

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

Əlyazması hüququnda

XƏYALƏ HAMLET QIZI KƏSƏMƏNLİ
TƏBİİ NEFT VƏ BİTKİ MƏNŞƏLİ YAĞ TURŞULARININ
İMİDAZOLİNLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ DİZEL YANACAĞINA
AŞQAR KİMİ TƏTBİQİ

İxtisas: 2314.01– Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı-2016

Dissertasiya işi Gəncə Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

akademik

V.M. Abbasov

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru

A.H.Talıbov

kimya elmləri doktoru

S.Ə.Məmmədخانova

Aparıcı təşkilat: AMEA Akademik Ə. Quliyev adına Aşqarlar kimyası institutu “Yanacaqlara aşqarlar” və “Aşqarların texnologiyası” laboratoriyaları

Dissertasiyanın müdafiəsi «24» fevral 2016-ci il saat 10 – da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031 Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

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

Dissertasiya ilə AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «21» yanvar 2016-ci ildə paylanmışdır.

**D 01.031 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., prof.**



M.C.İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Giriş

Problemin aktuallığı. Məlum olduğu kimi imidazolinlər kation tipli səthi-aktiv maddələr sinfinə məxsusdur. Bu isə imidazolinlər və onların törəmələrinin sənayenin bir sıra sahələrində geniş miqyaslı tətbiq olunmasına imkan verir. Hazırda imidazolinlər inhibitor, dispergent, emulqator, antistatik maddələr, ağardıcı aktivatorları, bioloji aktiv maddələr və s. kimi sənayenin neftəməli, toxuculuq, boya istehsalı, yağ istehsalı və s. sahələrində tətbiq olunur.

İmidazolinlərin bu qədər geniş tətbiq sahəsini nəzərə alaraq hazırda onların sintezinin bir çox üsulları işlənib hazırlanmışdır. Bu sintez üsulları içərisində isə ən çox yayılan imidazolinlərin turşular və aminlərin qarşılıqlı termiki təsirinə əsaslanan klassik kimyəvi sintez üsuludur. Bununla yanaşı imidazolinlərin bir çox üzvi sintez üsulları və klassik üzvi sintez üsulları aşağı çıxım seçilik və böyük sintez müddəti kimi bir sıra çatışmayan cəhətlərə malikdir. Buna görə də hazırda bu sintez üsullarındakı yuxarıda göstərilən çatışmazlıqların aradan qaldırılması istiqamətində araşdırmaların aparılması üzvi sintezin qarşısında duran ən aktual məsələlərdən biridir.

Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən məlum olur ki, imidazolinlər və onların törəmələrinin geniş tətbiq sahəsinə malik olması daha çox onların quruluşları ilə əlaqədardır. Belə ki, imidazolinlər və onların törəmələri quruluşları və tərkiblərindəki funksional qruplarına (NH_2 , OH , SH , COOH və s.) görə çox aktiv üzvi birləşmələrdir. Bunu nəzərə alaraq qeyd etmək olar ki, imidazolinlər və onların törəmələrinin yeni tətbiq sahələrinin araşdırılması istiqamətində tədqiqat işlərini davam etdirmək məqsədəuyğun hesab oluna bilər.

Buna əsaslanaraq yerinə yetirilmiş tədqiqat işi imidazolinlərin yeni daha effektiv sintez üsulunun və tətbiq sahələrinin araşdırılmasına həsr olunmuşdur.

Təqdim olunan tədqiqat işində ultrasəsin yaratdığı kavitasiya effektinin təsiri ilə fərdi və bitki yağlarından ayrılan turşuların (FYT, BYT) və təbii neft turşularının (TNT) müxtəlif tip imidazolinlərinin yeni effektiv sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Bununla yanaşı imidazolinlərin yağlama və antistatik xassələrə malik olmasını nəzərə alaraq onların hidrotəmizlənmiş dizel yanacaq-

larına aşqar kimi tətbiqinin effektivliyi öyrənilmişdir.

İşin məqsədi. Yerinə yetirilmiş tədqiqat işinin məqsədi:

- ultrasəsin yaratdığı kavitasiya effektinin təsiri ilə FYT, BYT və TNT-nin müxtəlif tip (amino-, hidroksi- və amidoetil) imidazolinlərinin daha effektiv sintez üsulunun işlənilib hazırlanması,

- sintez olunmuş imidazolinlərin hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarına yağlama və antistatik xassələri yaxşılaşdıran aşqar kimi tətbiqinin öyrənilməsidir.

Elmi yenilik. Yerinə yetirilmiş tədqiqat işinin elmi yeniliyi aşağıdakılardan ibarətdir:

- ilk dəfə olaraq BYT və TNT-nin müxtəlif tip imidazolinlərinin klassik sintez üsuluna ultrasəsin yaratdığı kavitasiya effektini tətbiq etməklə sintez müddətini 2-4 dəfə qısaltmaq, çıxımı 7-15% artırmaq və sintez prosesinin seçiciliyini artırmaq mümkün olmuşdur.

- ilk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, FYT, BYT və TNT-nin müxtəlif tip (amino-, hidroksi- və amidoetil) imidazolinləri hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarına yağlama və antistatik xassələri yaxşılaşdıran çoxfunksiyalı aşqar kimi tətbiq oluna bilər.

- ilk dəfə olaraq müəyyən olunmuşdur ki, FYT və BYT-nin imidazolinlərinin yağlama xassəsi TNT-nin imidazolinlərindən nisbətən yüksək, antistatik xassəsi isə nisbətən aşağıdır.

Praktiki əhəmiyyəti.

TNT və BYT-nin turşularının müxtəlif imidazolinləri əsasında dizel yanacağı üçün çoxfunksiyalı aşqarların sintez üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın mövzusunə dair 17 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 7 məqalə-“Azərbaycan Kimya Jurnalı”, “Kimya Problemləri Jurnalı”, “Open Journal of Synthesis Theory and Applications”, “Journal of Advances in Chemistry”, “Автоматизированный комплекс и альтернативное топливо”, “International Journal of Emerging Engineering Research and Technology”, “Neft kimyası və Neft emalı prosesləri” jurnallarında dərc olunmuşdur. İşə aid 10 məruzə tezisi çapdan çıxmışdır.

