

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

Əlyazma hüququnda

ELNARA MÜRƏVƏT qızı QULİYEVƏ

AVRO-5-in TƏLƏBLƏRİNƏ CAVAB VERƏN DİZEL YANACAQLARI
ÜÇÜN AŞQARLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

İxtisas: 3321.01 – Neft-qaz-daş kömür emalı və texnologiyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2017

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

texnika üzrə elmlər doktoru
kimya üzrə elmlər doktoru

S.Q. Əliyeva
H.N.Qurbanov

Rəsmi opponentlər:

texnika üzrə elmlər doktoru

E.Ş.Abdullayev

kimya elmləri doktoru, prof.

E.İ.Əhmədov

Aparıcı təşkilat:

Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun
“Yanacaqlara aşqarlar laboratoriyası”

Dissertasiyanın müdafiəsi «24» noyabr 2017-ci il saat 12³⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına 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 « » oktyabr 2017-ci ildə paylanmışdır.

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



M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı: Dünyada istifadə olunan avtomobillərin, kənd təsərrüfatı maşınlarının, hərbi texnikanın, gəmilərin sayı günbəgün artmaqdadır və ağır texnikada əsasən dizel mühərriklərinə üstünlük verilir. Bu cür geniş dizelləşmənin nəticəsində neftin ilkin emalından alınan dizel yanacaq distillatı ilə tələbatı ödəmək mümkün olmadığı üçün onun xammal ehtiyatları ikinci emal məhsulları olan katalitik krekinq və koklaşma proseslərindən alınan yüngül qazoyl (KKYQ və KYQ) fraksiyalarından istifadə edilərək artırılır. Bu fraksiyalar dizel yanacağının xammal ehtiyatlarını artırırsa da, onun istismar və keyfiyyət göstəricilərinə mənfi təsir edir. Yanacağın tərkibindəki ümumi kükürdün və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı tələbatı cavab vermir, istismar xassələri (setan ədədi, termooksidləşmə sabitliyi, yağlama, yanma zamanı ətraf mühitin zərərli qazlardan zəhərlənməsi və s.) pisləşir. Bu keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq, Avropa standartlarının tələblərinə cavab verən ekoloji zərərsiz dizel yanacağının (EZDY) almaq üçün hidrotəmizləmə və dərin hidrogenləşdirmə proseslərindən istifadə olunur. Bu proseslərin tətbiqi ilə alınan dizel yanacaqlarının tərkibindən səthi aktiv maddələrin kənarlaşdırılması onların istismar xassələrinə (termooksidləşmə sabitliyinə, yağlama göstəricisinə) mənfi təsir edir.

Amerika, Qərbi Avropa, Yaponiya başda olmaqla Kanada, Çin, Cənubi Koreya və s. müasir avtomobil və mühərrik istehsalçıları birlikdə perspektiv dizel yanacaqlarının keyfiyyəti üzrə tələblər işləyib hazırlamışlar. Bu işlərin nəticəsində dörd kateqoriya üzrə cəmlənmiş “Ümumdünya Yanacaq Xartiyası” adlı tələb sənədi hazırlanmışdır. Bu sənəddə dizel yanacağı əsasən tərkibindəki kükürdün miqdarına görə qruplaşdırılmışdır. Atmosferin çirklənməsi ilə mübarizə bir çox ölkələrdən, o cümlədən bizim ölkədən tələb edir ki, əmtəlik dizel yanacaqlarında kükürdün miqdarı 10 ppm-ə qədər azaldılsın. Eyni zamanda dizel yanacaqlarında aromatik karbohidrogenlərin, xüsusilə də politsiklik aromatik karbohidrogenlərin (PAK) miqdarı 2 %-dən çox olmamalıdır. Alınan EZDY-nın keyfiyyət göstəriciləri “Ümumdünya Yanacaq Xartiyası”nın tələblərinə cavab versə də, onların istismarı zamanı digər problemlər: yanacaqların termooksidləşmə sabitliyi, alışma və donma temperaturları, onların yağlama qabiliyyəti, setan ədədi və s. meydana çıxır.

Gələcəkdə Respublikamızda Avro-4 və Avro-5-in tələblərinə cavab verən ekoloji zərərsiz dizel yanacaqlarının istehsalını yaratmaq üçün xüsusi

aşqarların sintezi, istehsalı və yanacaqlara əlavəsi aktual məsələ olaraq qalır. Bu baxımdan təqdim olunan dissertasiya işi aktual bir mövzunun həllinə həsr edilmişdir.

