

UOT 661.185.1

FƏRDİ YAĞ TURŞULARININ AMİNO- VƏ HİDROKSİETİL İMİDAZOLİNLƏRİNİN DİZEL YANACAĞINA ANTİSTATİK AŞQAR KİMİ TƏTBİQİ**V.M.Abbasov, T.A.Məmmədova, X.H.Kəsəmənli, X.R.Vəliyev**

*Azərbaycan Milli EA Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025 Bakı, Xocalı pr.,30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

Təqdim olunmuş tədqiqat işi fərdi yağ turşularının amino- və hidroksietil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarına antistatik əlavə kimi tətbiqinə həsr olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, fərdi yağ turşularının amino- və hidroksietil imidazolinlərinin dizel yanacaqlarına antistatik əlavə kimi istifadəsi tövsiyyə oluna bilər. Digər tərəfdən alınan nəticələr göstərmişdir ki, fərdi yağ turşularının doymamışlığının artması onların imidazolinlərinin antistatik xassəsinin təsir effektini artırır. Bununla yanaşı turşuların hidroksietil imidazolinləri ilə müqayisədə aminoetil imidazolinlərinin nisbətən daha effektiv antistatik təsirə malik olması da müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: antistatik əlavələr, imidazolin, elektrikkeçirmə, dizel yanacağı, fərdi yağ turşusu.

Məlum olduğu kimi dizel yanacaqlarının hidrotəmizlənməsi prosesi zamanı onların tərkibindən təbii antistatik xassəli maddələr (heteroatomlu birləşmələr) çıxarıldığından onların xüsusi elektrikkeçirməsi (XEK) minimuma düşür. Buna görə də dərin hidrogenləşdirilmiş dizel yanacaqları ilə işlədikdə alovlanma təhlükəsi nisbətən çox olur.

Ümumiyyətlə praktikada maye dielektriklərin elektricləşməsinin qarşısını alan bir sıra üsullar işlənilib hazırlanmışdır ki, onlarında arasında da ən optimal variant antistatik aşqarların tətbiqidir. Məlum olmuşdur ki, antistatik aşqarlar yanacaqların sürtünməyə məruz qaldığı köçürülmə, qarışdırılma və s. kimi proseslər zamanı statik elektrik yüklərinin əmələgəlmə təhlükəsini azaldır [1].

Antistatik aşqarların təsir prinsipi yanacaqların elektrik keçiriciliyini artırmaqdan ibarətdir. Keçiricilik antistatik molekulun elektrik dissosiasiyası zamanı əmələ gələn elektron, proton və ya ionlarla təmin edilə bilər. Yanacaqlarda antistatik aşqarların təsir mexanizmi ondan ibarətdir ki, bu aşqarların məhsulları ikinci dərəcəli keçiriciliyə malikdir və onların yanacaqların XEK-nə təsiri isə ionların təbiətindən, qatılığından və mütəhərrikliyindən asılıdır [2-5].

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılması nəticəsində məlum olmuşdur ki, yanacaqların XEK-ni yüksəldən əlavələr tərkibində müxtəlif funksional qruplar (-OH, -Cl, Br, -NO₂, SO₂H və s.) saxlayan üzvi birləşmələrdir [6-11].

Abbasov V.M. və əməkdaşları tərəfindən dizel yanacaqları üçün təbii neft turşuları və propilenoksid əsasında sintez olunmuş hidroksiefirlər və alkilnitratların xrom, nikel və kobalt duzlarından ibarət antistatik əlavələr alınmışdır [12-14]. Məlum olmuşdur ki, alkilnitratların verilmiş metallarla duzlarının 10 ppm dizel yanacaqlarına əlavə olunması onların antistatik xassələrinin yüksəlməsinə səbəb olmuşdur. Digər tərəfdən hidroksiefirlərin alkilnitratlarla 1:1 nisbətindəki qarışığı da güclü antistatik effekt göstərmişdir.