İşin aprobasıyası. Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfranslarda dinlənilmiş və müzakirə edilmişdir. Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika elmi konfransının materialları (Bakı-2013); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci

ildönümünə həsr olunmuş XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri III respublika elmi konfransı (Bakı- 2014); 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry (Hurghada-2015), Euro-Eco-Hannover-2012, Das International Symposium, "Ökologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung"; Euro-Eco-Hannover-2013 Internationaler Kongress Fachmesse Ökologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung"; H.Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri" Elmi konfrans (Gəncə-2014); Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika konfransı (Bakı-2014), SOCAR 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists (Baku-2014), The 17th International Conference on Petroleum, Mineral Resources and Development (Cairo-2014); H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir biologiyanın və kimyanın aktual problemləri" elmi-praktik konfrans (Bakı-2015)

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, 214 ədəbiyyat istinadından, 78 şəkil, 38 cədvəldən ibarətdir və 175 səhifədə çap edilmişdir.

Fəsil I-də imidazolinlərin müxtəlif alınma üsulları və tətbiq sahələri haqqında məlumat verilmişdir.

Fəsil II-də imidazolinlərin sintezində istifadə olunmuş maddələrin təmizlik dərəcəsi, NMR və İQ spektrləri haqqında məlumat verilir. Bu fəsildə həmçinin bitki yağlarının etil spirti mühitində hidrolizindən yağ turşularının alınması üsulu, dizel yanacağının yağlama və xüsusi elektrik keçirmə qabiliyyətinin (XEKQ) ölçülməsi üsulları göstərilmişdir.

Fəsil III ultrasəsəsin yaratdığı kavitasiya effektinin tətbiqi ilə imidazolinlərin yeni sintez üsulu üçün optimal şəraitin müəyyən olunması istiqamətində aparılan tədqiqat işlərinə həsr olunmuşdur. Bu fəsildə həmçinin imidazolinlərin ultrasəsli və ultrasəsiz şəraitdəki sintez prosesinin nəticələri müqayisəli şəkildə verilmişdir.

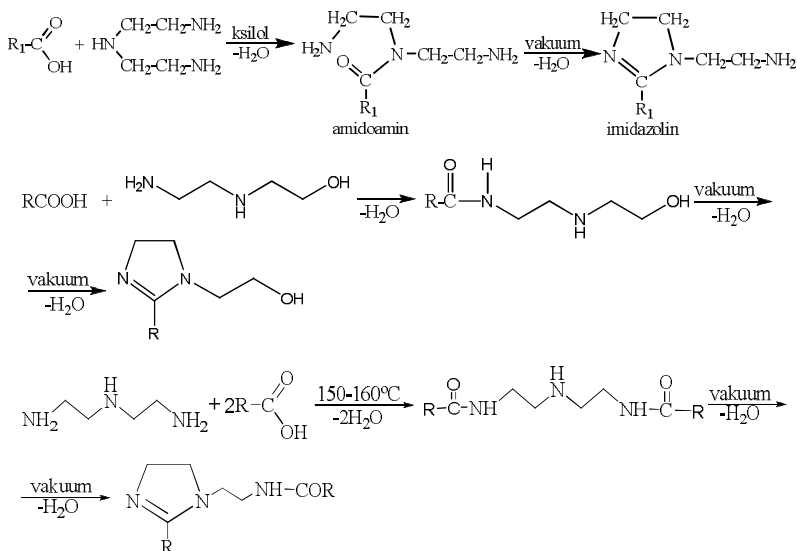
Fəsil IV müxtəlif turşuların amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Fəsil V müxtəlif turşuların amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1., FYT BYT və TNT -nin müxtəlif tip imidazolinlərinin sintezi

Təqdim olunan işdə FYT, BYT və TNT-nin amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinləri sintez olunmuşdur. İmidazolinlərin sintez reaksiyaları aşağıda göstərilir:



FYT-dan stearin, olein, linol, qamma-linolen turşularının (ST, OT, LT və QLT), BYT-dan pambıq, qarğıdalı və günəbaxan yağlarından ayrılmış turşuların (PYT, QYT və GYT) və TNT-nin 140-160°C (I fraksiya), 160-180°C (II), 180-200°C (III) və 140-200°C (ümumi) fraksiyalar əsasında aminoetil imidazolinlərin (AminoEİM) sintezinin optimal şəraiti cədvəl 1-də verilmişdir.

Optimal şəraitdə sintez olunmuş aminoetil imidazolinlərin quruluşları ^1H , ^{13}C NMR və İQ spektroskopiya üsulları ilə sübut olunmuşdur.

NT Ifr.AminoEİM-nin ^1H NMR spektrində 2,61, 2,82, 3,08, 3,39 və 3,56 m.h.-da müşahidə olunan piklər uyğun olaraq imidazolinin CH_2-NH_2 , CH_2-N , $\text{N}-\text{CH}_2$ və $\text{CH}_2\text{N}=\text{C}$ fragmentlərindəki metilen qruplarının protonlarına uyğun siqnalları xarakterizə edir və bu piklər intensivlikləri üç protona uyğun triplet siqnallar şəklində müşahidə olunurlar. Bununla yanaşı NT Ifr.AminoEİM-nin ^1H NMR spektrində 1.67

m.h.-da intensivliyi bir protona uyğun sinqlet siqnalda müşahidə olunur ki, bu siqnal imidazolinin amin qrupunun protonlarını xarakterizə edir.