İşin məqsədi: Dizel yanacağıın Avro-4 və Avro-5-in tələblərinə cavab verməsi üçün onun keyfiyyət göstəricilərinin yüksəldilmə yollarının araşdırılmasından ibarətdir. Bunun üçün kükürdün miqdarının 50 və 10 ppm-ə endirilməsi, yanacağın yağlama, termooksidləşmə sabitliyinin, setan ədədinin, alışma temperaturunun yüksəldilməsi, donma temperaturunun aşağı salınması və s. tələb olunan şərtlərdir. Bu məqsədlə aşağıdakı məsələlərin yerinə yetirilməsi nəzərdə tutulmuşdur:

- H.Əliyev adına NEZ-da laboratoriyamız tərəfindən təqdim olunmuş rejimə əsasən iki reaktor sistemində sənaye katalizatoru АКГД – 400 БН-in iştirakı ilə mülayim şəraitdə hidrotəmizləmə prosesindən alınan, tərkibində kükürdün miqdarı 350 ppm-dən çox olmayan Avro-3-ün tələblərinə cavab verən ekoloji zərərsiz dizel yanacağıın istismar xassələrinin (yeyilmə, korroziya, termooksidləşmə sabitliyi və s.) tədqiqi, onların yaxşılaşdırılması üçün aşqarların sintezi və sınaqların aparılması;

- institutun “Təcrübə-sınaq” sahəsində fasiləsiz işləyən qurğuda sənaye katalizatorlarının АКГД-400 БН və ГР-3-ün iştirakı ilə Avro-4 və Avro-5-in tələblərinə cavab verən dizel yanacaqlarının hidrotəmizləmə-hidrogenləşdirmə prosesləri ilə alınması, onların fiziki-kimyəvi və istismar xassələrinin tədqiqi;

- tərkibində kükürdün miqdarı 50-10 ppm və ondan aşağı olan dizel yanacaqlarının istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün sintez olunmuş üzvi maddələrin antioksidant, depressator, yeyilməyə qarşı, korroziyaya qarşı və setan ədədini yaxşılaşdıran aşqarlar kimi ayrı-ayrılıqda sınaqlarının aparılması, onların yanacağın fiziki-kimyəvi göstəricilərinə təsir dinamikasının tədqiqi;

- mühüm müsbət nəticələr göstərmiş tsiklik neopoliolların və vitsinal dikarbon turşularının mürəkkəb efirlərini, fenolların müxtəlif efir törəmələrini, neft turşularının bəzi efirlərini, üzvi peroksidlərin ekoloji zərərsiz dizel yanacaqlarında aşqar kimi sistemli şəkildə yoxlanılması və tövsiyələrin verilməsi.

İşin elmi yeniliyi: İlk dəfə tsiklik poliolların – 2.2.5.5.-tetrametilol-tsiklopentanolun (TMTP) və 2.2.6.6.–tetrametiloltsikloheksanolun (TMTH) müxtəlif quruluşlu mürəkkəb efirləri-simmetrik, qeyri-simmetrik, kompleks, qarışıq efirlər sintez olunmuş, onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və həmin efirlərin hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına 0.004 %

əlavə etməklə yanacağıın xassələrində kəskin yaxşılaşma halları müşahidə olunmuşdur. Belə ki, TMTP və TMTH-un kapron turşusu ilə pentaefirlərinin yanacağa 0.004% əlavə etməklə oksidləşmə prosesinin qarşısı alınaraq termooksidləşmə sabitliyini xarakterizə edən çöküntünün miqdarı 100 ml yanacaqda 6.0 mq-dan sıfıra endirilmiş, alışma temperaturu 7-12°C yüksəlmiş (76 °C-dən 88°C-dək), donma temperaturu isə 5-8°C aşağı (mənfi 19,2°C-dən mənfi 27°C-dək) düşmüşdür.

Yanacaqlara antioksidləşdirici əlavələrin miqdarı müxtəlif qatılıqlarda (0.01-0.004 %) yoxlanılmış, ən optimal variant olaraq 0.004 % qəbul olunmuşdur. Sintez olunmuş efirlərin quruluşundan asılı olaraq onların yanacağıın istismar xassələrinə təsir dinamikası sistemli şəkildə araşdırılmış, müəyyən qanunauyğunluqlar müşahidə olunmuşdur.