Buna baxmayaraq hazırda istifadə olunan antistatik aşqarların çatışmayan cəhətləri onların ekoloji zərərli tullantılar olan metal üzvi birləşmələrdən ibarət olması və yanacağın təhlükəsizlik göstəricilərinə mənfi təsir göstərən həlledicilərin tətbiqinin vacibliyidir. Digər tərəfdən zaman keçdikcə bu əlavələrin yanacağın həcmindən onun səthinə tərəf sorbsiyası baş verir ki, bununla da yanacağın XEK-nin artması istiqamətində göstərdiyi təsirin azalmasına gətirib çıxarır.

Fərdi yağ turşularının amino- və hidroksietil tipli imidazolinləri də polyar qruplara malik olduğu üçün bu maddələrin dizel yanacaqlarının antistatik xassəsini yüksəltməsi nəzəri cəhətdən mümkündür.

Bunu nəzərə alaraq təqdim olunmuş

tədqiqat işində olein ($C_{17}H_{33}COOH$), linol ($C_{17}H_{31}COOH$), və γ -linolen ($C_{17}H_{29}COOH$) turşularının dietilentriamin (DETA) və N-hidroksietilendiaminlə (HEEDA) sintez olunmuş imidazolinlərinin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsiri öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

İmidazolinlərin sintezində başlanğıc maddələr olan fərdi yağ turşuları (97-99%) və aminlər (98-99%) Almaniyanın "Merck" və "Sigma Aldrich" şirkətləri tərəfindən istehsal olunmuşdur. İmidazolinlər aşağıda qeyd olunmuş metodla sintez olunmuşdur.

Termometr, damcılayıcı qıf, Din-Stark tutumu, ultrasəs qurğusu və qızdırıcı maqnit qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş dördboğazlı kolbaya əvvəlcə 100 ml o-ksilol və müvafiq miqdarda amin əlavə olunur və qarışıq ultrasəs qurğusunun iştirakında o-ksilolun qaynama temperaturuna qədər qızdırılır. Bundan sonra fərdi yağ turşusu damcılayıcı qıf vasitəsi ilə təqribən 20 dəqiqə müddətində kolbaya az-az əlavə olunur. Amidləşmə reaksiyasının gətirdiyi bu mərhələdə reaksiya nəticəsində əmələ gələn su o-ksilola birlikdə azeotrop şəkildə Din-

Stark tutumunda toplanılır. Bu mərhələdə suyun ayrılması başa çatdıqdan sonra sistem vakuum nasosuna qoşulur və bu zaman imidazolin həlqəsinin alınması hesabına ayrılan su dayanana qədər sintez prosesi aparılır. Sintez prosesi başa çatdıqdan sonra kolbada qatı maye şəklində imidazolin alınır.

Tədqiqat işində kavitasiya effektini yaradan ultrasəs qurğusu kimi Almaniyanın Hielscher şirkətinin istehsalı olan UIP1000hd markalı ultrasəs prosessorundan istifadə olunmuşdur. UIP 1000 hd markalı ultrasəs prosessorunun texniki göstəriciləri: F.İ.Ə >85%, işçi tezlik 1-20 kHs, işçi amplituda diapazonu 50-100%-dir.

Cədvəl 1-də ultrasəsin yaratdığı kavitasiya effektinin təsiri ilə imidazolinlərin sintezinin optimal şəraiti göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Kavitasiya effektinin təsiri ilə imidazolinlərin sintezinin optimal şəraiti.

