УДК 661.725.68

МИНЕРАЛ КИСЛОТАЛАР ИШТИРОКИДА МАХСАР МОЙИНИ Н-БУТИЛ СПИРТИ БИЛАН ЭТЕРИФИКАЦИЯЛАШКИНЕТИКАСИ

Х.С.Фозилов.
Бухоро Давлат Техника университети
С.М.Туробжонов.
Тошкент Давлат Техника университети
С.Ф.Фозилов
Бухоро Давлат Техника университети

Аннотация. Мақолада махсар мойини н-бутанол билан кислотали катализаторлар иштирокида этерификация қилиш реакциясининг кинетикаси ўрганилган. Тадқиқотлар 55-70 °C ҳароратларда сульфат ва хлорид кислоталар ёрдамида олиб борилди. Реакция жараёни реакцион аралашманинг нисбий қовушқоқлиги ўзгариши орқали баҳоланди. Реакция тезлик константалари ва активация энергияси қийматлари аниқланди. Олинган натижалар дизел ёқилғилари учун самарали присадкалар ишлаб чиқишда қўлланилиши мумкин.

Калит сўзлар: махсар мойи, н-бутанол, этерификация, реакция кинетикаси, кислотали катализатор, нисбий қовушқоқлик, активация энергияси, дизел ёқилғиси присадкалари.

Аннотация. В статье изучена кинетика реакции этерификации сафлорового масла н-бутанолом в присутствии кислотных катализаторов. Эксперименты проведены при температурах 55-70 °C с использованием серной и соляной кислот. Процесс оценивался по изменению относительной вязкости реакционной смеси. Определены константы скорости реакции и энергия активации. Результаты могут быть использованы при разработке присадок для дизельных топлив.

Ключевые слова: сафлоровое масло, н-бутанол, этерификация, кинетика реакции, кислотный катализатор, относительная вязкость, энергия активации, присадки к дизельному топливу.

Annotation. The kinetics of safflower oil esterification with n-butanol in the presence of acid catalysts was investigated. Experiments were carried out at 55-70 °C using sulfuric and hydrochloric acids. The reaction progress was evaluated by changes in relative viscosity. Reaction rate constants and activation energy were determined. The results can be applied in the development of diesel fuel additives.

Keywords: safflower oil, n-butanol, esterification, reaction kinetics, acid catalyst, relative viscosity, activation energy, diesel fuel additives.

КИРИШ.

ISSN 3030-3907

Ҳозирги кунда барча мамлакатларда долзарб ҳисобланган нефт-газ саноатининг ривожланиши ва экологик хусусиятлари яхшиланган, дизел ёқилғиси ишлаб чиқаришни кескин ривожланмоқда. Дизел ёқилғисига бўлган эҳтиёжнинг қондирилиши ишлаб чиқаришда ноанъанавий манбаларни жалб қилиш билан бирга турли хилдаги присадкалардан фойдаланиш билан ҳам боғлиқ. Шу сабабли, дизел ёқилғиларининг таркиби ва сифатини яхшилаш, эксплуататцион хоссаларини оширувчи янги таркиб присадкалар олиш технологияларини ишлаб чиқиш ва амалиётга қўллаш муҳим вазифалардан бири бўлиб қолмоқда.

Жаҳон миқиёсида таркиби ва тузилиши аввалдан бегиланган дизел ёқилғиларини физик-кимёвий ҳамда мойловчанлик хоссаларини яхшиловчи присадкалар синтез қилиш, уларнинг таъсир механизмини аниқлаш, технологиясини ишлаб чиқишга йўналтирилган бир қатор илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада физик-кимёвий ва эксплуататцион хоссалари яхшиланган, экологик тоза дизел ёқилғилари таркибларини аниқлаш, сифат ва миқдор кўрсатгичларини ноанъанавий хомашёлар асосида синтез қилиб олинган присадкалар ҳисобига бойитиш, самарали ва кўп функцияли присадкалар ишлаб чиқариш технологияларини такомил-лаштириш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилиб, ушбу турдаги турли хилдаги присадкаларни табиий мойларни спиртлар билан этерификациялаш натижасида олиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади[1-2].

Этерификациялаш бу - кислота ва спирт аралашувида мураккаб эфир ҳосил бўлиши билан борадиган реакциядир. Унинг кинетикаси спирт, кислота концентрацияси, ҳарорат ва катализатор жуда таъсир этади. Реакция тезлиги шартларга боғлиқ бўлиб, катализаторлар реагентларни активлаштириш орқали содир бўлади. Ўсимлик мойларини алифатик спиртлар билан этерификация қилиш реакциясининг кинетикасини ўрганишда жуда чекланган миқдордаги ишлар бағишланган.