Cədvəl 1

Ultrasəsın təsiri ilə FYT, BYT və TNT-nın aminoetil imidazolinlərin sintezinin optimal şəraiti

İmidazolinin şərti işarəsi	V _{tur.} :V _{amin}	Ultrasəsın amplitudası, %	τ _{sin.müd.} , saat	t _{son.} , °C	Çıxım, %
ST AminoEİm	1:1,5	60	4,5	200	91,8
OT AminoEİm					90,5
LT AminoEİm					92,6
QLT AminoEİm					93,6
PYT AminoEİm	1:1,5	60	5,0	220	90,3
QYT AminoEİm					92,7
GYT AminoEİm					91,2
NT I fr. AminoEİm	1:1	55	4,0	200	93,1
NT II fr. AminoEİm					93,5
NT III fr. AminoEİm					92,7
NT üm. fr. AminoEİm					92,5

NT I fr. AminoEİm-nin C₆D₆-da çəkilmış ¹³C NMR spektrində - N=CR-N- fraqmentindəki karbon atomuna aid pik 166,4 m.h.-da, -CH₂-N=CR- fraqmentindəki metilen qrupunun karbon atomuna aid pik 49.1-50,3, m.h.-da, -CH₂-N= fraqmentindəki karbon atomuna aid pik 52,1 m.h.-da, =N-CH₂- fraqmentindəki karbon atomuna aid pik 57,9 m.h.-da və -CH₂-NH₂ fraqmentindəki karbon atomuna aid pik isə 39,2-41,7 m.h.-da müşahidə olunur.

NT I fr. AminoEİm-nin İQ spektrində 724 cm⁻¹ CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin riyazi rəqsinə, 1375, 1450, 1422 cm⁻¹ CH₃ və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqsinə, 2856, 2922, 2949 cm⁻¹ CH₃ və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqsinə, 1604, 1649 cm⁻¹ imidazolin həlqəsindəki C=N rabitəsinə, 1208, 1250, 1545 cm⁻¹ imidazolin həlqəsindəki üçlü azota, 3235 cm⁻¹ isə NH₂ qrupundakı N-H rabitəsinin valent rəqsinə uyğundur.

Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə sintez olunmuş imidazolinlərin bəzi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Optimal şəraitdə sintez olunmuş imidazolinlərin fiziki-kimyəvi xassələri

İmidazolinin şərti işarəsi	Aqrekat halı	Rəngi	ρ , kq/m ³	Amin ədədi mq KOH/q imidazolin	Turşu ədədi mq KOH/q imidazolin
STAmionoElm	Özlülü maye	Tünd sarı	950	291	1,11
OTAmionoElm	Özlülü maye	Tünd sarı	940	279	1,10
LTAmionoElm	Özlülü maye	Açıq qəhvəyi	910	271	0,98
QLTAmionoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	920	275	1,10
PYTAmionoElm	Bərk	Açıq qəhvəyi	960	285	1,05
QYTAmionoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	960	285	1,12
GYTAmionoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	940	281	1,14
NT I fr. AminoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	980	278	1,2
NT II fr.AminoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	1010	285	1,24
NT III fr. AminoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	1020	291	1,27
NT üm fr. AminoElm	Özlülü maye	Tünd qəhvəyi	1040	295	1,12

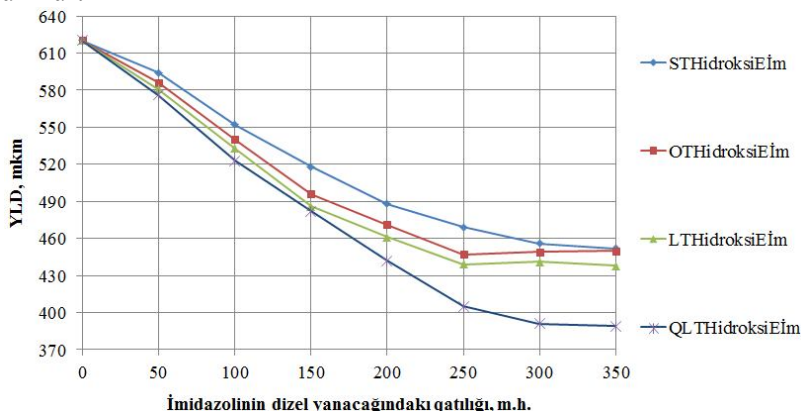
2. FYT, BYT və TNT-nin imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsirinin tədqiqi

Təqdim olunmuş işdə sintez olunmuş imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri öyrənilmişdir.

Şəkil 1-də FYT-nin hidroksietil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri göstərilmişdir. Göründüyü kimi FYT-na oxşar olaraq onların hidroksietil tipli imidazolinləri hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının yağlama keyfiyyətinin yüksəlməsinə səbəb olur. Tədqiqatlar göstərir ki, hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarına STHidroksiElm-nin 300 m.h., OTHidroksiElm və LTHidroksiElm -ün 250 m.h., QLTHidroksiElm-nin isə 200 m.h. əlavə olunması nəticəsində yağlama xassəsinə görə müasir tələblərə cavab verən dizel yanacağı almaq mümkündür və həmin dizel yanacağının istifadəsi zamanı yağlama xassəsinin göstəricisi olan yeyilmə ləkəsinin diametri (YLD) müasir dizel yanacaqları üçün qoyulmuş tələbdən, yəni 460 mkm-dən kiçik olur.

Bununla yanaşı şəkil 1-dən göründüyü kimi bu imidazolinlərin di-

zel yanacağının yağlama xassəsinə təsir göstərdiyi maksimum qatılıq STHidroksiEİm və QLTHidroksiEİm üçün 300 m.h., OTHidroksiEİm və LTHidroksiEİm üçün isə 250 m.h.-dır və bu qatılıqlardan sonra dizel yanacağının yağlama xassəsində nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunmur.



Şək.1. FYT-nın hidroksietil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağı-nın yağlama xassəsinə təsiri.

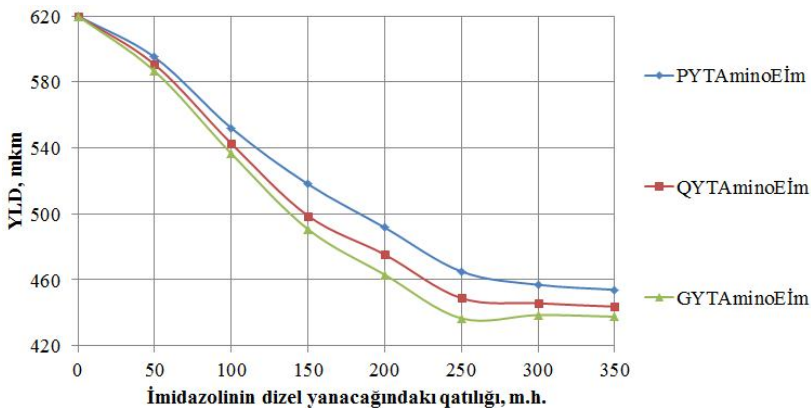
Nəticələrdən görüldüyü kimi LT əsasında alınan hidroksietil imidazolinlər digər hidroksietil imidazolinlərlə müqayisədə dizel yan-aclaqlarının yağlama xassəsinə daha effektiv təsir göstərir.

