

UOT 665.753.4 ; 547. 7. 033. 23

BİTKİ YAĞLARI ƏSASINDA ALINAN TURŞULARIN VƏ ONLARIN MONOETİLENQLİKOL EFİRLƏRİNİN AZ KÜKÜRDÜLÜ DİZEL YANACAQLARININ YAĞLAMA XASSƏSİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI**V.M.Abbasov, T.A.Məmmədova, X.R.Vəliyev, X.H.Kəsəmənli, B.B.Quliyev***Azərbaycan Milli EA-nın Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025 Bakı, Xocalı pr., 30; e-mail: xeyyam-chem@mail.ru*

Pambıq, günəbaxan və qarğıdalı yağlarının hidrolizindən alınan turşuların etilenqlikolla monoetilenqlikol efirləri sintez olunmuşdur. Hidrolizdən alınan turşuların və onların monoetilenqlikol efirlərinin dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, turşuların və onların monoetilenqlikol efirlərinin verilmiş dizel distillatındakı 50 ppm qatılığında dizel distillatı yağlama xassəsinə görə dizel yanacaqlarına qoyulmuş müasir tələblərə cavab verir.

Açar sözlər: bitki yağları, etilenqlikol, monoetilenqlikol efirləri, dizel yanacağı.

Məlum olduğu kimi müasir dizel yanacaqlarına qoyulan tələblərdən biri də kükürdün miqdarının faizin mində bir hissəsinə qədər (0.005-0.001%) məhdudlaşdırılmasıdır. Lakin tədqiqatlar göstərmişdir ki, dizel yanacaqlarının kükürd, azot və oksigen saxlayan birləşmələrdən təmizlənməsi yanacağın yağlama xassəsinə mənfi təsir göstərir. Belə ki, hidrotəmizləmə zamanı yanacaq səthində qoruyucu təbəqə əmələ gətirən səthi-aktiv maddələrin yanacaqdan çıxarılması prosesi də baş verir.

Buna görə də hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə artırmaq üçün ən real üsul, yeyilmənin qarşısını alan aşqarlardan istifadə etməkdir. Məhz bu aşqarların tətbiqindən sonra az kükürlü yanacaqların istehsal həcmi sürətlə artmışdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, yeyilmə əleyhinə aşqar kimi yüksək səthi aktivliyə və metal səthlərə qarşı yaxşı adsorbsiya olunmaq

xüsusiyyətlərinə malik birləşmələrin istifadəsi daha məqsədəuyğundur.

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması göstərmişdir ki, ən çox yeyilmə əleyhinə istifadə olunan aşqarlara bitki yağları və onların müxtəlif törəmələri [1-4], bir və çoxatomlu spirtlər və onların sadə efirləri [5-7], karbon turşularının amidləri [8,9], borat turşusu və onun karbon turşuları ilə efirləri [10, 11] və s. istifadə olunur.

Bu aşqarlara nəzər saldıqda məlum olur ki, onların tərkibində -COOH, -CHO, -OH, -COOCH₃, -NH₂ kimi funksional aktiv qruplar var. Məlum olmuşdur ki, yalnız oksigen saxlayan funksional aktiv qrupların dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri COOH > CHO > OH > COOCH₃ > C=O > C-O-C sırasında azalır [1]. Görülən tədqiqat işi bitki yağlarından alınan turşuların və bu turşuların monoetilenqlikol efirlərinin az kükürlü dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsirinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təqdim olunmuş tədqiqat işində pambıq, günəbaxan və qarğıdalı yağlarından (PY, GY, QY) alınan turşuların (PYT, GYT, QYT) və bu turşular əsasında alınan monoetilenqlikol efirlərinin (PYMEQE, GYMEQE, QYMEQE)

az kükürlü dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Baza dizel distillatı kimi hidrotəmizləməyə uğradılmış dizel distillatından istifadə olunmuşdur və onun xassələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