Н-бутанол билан эфирлаштирилган реакция кинетикаси қуйидаги жуда муҳим факторларга биноан ўрганиши мумкин: ҳарорат, катализатор (масалан, кислотали), реагентлар концентрацияси ва давомийлиги. Реакция очиқ ҳаракатли бўлиши билан ишлаш учун хусусий кинетик моделлардан фойдаланилади. Эфирлаштириш тезлиги номинал концентрацияга боғлиқ бўлиб, катализатор алоҳида роль ўйнайди. Бу жараённи фаоллаштиришда гидролиздан назорат қилиш маъносини беради. Бундан ташқари, нашр этилган кўпгина кинетик тадқиқотлар ишқорий катализатор иштирокида этерификация реакциясини кўриб чиқади.

ISSN 3030-3907

Оддий реакциялар кинетикаси одатда массалар таъсири қонуни ёрдамида тавсифланади. Кўп компонентли тизимларда массалар таъсири қонунини қўллаш учун тизимдаги реакциялар тўплами, реакцияга киришувчи компонентлар, оралиқ моддалар ва реакция маҳсулотларининг концентрация-си ҳақида маълумотга эга бўлиши керак. Ушбу ҳолатлар туфайли кимёвий ўзгаришлар тўпламини тўғри тасвирлашга уриниш кичик амалий натижа билан катта ҳисоб-китобларга олиб келади [3].

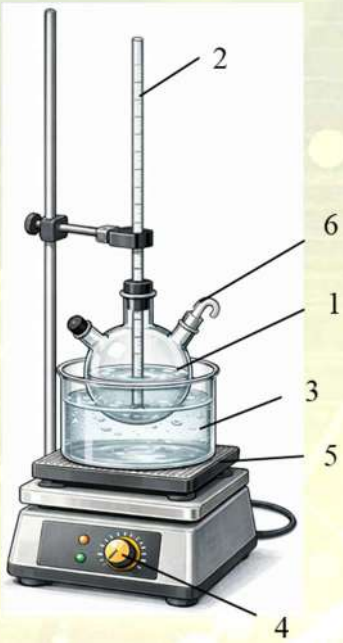
Минерал кислоталар иштирокида махсар мойини н-бутил спирти билан этерификация қилиш жараёнини тавсифлаш учун биз 20 ^{0}C да ўлчанган реакция аралашмасининг кинематик қовушқоқлиги динамикасин ўрганиб чиқдик.

Тажриба қисми. Ушбу тажриба ишида этерификация реакцияси асосида 55-70 ^{o}C ҳароратларда масхар мойи таркибидаги ($C_{17}H_{35}COOH$) стераин ёки октадекан кислота иштирокида Н-бутилстериат мураккаб эфирини синтез жараёнидаги кинетик ўзгаришлари келтирилган.

Тажрибани олиб боришда стерарин кислотаси (99,9 %,), н-бутанол (99,97 %, натрий гидроксиди (98,8 %,) ва метанол (99,9 %,) кимёвий моддалардан фойдаланилган.

Этерификатсия жараёни 1-расмда келтирилган схема бўйича йиғилган қурулмаларида амалга оширилди. Дастлаб думалоқ тубли колбага 20 мл стеарин кислотаси ва 26,8 мл н-бутанол солиниб, аралашма 70 ^{o}C гача қиздирилди сўнгра катализатор қўшилишидан олдин, қиздирилгандан сўнг биринчи намуна олинди. Шундан кейин реакцияни бошлаш мақсадида аралашмага 0,025 г катализатор (стеарин кислотага нисбатан 0,01 мол %) қўшилди ва ҳар 10-15 дақиқада 1 млдан намуналар олиниб 5 мл метанол (метанол ҳарорати 5 °C) билан суюлтирилди, реакция кескин совуши натижасида этерификация жараёни тўхтади. Тажриба якунлангач, барча намуналар натрий гидроксид эритмаси билан титрланиб, кислота концентрациясининг (мол/л) вақтга боғлиқлиги аниқланди.