Şəkil 2-də PYT, QYT və GYT-nın aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri göstərilmişdir.

Şəkil 2-yə əsasən məlum olur ki, PYTAminoEİm, QYTAminoEİm və GYTAminoEİm-nin dizel yanacağındakı qatılığını artırdıqca dizel yanacağının yağlama qabiliyyəti yüksəlir. Belə ki, PYTAminoEİm-nin dizel yanacağındakı 50 m.h. qatılığında YLD 595 mkm olduğu halda, qatılığı 300 m.h.-dək artırdıqda YLD azalaraq 457 mkm olur. O cümlədən GYTAminoEİm və QYTAminoEİm-nin dizel yanacağındakı 300 m.h. qatılıqlarında YLD uyğun olaraq 446 və 439 mkm olur.

Digər tərəfdən qeyd etmək olar ki, PYTAminoEİm, QYTAminoEİm və GYTAminoEİ-nin dizel yanacağının yağlama qabiliyyətinə təsir göstərdiyi effektiv qatılıq PYTAminoEİm üçün 300 m.h., QYTAminoEİm və GYTAminoEİm üçün isə 250 m.h.-dır. Belə

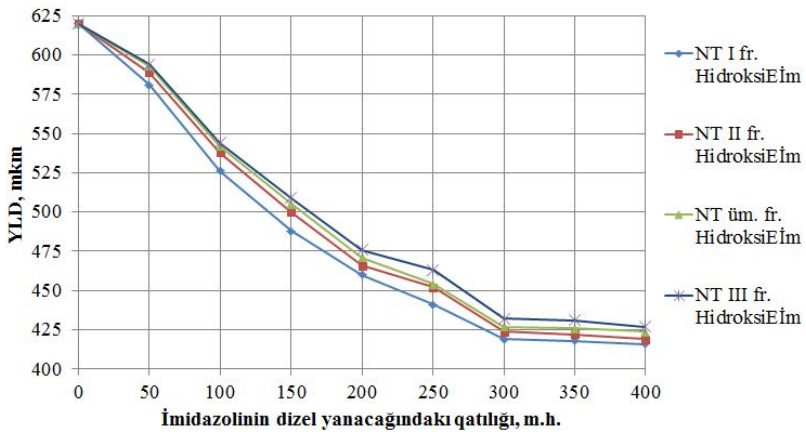
ki, verilmiş imidazolinlərin bu qatılıqlarında dizel yanacağı yağlama xassəsinə görə müasir tələblərə cavab verir. Bu qatılıqlardan yuxarı qatılıqlarda YLD-də nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunmur.



Şək.2. BYT-nın aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri.

Şəkil 3-də TNT-nin müxtəlif fraksiyaları əsasında alınan hidroksietil imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama qabiliyyətinə təsiri göstərilir. Göründüyü kimi TNT-nin aminoetil imidazolinlərinə oxşar olaraq hidroksietil imidazolinlərin də dizel yanacağındakı qatılığını artırıdığca dizel yanacağının yağlama keyfiyyəti yüksəlir. Belə ki, NT I fr. HidroksiEİm, NT II fr. HidroksiEİm və NT III fr. HidroksiEİm imidazolinlərin dizel yanacağındakı qatılığını 50 m.h.-dan 300 m.h.-a qədər artırıdığca YLD uyğun olaraq NT I fr. HidroksiEİm üçün 581 mkm-dən 419-mkm-ə qədər, NT II fr. HidroksiEİm üçün 589 mkm-dən 424 mkm-ə qədər, NT III fr. HidroksiEİm üçün isə 594 mkm-dən 432 mkm-dək azalır. Alınan nəticələrdən göründüyü kimi, NT I fr. HidroksiEİm üçün normal qatılıq 200 m.h. olduğu halda, NT II fr. HidroksiEİm və NT III fr. HidroksiEİm üçün 250 m.h.-dır. Normal qatılıq dedikdə imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama xassəsinə müasir tələblərə çatdırdığı qatılıq həddi nəzərdə tutulur. Bununla yanaşı qrafikdən göründüyü kimi imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsir göstərdiyi maksimum qatılıq həddi 300 m.h.-dır. Bu qatılıq-

dan yuxarı qatılıq həddində dizel yanacağının yağlama xassəsində nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunmur.



Şək.3. TNT-nin müxtəlif fraksiyaları əsasında alınan hidroksietil imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama qabiliyyətinə təsiri

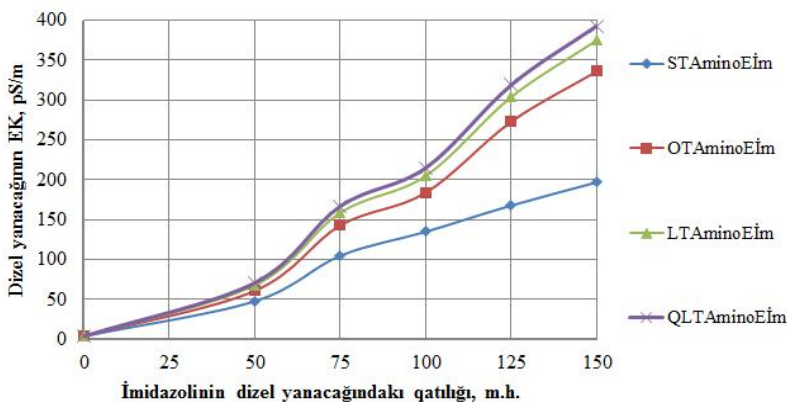
3. FYT, BYT və TNT-nin imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinə təsirinin tədqiqi

Təqdim olunmuş işdə sintez olunmuş imidazolinlərin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsiri öyrənilmişdir.