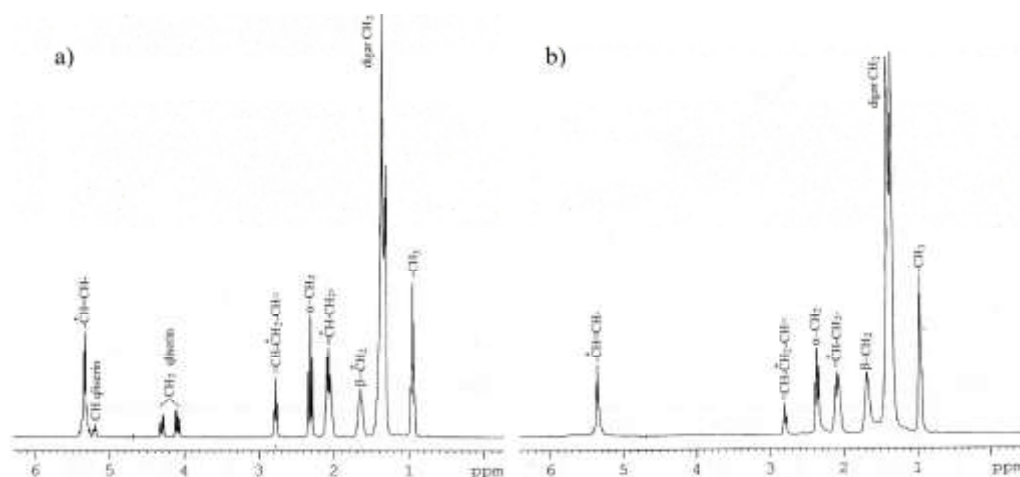
Cədvəl 1. Tədqiqat prosesində istifadə olunan dizel distillatlarının fiziki-kimyəvi xassələri.

Göstəricilər	Təmiz dizel distillatı
Setan ədədi	47
Sıxlıq, 20°C-də kq/m ³	849.5
Kinematik özlülük, mm ² /s 20°C-də	2.23
Turşuluq, mq KOH/100 sm ³ yanacaq	0.01
Fraksiya tərkibi, °C	
qaynama başlanğıcı	190
10% distillə temperaturu	210
50% distillə temperaturu	270
90% distillə temperaturu	335
96% distillə temperaturu	345
Alışma temperaturu °C	73
Karbohidrogen tərkibi, %	
Aromatik	21.23
Parafin -Naften	78.52
Doymamış	0.25
Ümumi kükürdün miqdarı, % kütlə	0.011
Donma temperaturu, °C	-36
Bulanma temperaturu, °C	-28
Suyun miqdarı, %	yox
Yağlama xassəsi, mm (orta qiymət)	0.592

Tədqiqat işində istifadə olunan turşular pambıq, günəbaxan və qarğıdalı yağlarının hidrolizindən alınmışdır. Hidroliz prosesi spirt mühitində aparılmış və bu zaman yağ turşuları

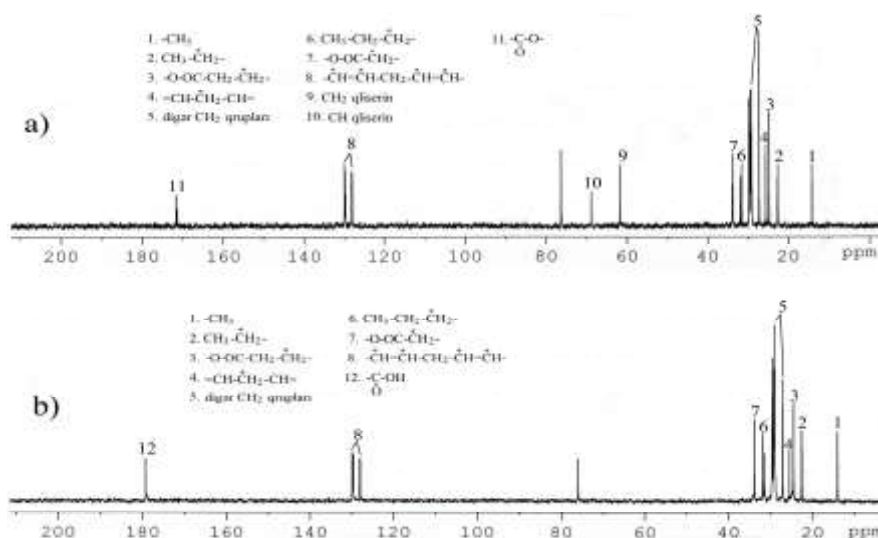
88-93% çıxımla alınmışdır.