ISSN 3030-3907



1-расм. Этерификация жараёни кинетикасини ўрганиш лаборатория қурилмаси

1-уч бўғизли колба, 2-симобли термометр, 3-сув ҳамоми, 4- ҳароратни назорат қилиувчи 5- иситгичли магнит араштиргич, 6-намуна олувчи жой,

Қулайлик учун мутлақ қовушқоқлик қийматлари (1) формуладан фойдаланган ҳолда ҳисобланган нисбий кинематик қовушқоқликка алмаштирилди (1, 2 - жадваллар):

$$\nu_i = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \quad (1)$$

Бу ерда V_1-кинематик қовушқоқликнинг жорий қиймати, мм^2/с; V_0-кинематик қовушқоқликнинг бошланғич қиймати, мм^2/с;

Нисбий қовушқоқликнинг вақти боғлиқлиги графикларини ясашда характерли эгри чизиқларни оламиз (2,3-расмлар).

Нисбий қовушқоқликнинг (2,3-расмлао) жараён вақтида нисбатан ўзгариш эгри чизиқлари соф мойини этерификация қилишда хромотографик усулда реакция аралашмасидаги эфирлар миқдорини аниқлашда илгари олинган ўхшаш боғлиқликлар билан яхши мос келади [4-5].

Натижаларни шарҳлашда тадқиқотчилар кислоталида ҳам, ишқорий катализаторда ҳам этерификация жараёни жараён давомида кинетиканинг ўзгариши билан содир бўлади деб ҳисоблашади. Фараз қилинишича, биринчи босқичда жараён диффузион соҳага ўтади.

ISSN 3030-3907

1-жадвал

98%-ли сульфат кислота иштирокида (мойга 2% масс) қайта этерификациялашда реакцион аралашманинг нисбий қовушқоқлиги.

Вақт дақиқа	Реакцион аралашма қовушқоқлиги, мм^2/с, ҳароратларда ^{0}C						
	Магнит аралаштиргичда				Аралаштирмасдан туриб		
	85	95	105	115	85	95	105
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0069	0,0363	0,0188	0,0360	0,0000	0,0000	0,0011
20	0,0728	0,1233	0,1591	0,3422	0,0000	0,0609	0,0891
30	0,1933	0,2696	0,3326	0,5055	0,0033	0,0682	0,1550
40	0,2273	0,3572	0,4285	0,5317	0,0404	0,0720	0,3165
50	0,3170	0,4341	0,4900	0,5508	0,0480	0,0804	0,4510
60	0,4142	0,4821	0,5244	0,5873	0,0546	0,0852	0,5219
90	0,4865	0,5440	0,5704	0,6141	0,0736	0,1893	0,5805
120	0,5528	0,5638	0,5909	0,5917	0,2236	0,4305	0,5877
150	0,5555	0,5878	0,5926	0,5961	0,3675	0,5368	0,5932
180	0,6012	0,5990	0,6009	0,6048	0,5053	0,5944	0,6015

2-жадвал

37 %-ли хлорид кислота иштирокида (мойга 2% масс.) қайта этерификациялашда реакцион аралашманинг нисбий қовушқоқлиги

Вақт дақиқа	Реакцион аралашма қовушқоқлиги, мм^2/с, ҳароратларда ^{0}C						
	Магнит аралаштиргичда				Аралаштирмасдан туриб		
	85	95	105	115	85	95	105
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0443	0,0904	0,1733	0,0947	0,0210	0,0559	0,1262
20	0,1404	0,2616	0,2776	0,1668	0,0603	0,0659	0,1887
30	0,2221	0,3333	0,3064	0,1942	0,1245	0,1893	0,2883
40	0,2915	0,3492	0,3705	0,2519	0,1638	0,3177	0,4018
50	0,3406	0,4186	0,3879	0,2588	0,2524	0,3564	0,4068

ISSN 3030-3907

60	0,3410	0,4232	0,3891	0,2602	0,3282	0,4178	0,4023
90	0,5190	0,4881	0,4317	0,2642	0,3968	0,4649	0,4350
120	0,4944	0,5362	0,4371	0,2656	0,4405	0,4970	0,4416
150	0,5277	0,5701	0,4371	0,2656	0,4986	0,5219	0,4593
180	0,5398	0,5215	0,4430	0,2519	0,5053	0,5252	0,4566