Şəkil 4-də FYT-nin aminoetil imidazolinlərinin dizel yacaqlarının antistatik xassəsinə təsiri göstərilir. Göründüyü kimi FYT-nin aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağına əlavə olunması dizel yanacağının antistatik xassəsinin yüksəlməsinə səbəb olur. Qrafik ayrılərə baxdıqda məlum olur ki, STAminoEİm-nin dizel yanacağına 125 m.h., OTAminoEİm 100 m.h., LTAminoEİm və QLTAmnoEİm-nin isə 75 m.h. qatılığında əlavə olunduqda dizel yanacaqlarının xüsusi elektrikkecirmə qabiliyyəti (XEKQ) müasir tələblərə cavab verir. Bununla yanaşı FYT-nin aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsir effekti STAminoEİm-OTAminoEİm-LTAminoEİm-QLTAmnoEİm sırasında yüksəlir.

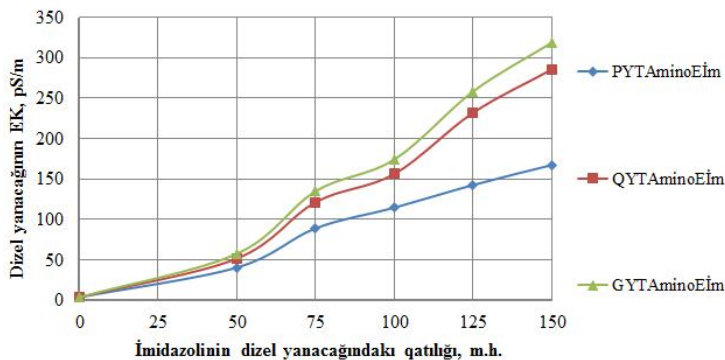
Şəkil 5-dən göründüyü kimi BYT-nin aminoetil imidazolinlərinin

dizel yanacağındakı qatılığının artmasına müvafiq olaraq yanacağın XEQQ də yüksəlmişdir.



Şəkil 4. FYT-nın aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinə təsiri

Şəkil 5-də BYT-nın aminoetil imidazolinlərinin dizel yacaqlarının antistatik xassəsinə təsiri göstərilir.

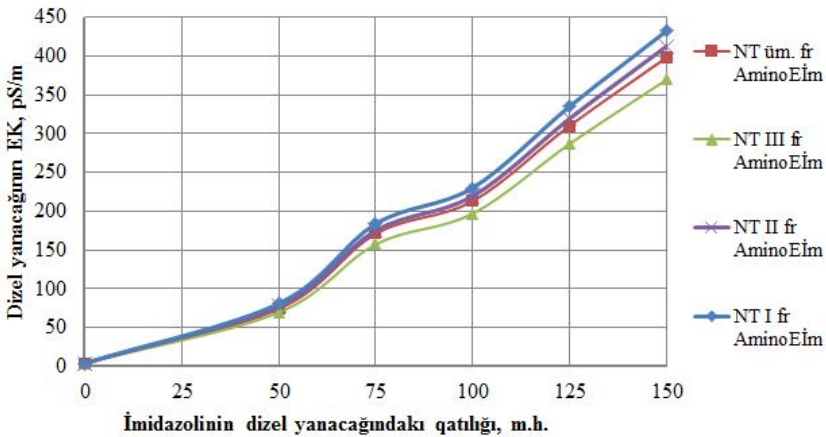


Şəkil 5. Müxtəlif BYT-nın aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinə təsiri.

Nəticələrə əsasən məlum olur ki, imidazolinlərin dizel yanacağındakı 50 m.h. qatılığında yanacağın antistatik effekti yüksəlsə

də (41-58 pS/m) müasir tələblərə çatmır. Lakin imidazolinlərin dizel yanacağındakı qatılığını artırdıqca QYTAmينوEİM (156 pS/m) və GYTAmينوEİM (174 pS/m) 100 m.h., PYTAmينوEİM-nin (167 pS/m) isə 150 m.h. qatılığındakı antistatik effektləri müasir tələblər səviyyəsinə (XEKQ>150 pS/m) çatmışdır. Bununla yanaşı nəticələrə əsasən məlum olur ki, imidazolinlərin antistatik təsir effekti PYTAmينوEİM-QYTAmينوEİM-GYTAmينوEİM sırasında artır.

Şəkil 6-da TNT-nin müxtəlif fraksiyalarının aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsiri göstərilir.



Şək.6. TNT-nin müxtəlif fraksiyalarının aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsiri.

Müəyyən edilmişdir ki, TNT-nin imidazolinlərinin dizel yanacağına əlavə olunması dizel yanacağının antistatik effektinin yaxşılaşmasına səbəb olmuşdur. Nəticələrdən görüldüyü kimi TNT-nin I, II və III fraksiyalarının aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağındakı 50 m.h. qatılığında XEKQ 81, 78 və 70 pS/m olduğu halda, qatılıq 150 m.h.-dək artırıldıqda XEKQ artaraq 432, 413 və 370 pS/m olmuşdur.

TNT-nin ümumi fraksiyası əsasında alınan aminoetil imidazolinlərin antistatik təsir effekti I və II fraksiya əsasında alınan aminoetil imidazolinlərdən aşağı, III fraksiya əsasında alınan aminoetil imidazolinlərdən isə yuxarı olduğu müşahidə olunmuşdur. Bununla yanaşı bütün fraksiyaların aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağındakı 75

m.h. qatılığında XEQ 171-184 pS/m intervalında dəyişərək antistatik effektdə qoyulan minimum tələbdən (XEQ>150 pS/m) yüksək olmuşdur.

TNT-nin aminoetil imidazolinlərində fraksiyanın qaynama temperaturunun artmasına müvafiq olaraq antistatik təsir effektinin azalması müşahidə olunmuşdur. Nəticələr göstərmişdir ki, TNT-nin aminoetil imidazolinləri daha aşağı qatılıqda yüksək antistatik effekt yaradır.