Şəkil 1-2-də PY-nın və PYT-nın CDCl₃ həlledicisində çəkilmiş ¹H NMR spektrləri verilmişdir.

**Şəkil 1.** PY-nın (a) və PYT-nın (b) ¹H NMR spektrləri.

PYT-nın ¹H NMR spektri ilə PY-nın ¹H NMR spektrinin müqayisəsindən görünür ki, PY-nın qliserin fraqmentinin CH (5.15 ppm) və

CH₂ (4.28 və 4.12 ppm) qruplarının hidrogen atomlarını xarakterizə edən piklər PYT-nın ¹H NMR spektrində yoxdur.



Şəkil 2. PY-nın (a) və PYT-nın (b) ^{13}C NMR spektrləri

Şəkil 2-yə əsasən PY-nın və PYT-nın ^{13}C NMR spektrlərinin müqayisəsindən görünür ki, PY-nın qliserin fraqmentinin CH və CH_2 qruplarının karbon atomlarını xarakterizə edən piklər (69.0 və 62.1 ppm) PYT-nın ^{13}C NMR

spektrində yoxdur. Oxşar nəticələr QYT və GYT-nın NMR spektrlərində də müşahidə olunmuşdur. Hidroliz prosesindən alınan turşuların xassələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Bitki yağlarından alınan turşuların fiziki-kimyəvi xassələri.

Turşular Göstəricilər	PYT	GYT	QYT
Orta moekul kütləsi, q/mol	230	239	237
Turşu ədədi mq KOH/q turşu	220	242	238
Yod ədədi q I/100 q turşusu	105	118	112
Sıxlıq 20°C-də kq/m ³	879.2	884.5	895.3

Tədqiqat işində həmçinin bu turşuların etilenqlikolla alınmış monoetilenqlikol efirlərindən də istifadə olunmuşdur.

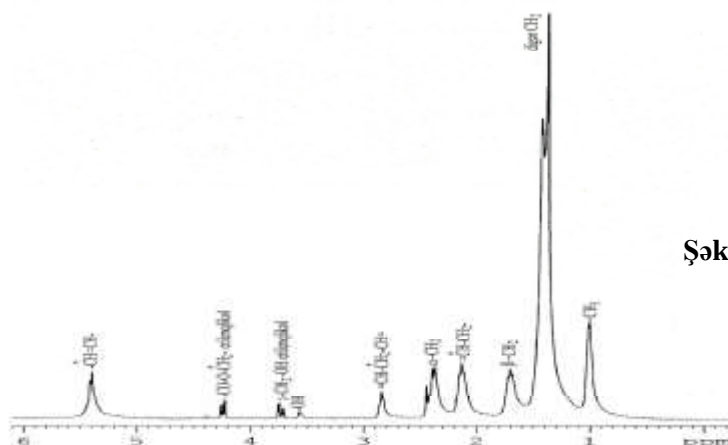
Efirlərin sintezi KU-2-8 katalizatorunun iştirakında turşular və qlikolun 1:4 mol nisbətində, 140°C temperaturda, katalizatorun turşuların kütləsinə görə hesablanmış 3.5% miqdarında aparılmışdır. Bu zaman monoetilenqlikol efirləri 78-82% çıxımla alınmışdır.

Şəkil 3-4-də PYTMEQE-nin NMR spektrləri verilmişdir.

PYT-nın (şəkil 1 (b)) və PYTMEQE-nin ^1H NMR spektrlərinin (şəkil 3) müqayisəsindən görünür ki, efirlərin ^1H NMR spektrində etilenqlikol fraqmentini xarakterizə edən əlavə piklər əmələ gəlmişdir. 3.72 və 3.78 ppm-də müşahidə olunan piklər etilenqlikol fraqmentinin sərbəst OH qrupunun birləşdiyi

CH₂ qrupunun hidrogen atomlarını, 4.22 və 4.25 ppm-də əmələ gələn piklər etilenqlikol fraqmentinin efir qrupuna birləşdiyi CH₂