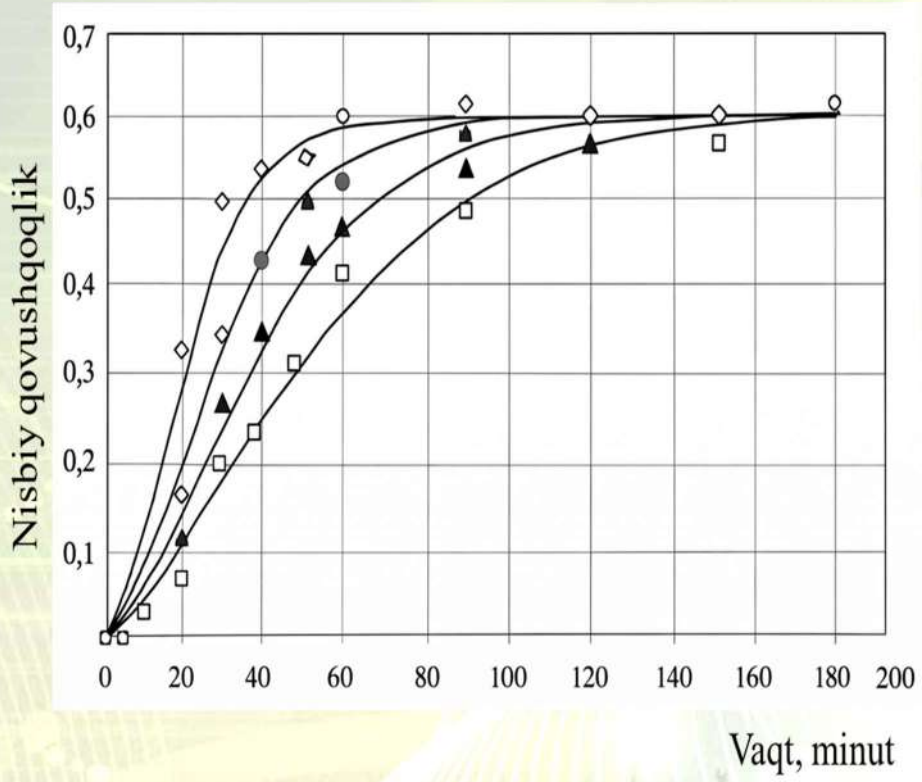
Реакция паст тезликда маълум бир чегара миқдори ҳосил бўлгунча давом этади, улар эмульгатор вазифасини бажаради, реагентлар аралашмасининг катализатор билан контакт юзасини оширишга ёрдам беради [6]. Шундан кейин реакция тезлиги кескин ошади ва мувозанатга яқинлашганда пасаяди.

Этерификациялаш жараёнини математик ифодалаш учун турли кинетик тенгламалар синаб кўрилган. Натижада вақт мобайнида мойнинг ўзгариш даражасини характерловчи реакцион аралашма қовушқоқлигининг боғлиқли-гини ифодалаш учун (2) тенглама қўлланилган.

$$\frac{d\nu_i}{dt} = k\,(\nu_m - \nu_i)\,(M_0 + \nu_i) \quad (2)$$

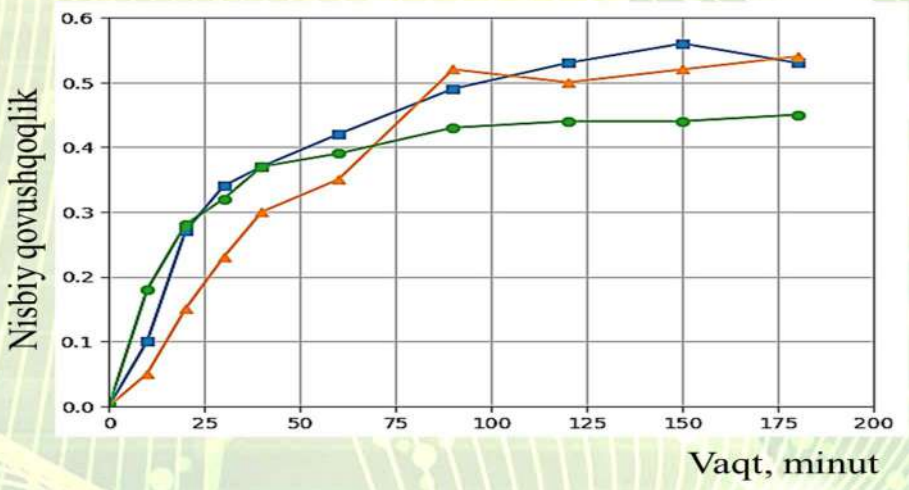
Бу ерда V_m-реакция бу шароитлари учун аралашманинг максимал мумкин бўлган нисбий қовушқоқликни кўрсатадиган константа; M_0-реакциянинг бошланғич лаҳзасида индукцион даврни тавсифловчи константа;

ISSN 3030-3907



■ – 85^{0}C; ▲ - 95^{0}C; ● - 105^{0}C; ♦ - 115^{0}C;

2-расм. Махсар мойини н-бутанол билан сульфат кислота иштирокида этерификация қилиш натижасида олинган реакция аралашмасининг нисбий қовушқоқлигининг ўзгариши динамикаси (6:1 га тенг бўлган спирт: мойнинг моляр нисбати, хомашёга ҳисоблаганда катализатор миқдори 2% масс.)