Aparılan tədqiqatlar zamanı məlum olmuşdur ki, yağ və TNT-nin imidazolinlərinin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsir effekti dizel yanacağının saxlanılma müddətindən də asılıdır. Məlum olmuşdur ki, imidazolinlər əlavə olunmuş dizel yanacağı qaldıqca onun antistatik təsir effekti artır. Bunu nəzərə alaraq FYT, BYT və TNT-nin amino- və hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağının XEQ qatqının əlavə olunduğu gün, 30, 45, 60, 75 və 90 gün sonra ölçülmüşdür. Alınan nəticələr cədvəl. 3-4-də göstərilir.

Cədvəl 3.

Dizel yanacağının saxlanılma müddətinin FYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərinin XEQ-nə təsiri.

Dizel yanacağının saxlanılma müddəti	FYT-nin <u>aminoetil</u> imidazolinlərinin XEQ, pS/m				FYT-nin <u>hidroksietil</u> imidazolinlərinin XEQ, pS/m			
	ST	OT	LT	QLT	ST	OT	LT	QLT
İlk gün	105	143	159	167	86	130	145	152
30 gün sonra	122	185	210	231	97	175	197	219
45 gün sonra	128	212	228	250	105	199	214	240
60 gün sonra	137	227	250	275	114	213	235	261
75 gün sonra	143	249	271	298	120	234	254	283
90 gün sonra	159	272	293	322	125	255	275	309

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi FYT-nin imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağının saxlanılma müddəti artdıqca XEQ artır. Belə ki, 75 m.h. FYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağının XEQ ilk gün müvafiq olaraq 105-167 pS/m və 86-152 pS/m intervalında dəyişdiyi halda, 90 gün sonra dizel yanacağının XEQ 159-322 pS/m və 125-309 pS/m intervallarınadək yüksəlmişdir. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, FYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərinin dizel yanacağının saxlanılma müddətindən

asılı olaraq antistatik effektin təsiri ST-OT-LT-QLT sırasında yüksəlir.

Cədvəl 4-də BYT-nin imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağıнын XEKQ-nin saxlanılma müddətindən asılı olaraq dəyişməsi göstərilir.

Cədvəl 4.

Dizel yanacağının saxlanılma müddətinin BYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərinin XEKQ-nə təsiri.

Dizel yanacağının saxlanılma müddəti	BYT-nin <u>aminoetil</u> imidazolinlərinin XEKQ, pS/m			BYT-nin <u>hidroksietil</u> imidazolinlərinin XEKQ, pS/m		
	PYT	QYT	GYT	PYT	QYT	GYT
İlk gün	89	122	135	76	114	128
30 gün sonra	100	136	151	85	128	143
45 gün sonra	125	170	189	106	160	179
60 gün sonra	134	182	203	114	172	191
75 gün sonra	147	201	223	125	189	211
90 gün sonra	154	209	232	130	197	219

Tədqiqatlar göstərir ki, FYT-əsaslı imidazoinlərə oxşar olaraq BYT-nin imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağının saxlanılma müddəti artdıqca dizel yanacağının XEKQ artır. Bununla yanaşı 75 m.h. BYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacaqlarının heç biri antistatik effektinə (89-135 pS/m və 76-128 pS/m) görə ilk gün müasir tələblərə ($XEKQ \geq 150$ pS/m) cavab vermir.

ST-na müvafiq olaraq PYTAminoElm əlavə olunmuş dizel yanacağı antistatik effektinə görə 90 gün sonra müasir tələblərə cavab versə də, bu turşuların hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağında bu fakt müşahidə olunmamışdır.

QYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağının antistatik effekti (170 və 160 pS/m) 45 gün sonra müasir tələblərə çatdığı halda, GYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacaqlarının antistatik effektləri (151 pS/m və 179 pS/m) uyğun olaraq 30 və 45 gün sonra müasir tələblərə cavab verir. Bundan başqa yanacağın saxlanılma müddətindən asılı olaraq BYT-nin imidazolinlərinin dizel yanacaqlarının antistatik effektinin yüksəlməsinə təsiri PYT-QYT-GYT imidazolinləri sırasında

yüksəlir.

Oxşar nəticələr TNT əsasında alınmış imidazolinlər üçün də müşahidə olunur.

Cədvəl 5.

Dizel yanacağının saxlanılma müddətinin TNT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərinin XEQQ-nə təsiri.

Yanacağının saxlanılma müddəti	TNT-nin müxtəlif fraksiyalarının <u>aminoetil</u> imidazolinlərinin XEQQ, pS/m			TNT-nin müxtəlif fraksiyalarının <u>hidroksietil</u> imidazolinlərinin XEQQ, pS/m		
	I fr.	II fr.	III fr.	I fr.	II fr.	III fr.
İlk gün	81	78	70	74	71	63
30 gün sonra	121	116	104	111	106	94
45 gün sonra	161	155	139	148	141	125
60 gün sonra	202	193	173	185	177	157
75 gün sonra	226	217	194	207	198	176
90 gün sonra	234	224	201	215	205	182

Cədvəl 5. -dən göründüyü kimi zaman keçdikcə dizel yanacağının antistatik effektindəki yüksəlmə TNT-nin fraksiya tərkibindən və imidazolinin tipindən asılı olaraq dəyişir. Məlum olmuşdur ki, TNT-nin I və II fraksiyasının aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağındakı 50 m.h. qatılığında antistatik effekt 45 gün sonra (161 pS/m və 155 pS/m), eyni qatılıqda III fraksiyanın aminoetil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağı antistatik effektinə görə 60 gün sonra (173 pS/m) müasir tələblərə ($XEQQ \geq 150 \text{ pS/m}$) cavab verir. Buna baxmayaraq nəticələr göstərir ki, 50 m.h. TNT-nin hər üç fraksiyasının hidroksietil imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağı 60 gün sonra antistatik effektinə görə (157-185 pS/m) müasir tələblərə cavab verir.

NƏTİCƏLƏR

1. Ultrasəsin təsiri ilə FYT və BYT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərin sintez prosesinin optimal şəraiti tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, imidazolinlərin yüksək çıxımla (91-94%) alındığı optimal şərait üçün ultrasəsin amplitudası 60%, turşu və aminin mol nisbəti 1:1,5, sintez müddəti isə 4-4.5 saat təşkil edir.