İmidazolinin şərti işarəsi	Turşu	Amin	Turşu və aminin mol nisbəti	Ultrasəsli prosessorun amplitudası, %	Reaksiya müddəti, saat	Son temperatur, °C	İmidazolinin çıxımı, %
O-İm(NH ₂)	Olein	DETA	1:1.5	60	4.5	200	90.5
O-İm(OH)	Olein	HEEDA	1:1.5	60	5.0	220	91.2
L-İm(NH ₂)	Linol	DETA	1:1.5	60	5.0	220	90.6
L-İm(OH)	Linol	HEEDA	1:1.5	60	5.0	200	91.9
GL-İm(NH ₂)	γ -Linolen	DETA	1:1.5	60	4.5	200	93.6
GL-İm(OH)	γ -Linolen	HEEDA	1:1.5	60	5.0	220	92.7

Sintez olunmuş imidazolinlərin quruluşları NMR və İQ spektroskopik üsullarla tədqiq olunmuşdur.

O-İm(NH₂)-nin CDCl₃ həlledicisində çəkilmiş ¹H, ¹³C NMR və İQ spektrləri aşağıda göstərilmişdir.

¹H-NMR spektri: δ 0.86 (3H, t, -CH₃), δ 1.24 (20H, s, -(CH₂)₄₋₇-(CH₂)₁₂₋₁₇-), δ 5.51 (2H, t, -CH=CH-), δ 2.18 (2H, t, -H₂C-CH=), δ 1.55 (2H, t, α -CH₂), δ 1.47 (2H, t, β -CH₂), δ 1.66 (2H, s, NH₂), δ 2.21 (2H, t, CH₂-NH₂), δ

2.79 (2H, t, N-CH₂), δ 3.35 (2H, t, CH₂-N), δ 3.66 (2H, t, CH₂N=C).

¹³C-NMR spektri: δ 167.4 (-N=CR-N-), δ 51.3 ppm (-CH₂-N=CR-), δ 54.2 ppm (-CH₂-N=), δ 56.1 ppm (=N-CH₂-), δ 41.9 (-CH₂-NH₂), δ 24.1 (α -CH₂), δ 27.3 (β -CH₂), δ 29.7 (-CH₂)₄₋₇-, δ 34.1 (-CH₂)_{8,11}-, δ 132.2 (-CH=CH-), δ 29.7 (-CH₂)₁₂₋₁₅-, δ 32.2 (-CH₂)₁₆-, δ 23.8 (-CH₂)₁₇-, δ 15.3 (-CH₃).

İQ spektrində NH₂ qrupunun valent rəqslərinə aid udulma zolaqları 3284 cm⁻¹,

C=N rabitəsinin udulma zolaqları 1622 cm^{-1} , cm^{-1} sahəsində müşahidə olunur.
 =C-H rabitəsinin udulma zolaqları isə 3038

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiqat işində istifadə olunan hidro-ğının fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda göstə-
 təmizləməyə uğradılmış baza dizel yanaca-rılmışdır.

Cədvəl 2. Tədqiqat prosesində istifadə olunan dizel yanacağının fiziki-kimyəvi xassələri.

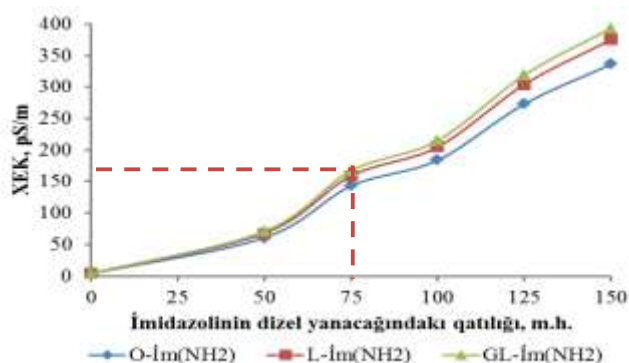
Göstəricilər	Dizel yanacaqları
	A-I
Setan ədədi	47
Sıxlıq, 20°C -də kg/m^3	849.5
Kinematik özlülük, mm^2/s 20°C -də	2.23
Turşuluq, $\text{mq KOH}/100\text{ sm}^3$ yanacaq	0.01
Fraksiya tərkibi, $^{\circ}\text{C}$ qaynama başlanğıcı	190
10% distillə temperaturu	210
50% distillə temperaturu	270
90% distillə temperaturu	335
96% distillə temperaturu	345
Alışma temperaturu $^{\circ}\text{C}$	73
Karbohidrogen tərkibi, % Aromatik	21.23
Parafin -Naften	78.52
Doymamış	0.25
Ümumi kükürdün miqdarı, % küt	0.0012
Donma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-36
Bulanma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-28
Suyun miqdarı, %	yox
XEK, pS/m	4