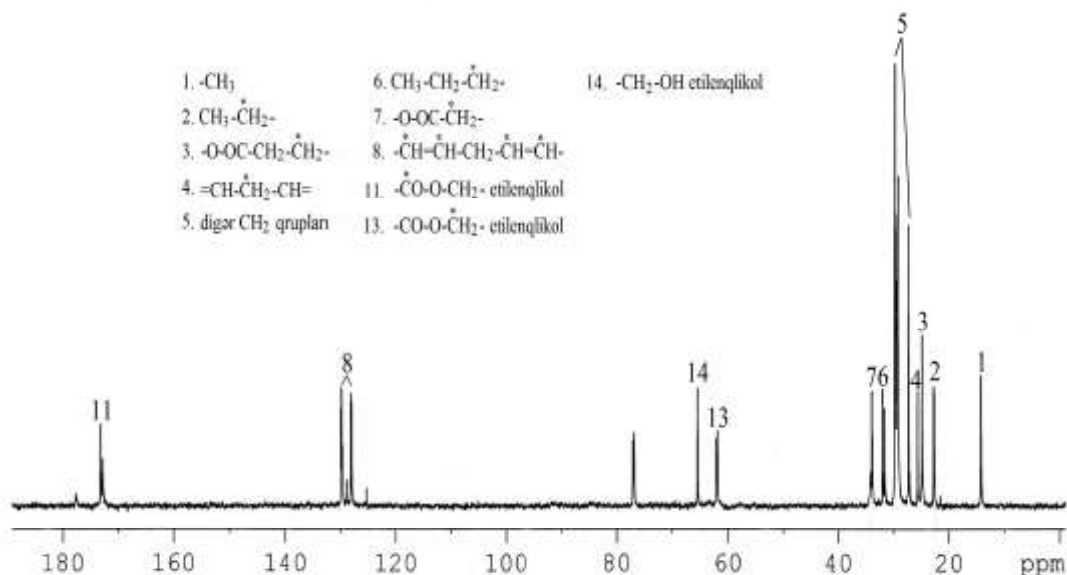
qrupunun hidrogen atomlarını, 3.56 ppm-də müşahidə olunan piklər isə OH qrupunun hidrogen atomunu xarakterizə edir.



Şəkil 3. PYTMEQE-nin ¹H NMR spektri

Alınan ¹³C NMR spektrlərin müqayisəsindən görünür ki, efirlərin ¹³C NMR spektrində 62.0 və 65.0 ppm-də müşahidə olunan piklər PYT-nın ¹³C NMR spektrində (şəkil 2 (b)) yoxdur. Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki,

monofirlərin ¹³C NMR spektrində 62.0 ppm-də müşahidə olunan pik monofirlərin etilenqlikol fraqmentinin sərbəst OH qrupunun birləşdiyi karbon atomunu, 65.0 ppm-də müşahidə olunan pik isə etilenqlikol fraqmentinin efir qrupuna birləşdiyi karbon atomunu xarakterizə edir.



Şəkil 4. PYTMEQE-nin ¹³C NMR spektri.

Cədvəl 3. Bitki yağlarının hidrolizindən alınan turşuların monoetilenqlikol efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri.

Göstəricilər	Bitki yağlarından alınan turşuların monoetilenqlikol efirləri		
	PYTMEQE	GYTMEQE	QYTMEQE
Sıxlıq, 20°C-də kq/m ³	955.6	960.7	957.4
Turşu ədədi, mq KOH/q efir	7.3	9.1	8.6
Efir ədədi, mq KOH/q efir	186	190	195
Hidroksil ədədi, mq KOH/q efir	86	90	88
Kinematik özlülük, mm ² /s	6.45	6.35	6.39
Donma temperaturu, °C	-16	-18	-18
Yod ədədi, q I/100 q efir	33.87	52.10	49.60

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Hidrotəmizləməyə uğradılmış baza dizel distillatının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi baza dizel distillatı yağlama xassəsinə görə (0.592 mm) müasir dizel yanacaqlarına qoyulan tələblərə (≤ 0.460 mm) cavab vermir.