■ – 85^{0}C; ▲ - 95^{0}C; ● - 105^{0}C;

3-расм. Махсар мойини н-бутанол билан хлорид кислота иштирокида этерификация қилиш натижасида олинган реакция аралашмасининг нисбий қовушқоқлигининг ўзгариши динамикаси (6:1 га тенг бўлган спирт: мойнинг моляр нисбати, хомашёга ҳисоблаганда катализатор миқдори 2% масс.)

ISSN 3030-3907

(2) дифференциал тенгламанинг ечими бўлиб қуйидаги тенглик ҳисобланади

$$kt = \frac{1}{\nu_m + M_0} \ln\left[\frac{\nu_m (M_0 + \nu_i)}{M_0 (\nu_m - \nu_i)}\right] \quad (3)$$

(3) тенгламадан V_1 нинг вақтга боғлиқлиги учун ифодани ҳосил қиламиз.

$$\nu_t = \frac{M_0 \left(e^{(\nu_0 + M_0)kt} - 1\right)}{1 + \frac{M_0}{\nu_0} e^{(M_0 + \nu_0)kt}} \quad (4)$$

Тажриба натижалари математик ишланганда k, V_m, M_0, коэффициентлари аниқланди.

Реакция сульфат кислотада ўтказилганда V_m, M_0, коэффициентларининг қиймати хомашёнинг бу тури учун 85-115 ^{0}C ҳароратларда ўзгармас бўлади ва V_m=0,59; M_0=0,100 ни ташкил қилади.

Хлорид кислотада реакция учун 85-105 ^{0}C ҳароратларда ўзгармас бўлиб константа M_0=0,200 қиймати ҳисобланади. V_m қиймати пасаяди, чунки хлорид кислотада реакцияда 105 ^{0}C дан юқори бўлган ҳароратларда буғланиш сабабли катализаторнинг йўқолишлари содир бўлади. K коэффициенти этерификация реакцияси константасининг зохирий константаси бўлиб ҳисобланади. K катталиги ҳароратга боғлиқ бўлган функция ҳисобланади ва Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

$$k = A_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

Бу ерда: E-этерификация реакциясининг зохирий активация энергияси, кЖ/моль; A_0-экспоненциал олди кўпайтувчи, мин$^{-1}$, R-универсал газ доимийси, Ж/(моль.К); Т-ҳарорат, К иккала катализатор иштирокида этерификация реакция тезлигининг зохирий константаси қиймати ҳарорат ошиши билан ошади.

Активациянинг зохирий энергия қийматини координаталарда тўғри чизиқ эгилиш бурчагининг тангенси бўйича аниқлаймиз (3.5-расм).

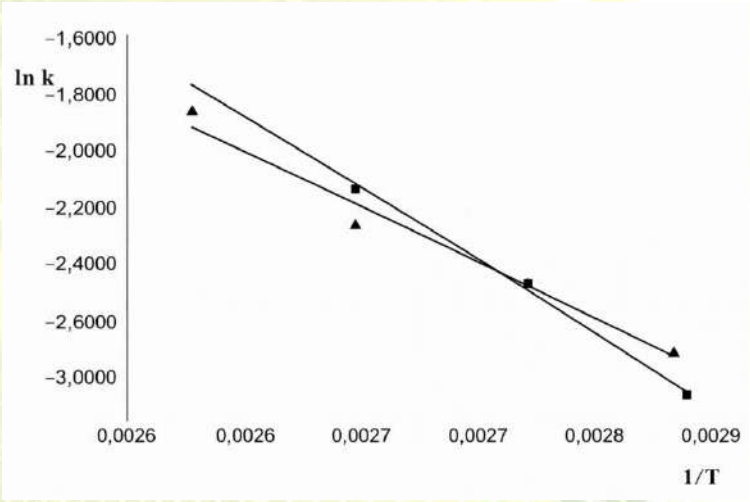
$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Сульфат кислота иштирокидаги реакция иштирокидаги реакция учун активациянинг зохирий энергияси E=8070 кал/мол (33813 ж/моль) ни хлорид кислота эса E=10672 кал/моль (33813 ж/моль)ни ташкил қилади. Ўсимлик мойларини алифатик спиртлар билан этерификациялаш реакциясининг активация энергияси 8000-20000 кал/моль (33520-83800 ж/моль) чегарасида ётибди, бу эса бизнинг олинган натижаларимиз билан мувофиқлашади [7].