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi baza dizel yanacağının XEK qabiliyyəti kifayət qədər aşağıdır və antistatik xassəsinə görə müasir dizel yanacaqlarına qoyulan tələblərə ($\text{XEK} \geq 150\text{ pS/m}$) cavab vermir. Sintez olunmuş imidazolinlər dizel yanacağına 50-150 m.h. qatılıq intervalında əlavə olunaraq

onların baza dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsiri öyrənilmişdir.

XEK EJI-4M cihazında ГОСТ 25950 əsasən təyin edilmişdir. Alınan nəticələr şəkil 1-3-də göstərilmişdir.

Şəkil 1-də fərdi yağ turşularının aminoetil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağının XEK qabiliyyətinə təsiri göstərilmişdir.

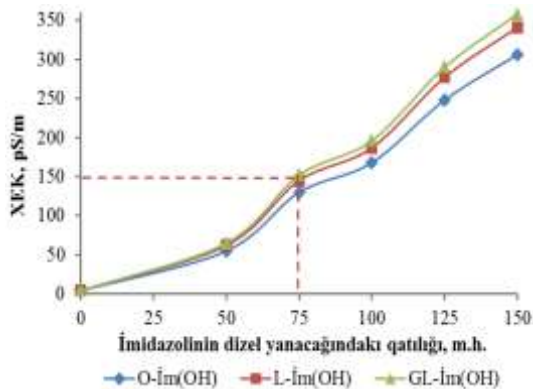


Şəkil 1. Fərdi yağ turşularının aminoetil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağına XEK qabiliyyətinə təsiri.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi imidazolinlərin dizel yanacağındakı qatılığının artırılmasına müvafiq olaraq dizel yanacağına XEK qabiliyyəti də yüksəlir. Belə ki, O-İm(NH₂)-nin 50 m.h. qatılığında dizel yanacağına XEK qabiliyyəti 61 pS/m olduğu halda, qatılığı 75, 100, 125 və 150 m.h. qədər artırıqda dizel yanacağına XEK qabiliyyəti uyğun olaraq 143, 184, 273 və 336 pS/m-ə qədər yüksəlmişdir. O cümlədən L-İm(NH₂)

və GL-İm(NH₂) imidazolinlərinin dizel yanacağındakı qatılığını 50 m.h.-dan 100 m.h.-a qədər artırıqda XEK qabiliyyəti L-İm(NH₂) üçün 68 pS/m -dən 375 pS/m -ə qədər, GL-İm(NH₂) üçün isə 71 pS/m -dən 393 pS/m-ə qədər yüksəlmişdir.

Şəkil 2-də fərdi yağ turşularının hidroksietil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağına XEK qabiliyyətinə təsiri göstərilmişdir.



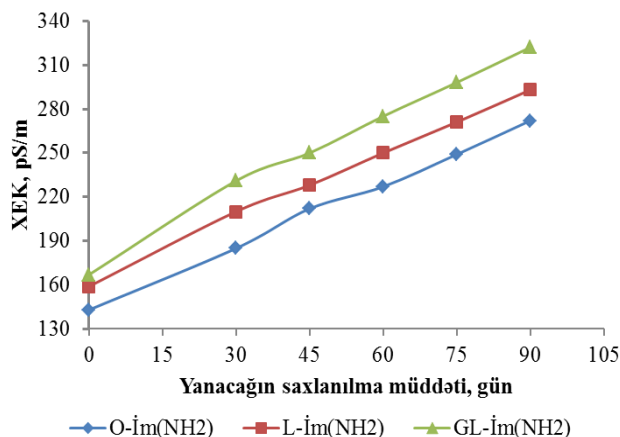
Şəkil 2. Fərdi yağ turşularının hidroksietil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağına XEK qabiliyyətinə təsiri.