Bitki yağlarından alınan turşuların və bu turşuların monoetilenqlikol efirlərinin verilmiş dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsirini öyrənmək üçün qeyd olunmuş maddələr baza dizel distillatına 25-150 ppm qatılıq intervalında əlavə olunmuş və bundan sonra dizel distillatının yağlama xassəsi yoxlanılmışdır.

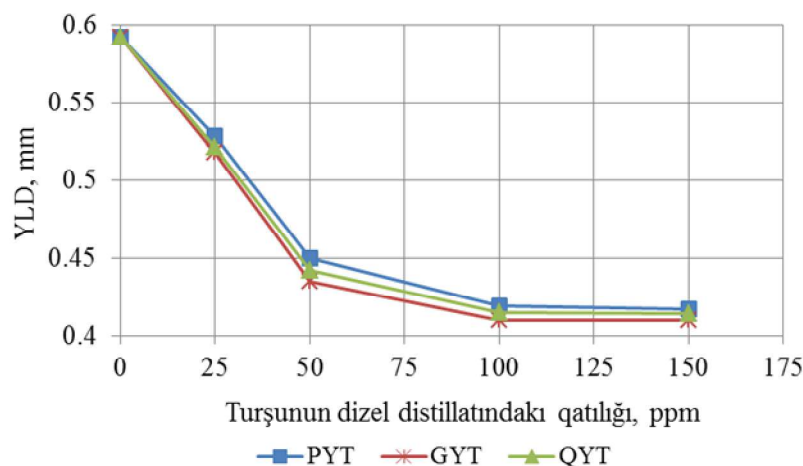
Dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə xarakterizə edən yeyilmə ləkəsinin diametri (YLD) sürtünmə maşınında təyin olunmuşdur. Sürtünmə maşını içərisi sınaq üçün nəzərdə tutulan yanacaqda doldurulan hermetik kameradan, yastı disk küreciklərə sıxan və ox boyu yüklənmə qüvvəsini dəyişməyə imkan verən yüklənmə sistemi və yanacaq qızdırıcı sistemdən ibarətdir.

Sınaqlar aşağıdakı rejim parametrlərində aparılmışdır.

Kürələr LUX-15 markalı polad materiladan hazırlanmışdır. Kürələrə nisbətən diskin sürüşmə sürəti 1.17 m/s, ox boyu disk kürelərə sıxan qüvvə – 100 N, kamerada yanacağın temperaturu 60 °C, sınağın aparılma müddəti 30 dəq olmuşdur.

Şəkil 5-də PYT, GYT və QYT-nun dizel yanacağının yağlama xassəsinə təsiri göstərilmişdir.

Şəkil 5-də təsvir olunmuş ayrılardan faktiki olaraq görünür ki, hər üç bitki yağı əsasında alınan turşuların dizel distillatındakı qatılığını artırıdığca dizel distillatının yağlama xassəsi yüksəlir. Belə ki, PYT-nun 25 ppm qatılığında YLD 0.529 mm olduğu halda artıq 50 və 100 ppm-də YLD uyğun olaraq 0.450, 0.419 mm olmuşdur. O cümlədən GYT və QYT-nın dizel distillatındakı 25, 50 və 100 ppm qatılıqlarında YLD uyğun olaraq 0.518, 0.435, 0.410 ppm və 0.522, 0.442, 0.415 ppm olmuşdur.



Şəkil 5. PYT, GYT və QYT-nun dizel yanacağına yağlama xassəsinə təsiri.