İlk dəfə olaraq heksenilkəhrəba turşusunun (HKT) müxtəlif quruluşlu efirləri, neft turşularının mürəkkəb efirləri, metilsikloheksilsilfenolların efirləri və amin törəmələri dizel yanacağına antioksidant əlavələr kimi yoxlanılmış və müsbət nəticələr alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, neft turşuları və onlardan ayrılan fraksiyaları əlavə etməklə onların yağlama xassələrini yaxşılaşdırmaq mümkündür.

Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağıının setan ədədini yüksəltmək məqsədilə diüçlübutilperoksid (0.2 %), diizopropilbenzolperoksid (0.2 %) əlavə etməklə kompozisiyalar hazırlanmış və öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, peroksidləri əlavə etməklə setan ədədini 5-7 vahid artırmaq mümkündür.

Yanacağıın xassələrini kompleks yaxşılaşdırın aşqarlar paketi ilə də kompozisiyalar hazırlanmış və müəyyən olunmuşdur ki, bu yolla eyni zamanda yanacağıın termooksidləşmə sabitliyini, setan ədədini, yağlama xassələrini yaxşılaşdırmaq mümkündür.

Beləliklə, EZDY-nın xassələrinin kompleks şəkildə yaxşılaşdırılması istiqamətində müsbət nəticələr əldə olunmuşdur və tədqiqatlara üç Azərbaycan Milli Patenti alınmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti: Aparılmış tədqiqatların nəticəsindən istifadə etməklə H.Əliyev adına NEZ-da fəaliyyət göstərən hidrotəmizləmə qurğusunda sənaye katalizatoru АГКД-400 БН iştirakında mülayim şəraitdə hidrotəmizləmə aparılmış və Avro-3-ün tələblərinə cavab verən ekoloji cəhətdən az zərərli dizel yanacağı alınmışdır.

Bundan əlavə daha sərt şəraitdə hidrotəmizləmə və dərin hidrogenləşmə aparmaq və eyni zamanda alınan yanacağa sintez etdiyimiz efirləri aşqar paketi kimi əlavə etməklə Avro-4 və Avro-5-in tələblərinə cavab verən

dizel yanacağı alınaraq tətbiq üçün təklif olunmuşdur. Əldə olunan nəticələrin Respublikamızda tətbiqi ilə yüksək keyfiyyətli dizel yanacağının alınması ölkəmiz üçün böyük iqtisadi səmərə verəcəyi çox müsbət haldır.

Dərc olunmuş əsərlər və işin aprobeiası: Dissertasiya işi üzrə 20 məqalə, 22 məruzələrin tezisləri dərc olunub, üç patent alınmışdır. Dissertasiya işinin əsas nəticələri respublika və beynəlxalq elmi-texniki konfrans və simpoziumlarda müzakirə olunmuşdur: Y.Məmmədliyev adına neft kimya üzrə Beynəlxalq konfranslar[V(2002); VI (2005); VIII (2012); IX (2016)]; I Rusiya Neft konqresi (2011); prof. A.Z.Droqoçinski-nin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş aktual neft kimya problemləri üzrə IV Rusiya konfransı (2012); Ümummilli Lider H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı (2013); H.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı (2013); M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş konfrans (2013); prof. A.Ə Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş II Respublika konfransı (2014); ECO-2014 – II Beynəlxalq Enerji konfransı (2014); akademik S.Ç.Mehdiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki konfrans (2014); akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika elmi konfransı (2015).

İşin həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi 176 səhifədən: giriş, üç fəsil, 56 cədvəl, 17 şəkil, 173 adda ədəbiyyat siyahısından və əlavələrdən ibarətdir. Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı – müasir dövrdə qarşıda duran ekoloji problemlər, onların həlli üçün istehsalatda lazım olan yenilik və dəyişikliklərin həyata keçirilməsi və bu zaman qarşıya çıxan çətinliklərin aradan qaldırılması yollarından bəhs edilmişdir.

I fəsildə motor yanacaqlarına olan müasir tələblər, dünyanın müxtəlif ölkələrində yanacağın istehsal və istehlak vəziyyəti, qarşıya çıxan ekoloji məsələlərin həlli yolları, respublikamızda yanacaqların istehsalı və onlara olan tələbat haqqında ədəbiyyat icmalı verilir. Motor yanacaqlarına, xüsusilə dizel yanacaqlarına olan tələbatın artması ilə əlaqədar onun ehtiyat mənbələrinin genişləndirilməsi və bu zaman qarşıya çıxan istismar çətinlikləri və onların həlli yolları araşdırılmışdır..