Şəkil 2-dən göründüyü kimi fərdi yağ turşularının aminoetil tipli imidazolinlərinə oxşar olaraq onların hidroksietil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağındakı qatılığını artırıqca dizel yanacağına antistatik xassəsi yüksəlir. Tədqiqatlar göstərir ki, fərdi yağ turşularının hidroksi etil tipli imidazolinlərinin dizel yanacağındakı qatılığını 50 m.h.-dan 150 m.h.-a qədər artırıqda XEK qabiliyyəti O-İm(OH) üçün 55 pS/m-dən 306 pS/m-ə qədər, L-İm(OH) üçün 62 pS/m-dən 341 pS/m-ə qədər, GL-İm(OH) üçün isə 65 pS/m-dən 358 pS/m-ə qədər yüksəlir.

Bununla yanaşı tədqiqatların nəticələrinə

əsasən məlum olur ki, aminoetil tipli imidazolinlərdən L-İm(NH₂) və GL-İm(NH₂)-nin dizel yanacağındakı 75 m.h. qatılığında, O-İm(NH₂)-nin isə 100 m.h. qatılığında dizel yanacağı antistatik xassələrinə görə müasir tələblərə cavab verir. Hidroksietil tipli imidazolinlərin isə dizel yanacağındakı 100 m.h. qatılığında dizel yanacağı antistatik xassələrinə görə müasir tələblərə cavab verir.

Tədqiqatlar göstərmişdir ki, fərdi yağ turşularının imidazolinləri qatılmış dizel yanacağına antistatik xassəsi onun saxlanılma müddətindən də asılıdır. Bunu şəkil 3-dən aydın görmək olar.



Şəkil 3. 75 m.h. fərdi yağ turşularının aminoetil imidazolinləri qatılmış dizel yanacağının XEK xassəsinin onun saxlanılma müddətindən asılılığı.

Şəkil 3-dən göründüyü kimi 75 m.h. fərdi yağ turşularının aminoetil imidazolinləri qatılmış dizel yanacağı qaldıqca onun XEK-si yüksəlir. Qrafikdəki ayrılırdən görünür ki, 75 m.h. O-İm(NH₂) imidazolini qatılmış dizel yanacağının XEK xassəsi (143 pS/m) ilk gün müasir tələbləri cavab verməyə də 30 gün ərzində onun XEK xassəsi (185 pS/m) yüksələrək müasir tələblərə çatmışdır. Buna baxmayaraq L-İm(NH₂) və L-İm(NH₂) imidazolinləri qatılmış dizel yanacaqları imidazolinlərin əlavə olunduğu gün antistatik xassəsinə görə dizel yanacaqları üçün qoyulmuş müasir tələblərə cavab verir.

Alınan nəticələrin ümumi təhlilinə əsasən aşağıdakıları qeyd etmək olar:

- Eyni fərdi yağ turşusu əsasında alınan amino- və hidrosietil tipli imidazolinlərin dizel yanacağının antistatik xassəsinə təsirini müqayisə etdikdə məlum olur ki,

aminoetil tipli imidazolinlər daha effektiv antistatik təsirə malikdirlər. Bunu aminoetil tipli imidazolinlərin nisbətən yuxarı əsasi xassəyə malik olması ilə izah etmək olar.

- Bununla yanaşı turşuların doymamışlığı artdıqca onlar əsasında alınan imidazolinlərin antistatik təsir effekti yüksəlir.
- Alınmış antistatik əlavələrin hazırda tətbiq olunan əlavələrdən üstünlüyü odur ki, bu əlavələr həlledicisiz bir başa dizel yanacağına qatılır və zaman keçdikcə bu əlavələr qatılmış dizel yanacağının antistatik xassəsi daha da yüksəlir.

