, KCl isə çöküb ayrılır. Aseton vakuumda (su nasosu vasitəsilə) qovulub ayrıldıqdan sonra bərk qalıq spirtdən kristallaşdırılır. Alınan maddələrin tərkibi element analizi üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Yodun alınan maddələrin tərkibinə daxil olması xlorlaşma reaksiyası ilə öyrənilmişdir. Bu maddələrin nümunələrinin sulu məhluluna molekulyar xlorla təsir etdikdə yod ayrılır:



Bu reaksiya eynilə antrasen sırası dördlü ammonium yodid duzlarına da aiddir:



Filkinşteyn reaksiyası ilə alınan maddələrin miqdarları haqqında düzgün nəticə çıxarmaq üçün xlorlaşma yolu ilə ayrılan yodun miqdarı standart natrium tiosulfatla titrlənmə üsulu ilə təyin edilmişdir.

Ayrılan yodun miqdarına əsaslanan hesablamalar göstərdi ki, Filkinşteyn reaksiyası ilə reaksiyaya götürülmüş dördlü ammonium xlorid duzlarının 70–75 %-i müvafiq yodid duzlarına çevrilirlər.

Cədvəl 3

Asetalın və ketalın ağır neftin özlülüyünə təsiri. Ağır neft nümunəsi Muradxanlı sahəsindən götürülmüşdür. Neftin başlangıç özlülüğü. 25°C-də 4,28 dəqiqə.

100 ml ağır neftə əlavə olunan asetalın miqdarı	Özlülüğü, dəqiqə	100 ml ağır neftə əlavə olunan ketalın miqdarı	Özlülüğü, dəqiqə
0,1	4,22	0,1	4,14
-	4,16	-	4,23
-	4,13	-	4,10
-	4,30		
0,2	4,02	0,2	3,98
-	4,11	-	4,02
-	4,16	-	4,12
-	4,21	-	4,18
0,5	3,47	0,5	3,38
-	3,58		
-	3,69		
-	3,42		
1,0	2,64	1,0	2,52
-	2,71	-	2,63
-	2,83	-	2,75
2,0	2,12	2,0	2,02
-	2,16	-	2,08
-	2,24		
-	2,31	-	2,14

Cədvəldən görünür ki, asetal və ketal ağır neftin özlülüynü kəskin aşağı salır. Muradxanlı sahəsindən götürülmüş neft nümunələrinə bu maddələrdən əlavə edildikdə neftin axıcılıq qabiliyyəti yüksəlir, onun boru kəmərləri ilə nəql olunmasına imkan yaranır.

Muradxanlı sahəsindən gətirilən ağır neftin 25°S-də viskozimetrdə təyin olunan özlülük 4,28-dir. Bu neftin 100-

2 ml ketal əlavə olduqda onun özlülük 25°S-də azalaraq 2,12 dəqiqəyə bərabər olur.

Cədvəl 3-dən görünür ki, asetalin və ketalın Muradxanlı neftinin özlülüyunü azaltması həm temperaturdan, həm də neftə əlavə olunan aşqarların miqdarından asılı olur. Həm temperatur, həm də əlavə olunan aşqarın miqdarı artdıqca neftin özlülüyü azalır. Əlavə olunan aşqarlar soyuq temperaturlarda belə neftin donmasının qarşısını alır, onu axıcı olmasını təmin edir. Ketal öz təsir gücünə görə asetaldan üstündür.

Alınmış alkilaminometilnaftalinləri ağır neftlərə əlavə etdikdə neftlərin özlülüklərini kəskin aşağı salaraq onların nəql olunmasını yaxşılaşdırır.

NƏTİCƏLƏR

1. Sumqayıt EP zavodunda EP-300 qurğusunda piroлиз prosesində əlavə məhsul kimi əmələ gələn ağır qatranlardan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin (naftalinin, antrasenin və fenantrenin) ayrılması üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, qatrandan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenləri pikrin turşusunun zəif kondensat məhlulu ilə ekstraksiya edib ayırmaq olur.
2. Müəyyən edilmişdir ki, kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin pikrin turşusu ilə klatrat kompleksləri qələvinin sulu məhlulu əlavə olunduqda aromatik karbohidrogenlərə və pikratlara parçalanırlar. Pikratların yenidən istifadə olunmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.
3. Qatrandan ayrılan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər qarışığından vakuum distillə və kalonkalı xroma-

- toqrafiya üsulunun birgə tətbiqi ilə fərdi naftalin, antrasen və fenantrenin ayrılması prosesi işlənib hazırlanmışdır.
4. EP-300 qurğusunda əmələ gələn ağır qatrandan ayrılmış kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərdən dördlü ammonium duzları sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr ağır neftlərin reoloji xassələrinin yaxşılaşdırılmasında aşqar kimi tətbiq oluna bilərlər. Göstərilmişdir ki, bu maddələrdən ağır neftlərə 0,005 - 0,03 % miqdarda əlavə edildikdə onların özlülükləri 1,5-6 dəfə azalaraq nəql olunması yaxşılaşır.
 5. Müəyyən edilmişdir ki, β -xlormetilnaftalin və 10-xlormetilanasen əsasında alınan dördlü ammonium duzları effektiv köpükəmələgətiricilər olub, yangınların söndürülməsində istifadə oluna bilər.
 6. Qatrandan ayrılmış naftalin və antrasen əsasında onların qlisidiloksimetiləvəzli törəmələri alınmış və bu birləşmələr əsasında maraqlı çevrilmələr aparılmışdır.
 7. Naftalinin və antrasenin olefinlərlə halogen-alkilləşmə reaksiyası yerinə yetirilmiş və bu reaksiyanın köməyi ilə müxtəlif sintetik və texniki əhəmiyyətə malik olan maddələr alınmışdır.