II fəsildə tədqiqatlar zamanı istifadə olunan analiz metodları, prosesin kimyası, sintez olunan üzvi birləşmələr üçün lazım olan xammal və reagentlərin xarakteristikası verilmişdir. Əyani olaraq EZDY-nin

alınmasının prinsiplial texnoloji sxemi göstərilmişdir.

III fəsilə Azərbaycan neftləri qarışığından və ikinci emal məhsullarından (KKYQ və KYQ) EZDY-nin alınması, onun fiziki-kimyəvi xassələri verilmişdir. EZDY-nin istismarında qarşıya çıxan çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün istifadə olunan aşqarların – tsiklik neopoliolların müxtəlif quruluşlu efirlərinin sintezi; neft turşularının müxtəlif fraksiyalarının analizi; heksenilkəhrəba turşusunun (HKT) simmetrik və qeyri-simmetrik efirlərinin, neft turşularının mürəkkəb efirləri, metiltsikloheksilfenolların efirləri və amin törəmələrin və s.alınması və tətbiqi göstərilmişdir.

Dissertasiya işi alınan nəticələr və bu işdə istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı ilə tamamlanmışdır. Dissertasiya AMEA NKPI-nun qeydiyyat № 0106 Az 00012 olan iş proqramı üzrə yerinə yetirilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. İlk emal dizel fraksiyası və ikinci emal məhsulları əsasında Avro 5-in tələblərinə cavab verən ekoloji zərərsiz dizel yanacağıın alınması və tətbiqi

Qeyd olunan işin məqsədi ikinci emal məhsullarını KKYQ və KYQ fraksiyalarını cəlb etməklə Azərbaycan neftləri qarışığından dizel yanacağıın hasilatını artırmaq, onların əsasında son Avro tələblərə cavab verən EZDY almaq və onun istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması üçün aşqarların sintezi və tədqiqidir.

EZDY-nin istehsalını artırmaq məqsədilə xammal kimi götürülmüş KKYQ və KYQ fraksiyalarının fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Götürülmüş xammallar əsasında müxtəlif nisbətlərdə (80:20;70:30; 80:10:10;70:15:15) kompozisiyalar hazırlanmış, onların fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuşdur. Alınan kompozisiyalarda ikinci emal məhsullarına görə ümumi kükürdün miqdarı 1100-1300 ppm, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 22.0-32.0 %(həcmə) həddlərindədir. EZDY-nin alınması üçün ilk növbədə heteroatomlu birləşmələri kənarlaşdırmaq lazımdır. Bu məqsədlə kompozisiyalar АГКД-400 БН katalizatorunun iştirakı ilə rejim şəraiti: $T=340^{\circ}\text{C}$, $P=4.0\text{ MPa}$, $V=1.0\text{ saat}^{-1}$, $H_2=500-1000\text{ l/l}$ olmaqla hidrotəmizlənmə prosesinə uğradılmış və nəticədə Avro-3-ün tələblərinə cavab verən: ümumi kükürdün miqdarı 250-500 ppm, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 18.0-20.0 % olan dizel yanacağı alınmışdır.

Xammal komponentlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

| Göstəricilər | Dizel distillatı | KKYQ | KYQ |
|---|------------------|----------|----------|
| 1. Sıxlıq 20°C-də, kq/m ³ | 843 | 907 | 854 |
| 2. Kinematik özlülük 20°C-də, mm ² /san | 4.5 | 5.0 | 4.1 |
| 3. Fraksiya tərkibi, °C: | | | |
| 50% qovulma temperaturu | 270 | 253 | 255 |
| 90% qovulma temperaturu | 350 | 340 | 330 |
| 4. Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, % həcmə | 17.0 | 67.0 | 40.0 |
| 5. Qapalı putada alışma temperaturu, °C: | 62.0 | 71.0 | 72.0 |
| 6. Ümumi kükürdün miqdarı, ppm | 1065 | 2100 | 2430 |
| 7. Yod ədədi, q J ₂ /100 sm ³ | 4.1 | 7.3 | 31.5 |
| 8. Turşuluq, mq KOH/ 100 sm ³ yanacağa | 0.07 | 10.0 | 7.0 |
| 9. Kokslaşma, 10 % qalıqda | 0.0585 | 0.07 | 0.08 |
| 10. Faktiki qatranların miqdarı, mq/ 100 sm ³ yanacaqda | | 95.0 | 36.0 |
| 11. Donma temperaturu, °C | mənfi 25 | mənfi 58 | mənfi 11 |
| 12. Qrup karbohidrogen tərkibi, % | | | |
| aromatik | 26.8 | 94.5 | 47.4 |
| naften | 30.8 | 2.36 | 18.4 |
| parafin | 42.4 | 3.14 | 34.2 |