ISSN 3030-3907

Нисбий қовушқоқлиги вақт ичида ўзгаришининг ҳисоблаб чиқилган эгри чизиқлари (3 тенглама бўйича) 1.2 ва 3.4 расмларда келтирилган, у ерда экспериментал натижалар нуқталар билан белгиланган.

Этерификация жараёнида активация энергияси график орқали аниқланади. Берилган маълумотга кўра, биринчи активация энергияси Et_1 = 0.33 эВ, иккинчи активация энергияси Et_2 = 0.8 эВ тенг. Ушбу қийматлар реакциянинг жуда муҳим усулларига (масалан, катализаторларнинг таъсирини ўзгартириш) таъсир этиши мумкин. Графикда активация энергияси фоизи йўлларини ўзгартириш, шу жумладан катализаторларнинг давомийлиги ва реакция жуда кўп ҳаракатдаги моделларга боғлиқ бўлиши мумкин.



▲ – *сульфат кислотада этерификация;*
■ – *хлорид кислотада этерификация;*

4-расм. Махсар мойини этерификация жараёнининг активация энергиясини аниқлаш

Кўриниб турибдики, таклиф қилинган кинетик тенглама (3) ҳароратлар ва реагент ва катализаторнинг концентрациялари текширилган диапазонида этерификация жараёнини адекват баён этади. Олинган натижалар саноат шароитида этерификация реакторини моделлаштиришда қўлланилган[8].

Шундай қилиб, масхар мойи таркибидаги стераин кислотанинг н-бутанол билан стераин кислотаси иштирокида, турли ҳароратларда олиб борилган этерификация реакциясининг кинетикаси ўрганилганда стераин кислота бўйича иккинчи тартибли эканлиги маълум бўлди шунингдек 55 - 70 °C ҳароратларда тўғри реакция тезлик константалари аниқланиб, улар асосида активация энергияси E_a ҳисоблаб топилди. Ушбу натижалар таққосланганда қаттиқ фазали катализаторлар иштирокида олинган қийматлар фарқ қилиши бу эса н-бутилстериат синтезида катализатор сифатида юқори самарадорлик эга эканлиги тажрибалар асосида исботланди.

ISSN 3030-3907

ФОЙЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ:

1. Фозилов Ҳ.С., Мавланов Б.А., Фозилов С.Ф., Турсунов Б.Ж., Дизель ёқилғиларининг мойловчанлик хоссаларини яхшилаш // Фан ва технологиялар тараққиёти Илмий техникавий журнал. 2022. № 1. 39-44 б.
2. Fozilov H.S. Mahalliy ikkilamchi xom-ashyolar asosida dizel yoqilg‘isining moylovchanlik xossalarini yaxshilovchi prisadkalar olish texnologiyasini ishlab chiqish. Avtoreferat falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi –Toshkent.-2024.-48 b.
3. Доломатов М.Ю. Фрагменты теории реального вещества. - М.: Химия, 2005.-208 с.
4. Nye M.J., Williamson T.W., Deshpande S., Schrader J.H., Snively W.H., Yurkewich T.P., French C.L. // J. Am. Oil Chem. Soc. - Vol. 60. - 8. - 1983. - C 1598-1601.
5. Freedman B., Butterfield R. O., Pryde E. H. // J. Am. Oil Chem. Soc. - Vol. 63. -10.-1986.-C 1375-1380.
6. Мамарасулова З.В., Громова В.В.. Этерификация пентаэритрита на гетерогенных катализаторах. //Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: материалы конференции - СПб.: КИНЕФ, 2006. - С. 149.
7. О.А. Баулин, М.Н. Рахимов. Влияние различных классов углеводородов на смазывающую способност дизелных топлив с улучшенными экологическими показателями. //Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006) Материалы конференции -СПб.: КИНЕФ. 2006.-129 б.
8. Сидрачева И. И. Синтез противоизносной присадки к дизелным топливам на основе рапсового масла и н-бутилового спирта: дис. канд. техн. наук: 02.00.13. - Защищена 22.12.2009 - 117 б.

ISSN 3030-3907