Təyin olunmuşdur ki, eyni üsulla TNT-nin amino- və hidroksietil imidazolinlərini yüksək çıxımla (92-94%) almaq üçün ultrasəsən amplitudası 55%, turşu və amin 1:1 mol nisbətində götürülməlidir. Bu halda sintez müddəti 4 saat təşkil edir.

2. Ultrasəsən təsiri ilə FYT və BYT-nin amidoetil imidazolinlərini yüksək çıxımla (94-95%) almaq üçün ultrasəsən amplitudası 70%, turşu və amin 2:1 mol nisbətində götürülməlidir. Bu halda sintez müddəti 2,4-2,5 saat təşkil edir.

TNT-nin amido imidazolinlərini eyni üsulla yüksək çıxımla (93-94%) almaq üçün ultrasəsən amplitudası 70%, turşu və amin 2:1 mol nisbətində götürülməlidir. Bu halda sintez müddəti 2,4-2,6 saat təşkil edir.

3. Müəyyən olunmuşdur ki, amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərin ultrasəssiz sintez üsulu ilə müqayisədə ultrasəsli sintez üsulunda sintez müddəti 2-4 dəfə azalır, çıxım isə 7-15% artır. Bununla yanaşı, ultarsəsli kavitasiya effektinin təsiri ilə imidazolinlərin sintez prosesinin daha seçici getməsi təyin olunmuşdur.
4. FYT və BYT-nin amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərinin hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarına antistatik aşqar kimi təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, XEQQ 4 pS/m olan hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına qeyd olunmuş imidazolinlərin 100-150 m.h. qatılığında əlavə olunması onun XEQQ-nin 150-300 pS/m-dək yüksəldərək müasir tələblərə ($XEQQ \geq 150$ pS/m) çatmasına səbəb olmuşdur.
5. Müəyyən olunmuşdur ki, TNT əsasında alınan amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlər 75-125 m.h. qatılıq intervalında hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına ($XEQQ=4$ pS/m) antistatik aşqar kimi istifadə oluna bilər. İmidazolinlərin bu qatılıq intervalında dizel yanacağının XEQQ 150-430 pS/m-dək yüksələrək müasir tələblərə ($XEQQ \geq 150$ pS/m) çatmışdır.
6. FYT və BYT-nin amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərin hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş imidazolinlərin yağlama xassəsi aşağı ($YLD=620$ mkm) olan dizel yanacağına 200-300 m.h. qatılıqda əlavə olunması onun yağlama xassəsinin müasir tələblərə ($YLD \leq 460$ mkm) çatmasına səbəb

olmuşdur.

7. FYT və BYT-nın amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərin hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Təyin olunmuşdur ki, FYT və BYT əsasında sintez olunmuş müxtəlif tip imidazolinlər 200-300 m.h. qatılıqda hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına ($YLD=620$ mkm) yağlama xassəsinə yaxşılaşdırıcı əlavə kimi istifadə oluna bilərlər. Bu zaman dizel yanacağı üçün YLD 430-450 mkm-dək azalaraq müasir tələblər üçün qoyulmuş ən minimum ($YLD \leq 460$ mkm) qiymətdən aşağı olur.
8. TNT-nın amino-, hidroksi- və amidoetil imidazolinlərin hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş imidazolinlərin yağlama xassəsi aşağı ($YLD=620$ mkm) olan dizel yanacağına 250-300 m.h. qatılıqda əlavə olunması onun yağlama xassəsinin müasir tələblərə ($YLD \leq 460$ mkm) çatmasına səbəb olmuşdur.
9. TNT və yağ turşularının (FYT və BYT) amino- və hidroksietil imidazolinlərin müqayisəsi göstərir ki, TNT-nın imidazolinləri daha yaxşı antistatik təsir effektinə malikdir. Belə ki, 75 m.h yağ turşularının imidazolinləri əlavə olunmuş dizel yanacağı antistatik effektinə görə 45-60 gün sonra müasir tələblərə cavab versə də, TNT-nın imidazolinləri üçün bu qatılıq həddi 50 m.h.-dir.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Valiyev Kh.R., Askerova E.N. Kasamanli Kh.H., Quliyev B.B. Improvement of the lubricating property of hydrotreated diesel fuels // Euro-Eco-2012 Hannover, 29-30 November 2012, p.11 Das International Symposium, "Ökologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung";
2. Kəsəmənli X.H. Stearin turşusu əsasında alınan imidazolinlərin dizel yanacağının yağlama xassəsinə artırıcı əlavə kimi tədqiqi // Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika elmi konfransının materialları I cild, Bakı-2013, s.37
3. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Kasamanli Kh.H., Valiyev Kh.R.. The study of the effect of individual fatty acids imidazolines on

- antistatic property of diesel fuels // Euro-Eco-2013,Hannover-2013, 29-30 November 2013, p.14 Internationaler Kongress Fachmesse Ökologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung”.
4. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Kəsəmənli X.H., Vəliyev X.R. Fərdi yağ turşularının amino- və hidroksetil imidazolinlərinin dizel yanacağına antistatik aşqar kimi tətbiqi // Kimya problemləri jurnalı № 4, Bakı-2013, s. 412-417
5. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Vəliyev X.R., Kəsəmənli X.H. Təbii neft turşularının müxtəlif fraksiyaları əsasında aminoetil imidazolinlərinin sintezi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş XXI əsrdə ekologiya və torpaq-şünaslıq elmlərinin aktual problemləri III respublika elmi konfransı.7-8 may 2014 cü il , Bakı, s. 49-50
6. Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Велиев Х.Р., Касаманли Х.Г. Использование ультразвуковой кавитации в синтезе аминокислот и гидроксипропилимидазолинов жирных кислот // Автогазозаправочный комплекс и альтернативное топливо, № 5(86), с.8-12, 2014
7. Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Велиев Х.Р., Адilov Р.Т., Касаманли Х.Г. Синтез имидазолинов на основе природных нефтяных кислот и применение их в качестве присадок к дизельным топливам // Neft kimyası və Neft emalı prosesləri, 15.4(60) 2014, s.374-381
8. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Kəsəmənli X.H., Vəliyev X.R. Kavitasiya effektinin təsiri ilə təbii neft turşularının aminoetil imidazolinlərinin sintezi // Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri Elmi konfrans, 12-13 may, Gəncə-2014 s.108-112
9. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Kəsəmənli X.H., Vəliyev X.R. Təbii neft turşularının aminoetil imidazolinlərinin dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsirinin tədqiqi // Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş resp konf., I cild, 2014. , s. 154-155
10. Kəsəmənli X.H., Məmmədova T.A., Vəliyev X.R., Adilov R.T. Təbii neft turşularının imidazolinlərinin dizel yanacağına aşqar kimi tətbiqi // SOCAR 1 st International Scientific Conference of young scientists and specialists,15-16 october, 2014, Baku, p.305-307
11. Abbasov V.M., Məmmədova T.A., Kəsəmənli X.H., Vəliyev X.R. Yağ turşularının imidazolinlərinin sintezi və dizel yanacağına aşqar kimi tətbiqi // Azərbaycan kimya jurnalı, № 2, 2014, s. 21-25

12. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Kasamanli X.H., Valiyev Kh.R. The Application of imidazolines Synthesized on the Basis of Vegetable Oil Acids as Additives Increasing Lubricity of Diesel Fuel // The 17th International Conference on Petroleum, Mineral Resources and Development, 9-11 February, 2014, Egypt, p.107
13. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Valiyev Kh.R., Kasamanli Kh.H. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels // Open Journal of Synthesis Theory and Applications, 2015, 4, scirp.org/journal/ojsta, p.33-39
14. Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Велиев Х.Р., Исаева Х.А., Адиллов Р.Т., Касаманли Х.Г. Оптимизация синтеза имидазолинов на основе природных нефтяных кислот под воздействием ультразвуковой кавитации // H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “ Müasir biologiyanın və kimyanın aktual problemləri “ elmi-praktik konfrans, 5-6 may, Gəncə-2015. s.240-244
15. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Valiyev Kh.R., Adilov R.T., Kasamanli Kh.H. // Synthesis of imidazolines on the basis of natural oil acids and their application as additives to diesel fuel// 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry, 14-17 february 2015, Hurghada, Egypt, p.257
16. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Valiyev Kh.R., Namazov A.A., Kasamanli Kh.H. // The application of amino- and hydroxyethyl imidazolines of petroleum acids as multifunctional additives for diesel fuel// Journal of Advances in Chemistry, Vol.11, No.10, Page.3828-3833, www.cirjac.com, August, 2015
17. Kasamanli Kh.H. The comparative research of the antistatic property of imidazolines of petroleum and oil acids // International Journal of Emerging Engineering Research and Technology, Vol.3, Issue1, 2016, p. 216-221

РЕЗЮМЕ

Хаяла Гамлет кызы Касаманли

Синтез имидазолинов природных нефтяных и жирных кислот растительного происхождения и применение их в качестве присадок к дизельному топливу

2314.01-нефтехимия

Представленная диссертационная работа посвящена синтезу аминоэтиловых, амидоэтиловых, гидроксидэтиловых имидазолинов природных нефтяных, модельных жирных кислот и жирных кислот растительных масел и применению их в качестве много функциональных добавок к дизельным топливам.

В этой работе синтез amino-, amido и гидроксидэтиловых имидазолинов нефтяных и жирных кислот растительных масел проведен с использованием эффекта ультразвуковой кавитации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование эффекта ультразвуковой кавитации позволяет снизить продолжительность реакции по сравнению с классическим методом в 2-5 раза с выходом синтезированных имидазолинов 92-97%. Условия проведения процесса при этом следующие: продолжительность синтеза 4 часа, мольное отношение кислоты и амина 1:1, амплитуда ультразвуковых колебаний 55%, конечная температура процесса 200°C.

Структуры amino-, amido- и гидроксид-этиловых имидазолинов нефтяных и жирных кислот, полученных при оптимальных условиях, подтверждены ЯМР (300 МГц, Брукер) и ИК (500-3500 см⁻¹, Брукер) спектроскопическими методами.

Полученные имидазолины исследованы в качестве противозносной и антистатической добавки к малосернистым дизельным топливам. Выявлено улучшение смазывающих и антистатических свойств исследованных дизельных топлив при концентрации синтезированных имидазолинов в них 200-250 м.д.

Abstract

Khayala Hamlet Kasamanli

Synthesis of imidazolines of natural petroleum and plant origins fatty acids and application as an additive to diesel fuel

2314.01-petrochemistry

The present dissertation has been devoted synthesis of imidazolines of natural petroleum and plant origins fatty acids and application as an additive to diesel fuel.

In the present work amino-, amido- and hydroxyethyl imidazolines of petroleum and fatty acids have been synthesized using the cavitation effects created by ultrasound. The results obtained show that by applying ultrasound cavitation effect to the classical method of imidazolines synthesis the duration of the synthesis can be reduced 2-5 times in comparison with the order methods of synthesis, yield of imidazolines of 92-97% can be obtained. Synthesis period for this method was set for 4 hours. Molar ratio of acid and amine was 1:1, the amplitude of the ultrasonic processor as 55%, and the final temperature was set to 200⁰C.

The structure of the hydroxy- and aminoethyl imidazolines of petroleum and fatty acids was confirmed by IR (500-3500 cm⁻¹, Bruker) and NMR (300 MHz, Bruker) spectroscopy.

The obtained imidazolines were investigated as antiwear and antistatic additives to low sulfur diesel fuels. The improvement of the lubricating and antistatic properties of diesel fuels at a concentration 200-250 ppm of synthesized imidazolines in them was found out.



Çapa imzalanmışdır: 19.01.2016

Kağızın formatı: 60x90 1/16

Tiraj: 100 nüsxə

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им.академика Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

ХАЯЛА ГАМЛЕТ кызы КАСАМАНЛИ

**Синтез имидазолинов природных нефтяных и жирных кислот
растительного происхождения и применение их в качестве
присадок к дизельному топливу**

Специальность: 2314.01 - Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертация на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам**

Баку - 2016