Avro-5-in tələblərinə cavab verən EZDY almaq məqsədi ilə ikinci bir prosesə - daha dərin hidrogenləşdirməyə ehtiyac vardır. Bunun üçün kompozisiyalar hidrogenlə (АГКД-400 katalizatorunun iştirakı ilə) təmizləndikdən sonra ГР-3 katalizatorunun iştirakı ilə 340°C-də, 4 MPa təzyiqdə, xammalın həcmi sürəti saatda 0,5 ml olmaqla “Macar” tipli fasiləsiz işləyən qurğuda dərin hidrogenləşdirmə prosesinə uğradılmışdır. Alınan EZDY əsas fiziki-kimyəvi xassələrinə görə: ümumi kükürdün miqdarı 10 ppm, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 9.0 % olmaqla Avro-5-in tələblərinə cavab verir(cədvəl 2), amma istismar xassələri: termooksidləşmə sabitliyi və dizel yanacağının yağlama qabiliyyəti azalmış olur.

Hər iki proses nəticəsində xammalın tərkibində olan səthi aktiv maddələr çıxarıldığından alınan EZDY-nın termooksidləşmə sabitliyi və yağlama xassəsi azalır və onun istifadəsi zamanı dizel mühərriklərində tez-tez sıradan çıxma halları baş verir. Bu nöqsanları aradan qaldırmaq üçün mütləq müxtəlif funksiyalı aşqarlardan istifadə etmək lazımdır.

2.Müxtəlif quruluşlu tsiklik neopoliolların efirlərinin sintezi və EZDY-da onların tədqiqi

Hazırda texnikanın sürətli inkişafı ilə əlaqədar yanacaqlar qarşısında daha kəskin tələblər qoyulduğundan bu problemin həlli üçün çoxfunksiyalı, yeni effektivləşdirilmiş aşqarların sintezi daha aktual məsələlərdən sayılır.

Cədvəl 2

Kompozisiyaların hidrogenlə təmizləndikdən sonra (АГКД-400 katalizatorunun iştirakı ilə) dərin hidrogenləşdirilməsi (ГР-3 katalizatorunun iştirakı ilə)

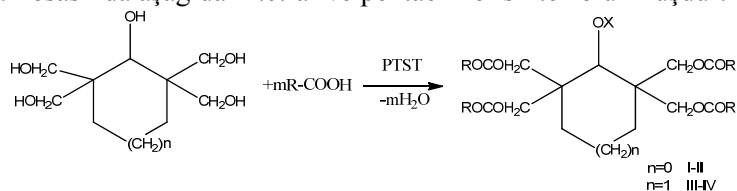
| Göstəricilər | Hidrogenləşdirilmiş nümunələr | | | | | |
|---|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | D/d:KKYQ | | D/d:KYQ | | D/d:KKYQ:KYQ | |
| | 80:20 | 70:30 | 80:20 | 70:30 | 70:15:15 | 80:10:10 |
| 1. Sıxlıq 20°C-də, kq/m ³ | 843.0 | 844.8 | 838.0 | 839.0 | 839.9 | 838.0 |
| 2. Kinematik özlülük 20°C-də, mm ² /san | 4.3 | 4.7 | 4.4 | 4.5 | 4.1 | 4.0 |
| 3. Fraksiya tərkibi, °C: 50%-in qovulma temp-u 90%-in qovulma temp-u 96%-in qovulma temp-u | 270 333 348 | 270 332 347 | 270 330 350 | 270 331 349 | 270 333 350 | 270 336 348 |
| 4. Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, % həcmə | 9.0 | 9.0 | 8.0 | 9.0 | 9.0 | 9.0 |
| 5. Qapalı pütada alışıma temperaturu, °C | 64.0 | 64.0 | 65.0 | 70.0 | 74.0 | 73.0 |
| 6. Ümumi kükürdün miqdarı, ppm | 10.0 | 10.5 | 9.5 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 7. Yod ədədi, q J ₂ /100 q yanacaqda | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 8. Turşuluq, mq KOH/ 100 sm ³ yanacağa | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 9. Faktiki qatranların miqdarı, mq/ 100 sm ³ yanacaqda | 2.2 | 2.3 | 2.8 | 2.7 | 2.6 | 2.5 |
| 10. Donma temperaturu, °C | mənfi 36 | mənfi 37 | mənfi 27 | mənfi 26 | mənfi 36 | mənfi 32 |
| 11. 10% qalıqda koksun miqdarı, % | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| 12. Mis lövhə üzərində sınaq | davamlıdır | | | | | |
| 13. Qrup karbohidrogen tərkibi, % | | | | | | |
| aromatik | 10.0 | 12.0 | 9.0 | 10.0 | 8.0 | 9.5 |
| naften | 45.3 | 45.2 | 47.5 | 46.5 | 47.8 | 47.2 |
| parafin | 44.7 | 42.8 | 44.5 | 43.5 | 44.2 | 43.3 |
| 14. Setan ədədi (hesabatla) | 41.63 | 42.29 | 42.07 | 42.21 | 41.4 | 41.31 |
| 15. TOS, çöküntünün miqdarı, mq/sm ³ | 4.6 | 5.2 | 4.8 | 5.7 | 6.5 | 7.3 |