İşin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə öz əksini təpmişdir

1. Mövsümzadə M.M. Göyüşov Ş.Z. Proliz prosesindən alınan ağır qatranın xlormetilləşməsi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı. 2009, № 5, s. 48–49
2. Мовсумзаде М.М., Геюшов Ш.З. Выделение полициклических конденсированных ароматических углеводородов из остатков нефтехимических производств // Аз.хим. журнал, 2009, № 3, с. 115- 118

3. Мовсумзаде М.М., Геюшов Ш.З. Галогеналкилирова-ние нафталина 1-гептеном // Аз. хим. журнал, 2010, №2 с. 204–206
4. Геюшов Ш.З. Синтез и перспективы применения алкиламинометилнафталинов // Аз. хим. журнал, 2011, № 2 səh. 163–165
5. Göyüşov Ş.Z., Həsənova M.M. Neft-kimya sənayesində aşağı oktan ədədli benzinin pirolizindən əmələ gələn qatrandan kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin kompleks əmələgəlmə üsulu ilə ayrılması / Bakı Dövlət Universiteti. Koordinasion birləşmələr kimyası. V Respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, s. 64–65
6. Шабанов А.Л., Гахраманова З.О., Геюшов Ш.З., Гасанова У.А., Гасанова М.М., Асадов М.М. Синтез и свойства макрогетероциклов с пептидными фрагментами в кольце // Энциклопедия Инженера-химика. М.: 2013, № 6, с. 41–44
7. Göyüşov Ş.Z., Şabanov Ə.L., Həsənova M.M., Qəhrəmanova Z.O. EP qurğusunda əmələ gələn ağır piroliz qatranından aromatik karbohidrogenlərin ayrılması və onların əsasında sintezlər / Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti Ümummilli lider Heydər Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil” mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2013, s. 149–150
8. Mövsümzadə M.M., Göyüşov Ş.Z. Neft-kimya istehsalatları qalıqlarından tsiklopentadienin ayrılması və onun əsasında ferrosenin alınması // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, 2014, № 1, s. 48–50

Геюшов Шахин Захид оглы

Синтез и исследование азотосодержащих производных
на основе тяжелых фракций, образующихся на
установке EP-300

АННОТАЦИЯ

Разработаны методы выделения конденсированных ароматических углеводородов из смолы, выделенной из тяжелой, жидкой фракции с установки ЭП-300.

Изучено клатратообразование конденсированных ароматических углеводородов, содержащихся в смолах, с пикриновой кислотой. Получены и охарактеризованы различные клатраты.

Изучена экстракция конденсированных ароматических углеводородов с 1,35-трифторбензолом. Показана высокая селективность этого экстрагента по отношению конденсированных ароматических углеводородов. Показана возможность многократного применения этого экстрагента и после регенерации. На основе выделенных ароматических углеводородов были синтезированы азот- и галогеносодержащие производные, которые могут быть применены во многих областях технологии. Многие из них способны снизить вязкость тяжелых нефтей. Эти соединения могут быть использованы как поверхностноактивные вещества и как добавки к моторным топливам.

Goyushov Shahin Zahid oglu

Usin heavy fraction formed in EP-3plant for synthesis and applications of nitrogencontaining compounds

ABSTRACT

It has been developed separation methods of condensated aromatic hydrocarbons from tar of heavy luquid fraction of EP-300 plant.

It has been studed clathrateformation of condensated aromatic hydrocarbons, concontaining intar with picrin asid in sulfanal and carried out sedimentation of mixture of condensatedaromatic hydrocarbons inclathrate formswith picrin asid. It has beeninvestigated also extraction of condensatedaromatic hydrocarbons from tar with 1,3,5-three florine benzene. We have shown, that this extragent has high selectivity and can be applied many times after regeneration.

On the bases of separationaromatic hydrocarbons have been synthesides new nitrogen- and halogencontaining products, which can be used in many field of technology. Many of them able to decrease viscosity of heavy oils. Bisides these compound can be used as additives and sirfice activ compounds.

Yığılmaya verilib 09.01.2014. Çapa imzalanıb 10.01.2014.
Sifariş Kağız formatı 60×84 1/16 Tiraj 100 nüsxə.

ADNA-nın nəşriyyatı, Bakı, AZ 1010 Azadlıq pr. 34

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ
НАУКАЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

ШАХИН ЗАХИД оглыГЕЮШОВ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
АЗОТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ
ФРАКЦИЙ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА УСТАНОВКЕ
ЕП-300**

Специальность: 2314.01 – “Нефтехимия”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по технике

Баку – 2014