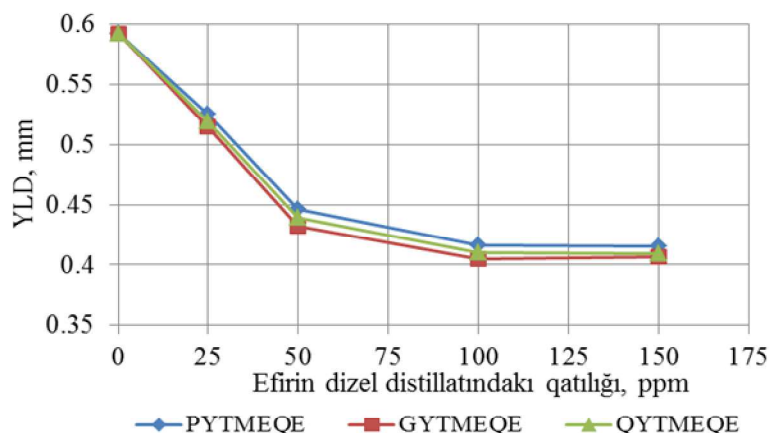
Şəkil 5-də göstərilmiş ayrılərə əsasən qeyd etmək olar ki, hər üç bitki yağı əsasında alınan turşuların dizel yanacağına yağlama xassəsinə təsir göstərdiyi effektiv qatılıq 100 ppm-dir. Turşuların 100 ppm-dən yuxarı qatılıqlarında YLD-də nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunmur. Buna baxmayaraq alınan nəticələrin analizi göstərir ki, turşuların 50 ppm qatılığında artıq dizel distillatı yağlama xassəsinə görə müasir dizel yanacaqlarına qoyulmuş tələblərə cavab verir.

Digər tərəfdən bir faktı da qeyd etmək lazımdır ki, bitki yağlarından alınan turşuların dizel distillatının yağlama xassəsinə təsiri $PYT < QYT < GYT$ sırasında artır. Bu isə onu göstərir ki, GYT dizel distillatının yağlama xassəsinə nisbətən daha yaxşı təsir göstərir. Bunun səbəbini aşağıdakı kimi izah etmək olar.

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki, doymamış turşular doymuş turşulara nisbətən daha yaxşı yağlama xassəsinə malikdir [1]. Belə ki, tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, stearin ($C_{17}H_{35}OOCH_3$), olein ($C_{17}H_{33}OOCH_3$) və linolen ($C_{17}H_{31}OOCH_3$) turşularının metil efirlərinin yağlama xassəsi $C_{17}H_{35}OOCH_3 < C_{17}H_{33}OOCH_3 < C_{17}H_{31}OOCH_3$ sırası üzrə artır ki, bu da bu sıra üzrə doymamış rabitələrin artması ilə izah olunur.

$PYT < QYT < GYT$ sırasında yod ədədinin (cədvəl 2) və buna müvafiq olaraq doymamış turşuların artması verilmiş sırada yağlama xassəsinin artması səbəbini yuxarıdakı qaydada izah etməyə imkan verir.

Şəkil 6-dan göründüyü kimi bitki yağlarından alınan turşulara oxşar olaraq onların monoetilenqlikol efirlərinin dizel yanacağındakı qatılığını artırıdıda dizel distillatının yağlama xassəsi artır. Belə ki, PYTMEQE, GYTMEQE və QYTMEQE-nin dizel distillatındaki qatılığını 25-ppm-dən 100 ppm-ə qədər artırıdıda YLD-nin qiyməti PYTMEQE üçün 0.525-dən 0.413 mm-əqədər, GYTMEQE üçün 0.515 mm-dən 0.405 mm-ə qədər, QYTMEQE üçün isə 0.519 mm-dən 0.410 mm-ə qədər azalmışdır və göründüyü kimi efirlərin 100 ppm-dən yuxarı qatılıqlarında isə YLD-də nəzərəcarpacaq dəyişiklik müşahidə olunmamışdır. Efirlərin 50 ppm qatılığında isə dizel distillatı yağlama xassəsinə görə müasir dizel yanacaqlarına qoyulmuş tələblərə cavab verir. Monoetilenqlikol efirlərinin dizel distillatının yağlama xassəsinə təsiri $PYTMEQE < QYTMEQE < GYTMEQE$ sırası üzrə artır. Bunun da səbəbi yuxarıda qeyd olunduğu kimi bu sıra üzrə doymamışlığın artması ilə izah oluna bilər.



Şəkil 6. PYTMEQE, GYTMEQE və QYTMEQE-nin dizel distillatının yağlama xassəsinə təsiri.

Digər tərəfdən məlum olmuşdur ki, turşuların yağlama xassəsinə təsiri bu turşuya müvafiq monoqlikol efirin yağlama xassəsinə təsirindən bir qədər aşağıdır. Bunuda səbəbini turşuların bir ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$), efirlərin isə iki aktiv polyar qrupa ($-\text{OH}$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$) malik olması ilə izah etmək olar.