Bu məqsədlə tsiklik neopoliolların [2.2.5.5-tetrametiloltsiklopentanol (TMTP) və 2.2.6.6-tetrametiloltsikloheksanolun (TMTH)]tərkibində müx-

təlif tsiklik və alifatik fraqmentlər, polyar mərkəzlər və funksional qruplar olan efirlərinin sintezi və onların antioksidant kimi yanacaqlarda tətbiqinin böyük elmi və praktiki əhəmiyyəti vardır. Sintez olunmuş efirlərdə bir neçə polyar mürəkkəb efir qrupları, normal və izo quruluşlu turşu radikalı, həmçinin tsiklik tsiklopentan və tsikloheksan (naften fraqmentləri) həlqələri olduğu üçün onlar yanacaqlara, xüsusilə də dizel yanacaqlarına müsbət təsir göstərməlidir.

Tsiklik poliolların simmetrik efirlərinin alınması

Alınmış ilkin polispirotlər TMTH, TMTP və alifatik monokarbon turşuları əsasında aşağıdakı tetra- və pentaefirlər sintez olunmuşdur.



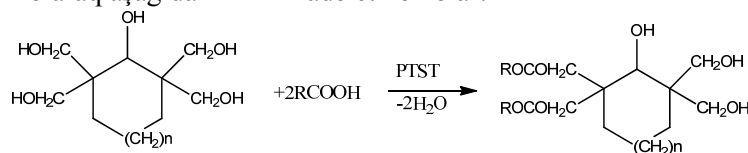
Harada, $m=4,5$; $X=H$ və ya $-COR$, $R=C_3-C_8$ turşu radikalıdır.

Efirləşmə reaksiyası turşunun qaynama temperaturuna uyğun temperatur şəraitində aparılır və katalizatorun miqdarı reaksiya üçün götürülən komponentlərin kütlələri cəminin 1%-ni təşkil edir. Neopoliolların pentaefirlərinin alınmasında spirt və turşunun mol nisbəti 1:6, tetraefirlərdə isə 1:4,2 olur. Katalizator olaraq paratoluolsulfoturşudan (PTST) istifadə olunur.

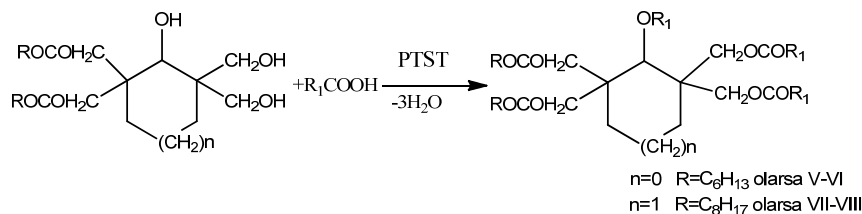
Alifatik monokarbon turşularının efirləşməsində əsasən 10-12 % tetra- və 87-89 % pentaefirlərin qarışığı alınır. Bu efirləri distillə zamanı qaynama temperaturlarına görə bir-birlərindən ayırmaq mümkündür. Pentaefirlərin qaynama temperaturu tetraefirlərə nisbətən 13-15^o yüksəkdir.