Əldə olunan nəticələrə əsasən qeyd etmək olar ki, fərdi yağ turşuları əsasında alınan imidazolinlərin dizel yanacaqlarına antistatik əlavə kimi istifadəsi tövsiyə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Belousov A.I., Bushueva E.M. Mechanism of electrical conductivity of jet fuels. // Chemistry and technology of fuels and oils. 1985. v.7. p.35–38.
2. Аббасов В.М., Исмаилов Т.А., Расулов С.Р. и др. Присадки для повышения электропроводности дизельных топлив. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2009. №12. С.42-45.
3. Вишнякова Т.Н., Паниди И.С., Крылов И.Ф. и др. Антистатические присадки к топливам механизм их действия. // Химия и технология топлив и масел. М.: Химия. 1980. №17. С.33-35.
4. Belousov A.I., Bushueva E.M. Mechanism of electrical conduction in hydrocarbon liquids with antistatic additives. // Tekhnologiya topliv and masel. 1983. v.11. p.26-28.
5. Belousov A.I., Bushueva E.M. Compatibility of antistatic additives with other types of additives. // Chemistry and technology of fuels and oils. 1983. v.19. №2. p.19-20.
6. Patent 2009/0077869 A1 (USA). 2009.

7. Zhifeng L.V., Zhang F., Zhang Q. et al. Effects of fuel components on the anti-Static performance of poly(olefin sulfone)s in hydrotreated diesel. // Petroleum processing section. 2011. v.27. p. 946-951.
8. Patent 6391070 B2 (USA). 2002.
9. Patent 7520906 B2 (USA). 2009.
10. Patent (USA) 6793695 B2. 2004.
11. Patent 1138155 (Великобритания). 1969.
12. Аббасов В.М. Синтез и испытание антистатических присадок на основе синтетических нефтяных кислот. Дисс... на соискание уч. степ. к.х.н. наук. – Баку. 1978. с. 35.
13. Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Исмаилов Т.А. и др. Антистатические присадки на основе солей нефтяных кислот и нитроалканов. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2010. 11.1.(41). С.24-29.
14. Abdullaeva N.R., Abbasov V.M., Ismailov T.A. et al. Synthesis and study of antistatic diesel additives based on petroleum acids. // Petroleum Chemistry. 2011. v.51. No 4. p.299-302.

АМИНО- И ГИДРОКСИЭТИЛИМИДОЗАЛИНЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ

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

Исследованы антистатические свойства amino- и гидроксиэтилимидозалинов индивидуальных жирных кислот. Выявлено влияние увеличения степени ненасыщенности жирных кислот на улучшение антистатических свойств получаемых на их основе имидозалинов. Установлено также, что aminoэтилимидазолины исследованных жирных кислот обладают большим антистатическим эффектом по сравнению с гидроксиэтилимидазолинами.

Ключевые слова: антистатические добавки, имидазолин, электропроводность, дизельное топливо, индивидуальные жирные кислоты.

AMINO- AND HYDROXYETHYL IMIDAZOLINES OF INDIVIDUAL FATTY ACIDS AS ANTISTATIC ADDITIVES TO DIESEL FUEL

V.M.Abbasov, T.A.Mamedova, Kh.H.Kasamanli, Kh.R.Veliyev

Antistatic properties of amino- and hydroxyethyl imidazolines of individual fatty acids have been examined. It revealed an effect of increased unsaturated fatty acids on improvement of antistatic properties of related imidazolines. Also, it showed that aminoethylimidazolines of fatty acids researched dispose of greater antistatic effect as compared with their hydroxyethylimidazolines.

Keywords: antistatic additives, imidazoline, electrical conductivity, diesel fuel, individual fatty acids.

Redaksiyaya daxil olub 19.10.2013.