Alınan nəticələrin ümumi təhlilinə əsasən sonda qeyd etmək olar ki, PYT, GYT, QYT və həmçinin bu turşular əsasında alınan monoetilenqlikol efirlərinin dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə yüksəldən əlavə kimi istifadəsi tövsiyyə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

- Gerhard K., Kevin R. S. Lubricity of components ofb and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. // Energy and Fuels. 2005. 19. P.1192-1200.
- Arkoudeas P., Zannikos F., Lois E. The tribological behavior of essential oils in low sulphur automotive diesel. // Fuel. 2008. 87. P.3648-3654.
- United States Patent 2006/0213118 A1. Low-sulfur diesel fuel and use of fatty acid monoalkyl esters as lubricant improvers for low-sulfur diesel fuels. / Mittelbach M., Koncar M., Hammer W., et al. 28.09.2006.
- Сидрачева И.И. Синтез противоизносной присадки к дизельным топливам на основе рапсового масла и н-бутилового спирта. Диссертация. Уфа. 2009. С.117.
- NurunNabi M.D., Wahid M.D., Improvement of engine performance using diethylene glycol dimethyl ether (DGM) as additive. // Jurnal Teknologi. 2006. Vol. 44(A). P.1–12.
- Anastopoulos G., Lois E., Zannikos F. et al. The Tribological Behavior of Alkyl Ethers and Alcohols in Low Sulfur Automotive Diesel. // Fuel. 2002. 81. P.1017-1024.
- Patent PCT Int. Appl. WO 9835000 CI/Alcohols as lubricity additives for distillate fuels. / Berlowitz P.J., Cook B. R., Wittenbrink R.J. 13.08.1998.
- United States Patent 6562086 B1. Fatty acid amide lubricity aids and related methods for improvement of lubricity of fuels. / Gentry D. R., Stehlin M.P., Weers J.J.13.05.2003.
- United States Patent 7438731 B2. Fuel additive composition and fuel composition containing same. / Watanabe H., Ohta S., Umehara K. / 21.10.2008.

10. United States Patent 7547330 B2. Methods to improve lubricity of fuels and lubricants. / Erdemir A. 16.06.2009.
11. United States Patent 7972393 B2. Compositions comprising boric acid. / Olliges W.E. 05.07. 2011.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ
РАСТИТЕЛЬНЫХ КИСЛОТ, И ИХ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ НА
СМАЗЫВАЮЩИЕ СПОСОБНОСТИ МАЛОСЕРНИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ**

В.М.Аббасов, Т.А.Мамедова, Х.Р.Велиев, Х.Г.Касаманли, Б.Б.Кулиев

Синтезированы моноэтиленгликолевые эфиры взаимодействием кислот, полученных гидролизом хлопкового, кукурузного, подсолнечного масла с этиленгликолем. Изучено влияние полученных кислот и их моноэтиленгликолевых эфиров на смазывающую способность дизельных топлив. Выявлено, что при добавлении 50 ppm кислот и их моноэтиленгликолевых эфиров к дизельным топливам смазывающие способности последних улучшаются и отвечают современным стандартам.

Ключевые слова: растительное масло, этиленгликоль, моноэтиленгликолевые эфиры, дизельное топливо.

**RESEARCH INTO INFLUENCE OF ACIDS OBTAINED ON THE BASIS OF
VEGETABLE OILS AND THEIR MONOETHYLENE GLYCOL ESTERS ON LUBRICANT
PROPERTIES OF LOW SULPHUR DIESEL FUELS**

V.M.Abbasov, T.A.Mammadova, Kh.R.Valiyev, Kh.H.Kasamanli, B.B.Guliyev

Monoethylene glycol esters have been synthesized by the reaction of acids obtained by hydrolysis of cotton, sunflower, and corn oils with ethylene glycol. The influence of acids obtained by hydrolysis and their monoethylene glycol esters on the lubricant property of diesel fuels has been studied. It has been found that 50 ppm of acids and their monoethylene glycol esters in the given diesel distillate meet the modern requirements in accordance with lubricant properties of diesel fuels.

Keywords: vegetable oils, ethylene glycol, monoethylene glycol esters, diesel fuel.

Redaksiyaya daxil olub 28.04.2012