Tsiklik neopoliolların qeyri-simmetrik efirlərinin sintezi

Tsiklik neopoliolların qeyri-simmetrik efirlərinin alınması 2 mərhələdə həyata keçirilmişdir: I mərhələdə poliolların kapril və pelarqon turşuları ilə efirləri alınır, II mərhələdə isə sərbəst qalmış 3 ədəd hidroksil qrupları kapron turşusu ilə efirləşdirilir. Qeyri-simmetrik efirlərin alınmasını sxematik olaraq aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

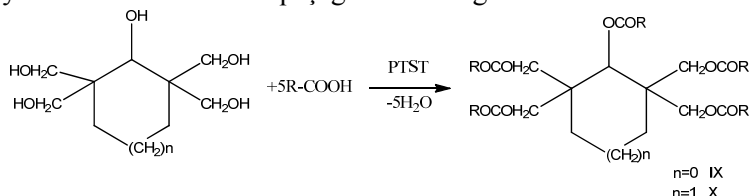


harda ki, $n=0;1$, $R=C_6H_{13}$ -, C_8H_{17} -

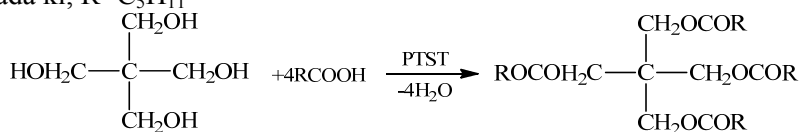


Tsiklik neopoliolların qarışıq efirlərinin sintezi

TMTP və TMTH-un qarışıq efirlərini almaq üçün alifatik neopoliollardan- pentaeritridən (PET) istifadə olunmuşdur. Qeyd olunan alifatik neopoliol tsiklik neopoliollarla 1:1 nisbətində qarışdırılmış və kapron turşusu ilə tam efirləşdirilmişdir. Qarışıq efirlərin alınması reaksiyalarını sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



harada ki, $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$

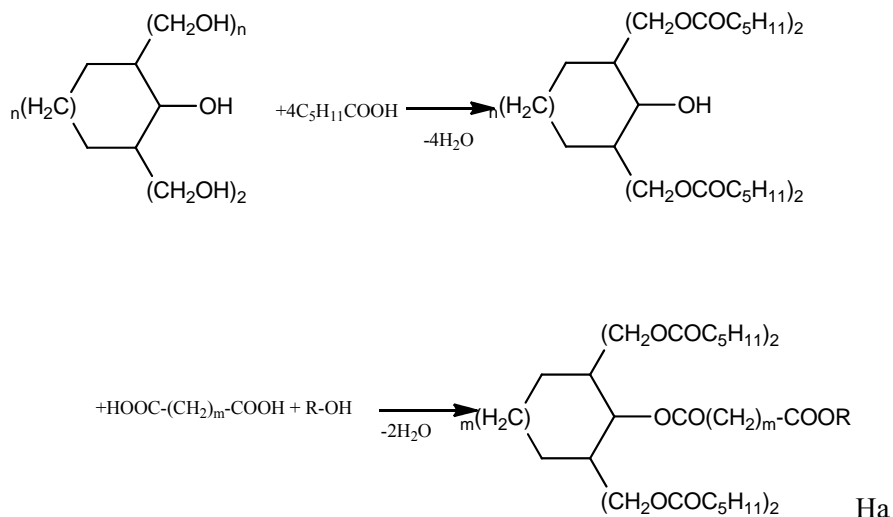


harada ki, $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ -

Tsiklik neopoliolların kompleks efirlərinin sintezi

TMTP və TMTH-un kompleks efirlərinin sintezi üçün kapron, adipin turşuları və 2-etilheksanol və metil spirtindən istifadə edilmişdir. Efirləşmə prosesi bir neçə mərhələdə, katalizator olaraq PTST, azeotrop agent olaraq toluoldan istifadə etməklə 180-200°C temperaturda azot mühitində aparılmışdır. I mərhələdə tsiklik neopoliolların tərkibində sərbəst hidroksil qrupu saxlayan tetra efirləri sintez olunmuş, II mərhələdə sərbəst hidroksil qrupu adipin turşusu ilə efirləşdirilmiş, III mərhələdə isə adipin turşusunun sərbəst karboksil qrupu 2-etilheksanol və metil spirtləri ilə efirləşdirilmişdir.

Kompleks efirlərinin alınmasını sxematik olaraq aşağıdakı şəkildə göstərmək olar:



radaki, $n=0$, $R=-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (XI); $-\text{CH}_3$ (XII)

$n=1$; $R=-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (XIII); $-\text{CH}_3$ (XIV)

Reaksiya məhsulu 5 %-li qələvi məhlulu və su ilə neytral mühitə kimi yuyulur.

Dizel yanacaqlarının termooksidləşmə sabitliyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə TMTP və TMTH-un müxtəlif quruluşlu: simmetrik, qeyri-simmetrik, qarışıq və kompleks efirləri antioksidləşdirici kimi tədqiq olunmuşdur. Bu məqsədlə müxtəlif qatılıqlarda (0,01-0,004%) nümunələr hazırlanmış, fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Nümunələrin termooksidləşmə sabitliyi TMTP və TMTH-un simmetrik efirləri əlavə edildikdə xeyli yüksəlir ki, ki, bu da əmələ gələn çöküntünün miqdarının azalması ilə təsdiq olunmuşdur. Müxtəlif quruluşlu tsiklik neopoliol efirləri dizel yanacaqlarına 0,004 % əlavə olunduqda üç nümunədə (I, III, IV) çöküntünün miqdarı 100 ml-də 6,0 mq-dan 0,9-1,6 mq-a qədər azalmış, iki nümunədə (II və V) isə təmamilə çöküntü praktiki olaraq yox dərəcəsindədir. Eyni zamanda nümunələrin 10 %-li qalıqlarında koksun miqdarı da 0,0025-dən 0,0021 %-ə qədər azalmışdır. Qapalı putada təyin olunan alışma temperaturu 76°C-dən 87°C-yə qədər artmış, nümunələrin donma temperaturları isə mənfi 19,2°C-dən mənfi 25,0°C-yə qədər aşağı düşmüşdür.

Antioksidant kimi TMTP və TMTH-un simmetrik efirləri əlavə edilmiş hidrotəmizlənmiş dizel yanacağıının fiziki-kimyəvi xassələri

| Dizel yanacağı | I | II | III | IV | V | VI | D/y ilkin |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1. Sıxlıq, kq/m ³ 15°C-də 20°C-də | 844.5 841.3 | 845.6 842.3 | 845.6 842.3 | 845.6 842.3 | 845.6 842.3 | 847.3 844.3 | 844.3 841.3 |
| 2. Kinematik özlülük, 20°C-də, mm ² /san | 4.84 | 4.87 | 4.80 | 4.82 | 4.82 | 4.96 | 4.81 |
| 3. Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, % həcmə | 17.5 | 17.5 | 18.0 | 18.0 | 18.5 | 18.4 | 17.2 |
| 4. Turşuluq, mq KOH/ 100 sm ³ yanacağı | 0.0026 | 0.0026 | 0.0031 | 0.003 | 0.0029 | 0.0027 | 0.0021 |
| 5. Termooksidləşmə sabitliyinin təyini, çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacağı | | | | | | | 6.0 |
| 0,002% | 5.7 | 0.9 | 4.4 | 3.4 | 3.6 | 3.6 | |
| 0,004% | 1.5 | 0.0 | 0.9 | 1.6 | 0.0 | 0.92 | |
| 0,01% | 6.2 | 2.3 | 4.8 | 4.2 | 4.2 | 4.10 | |
| 6. Mis lövhə üzərində sınaq, 3 saat ərzində 50°C-də | davamlıdır | | | | | | |
| 7. 10% qalıqda koksun miqdarı, % | 0,0022 | 0,0021 | 0,0023 | 0,0023 | 0,0021 | 0,0023 | 0,0025 |
| 8. Setan ədədi, hesablanmış | 42.73 | 42.68 | 42.61 | 42.64 | 42.64 | 42.81 | 42.67 |
| 9. Fraksiya tərkibi, °C qaynama başlanğıcı 50%-in qovulma temperaturu 96%-in qovulma temperaturu qaynama sonu | 204 270 351 358 | 202 272 350 360 | 201 270 348 356 | 200 270 346 350 | 203 271 348 350 | 202 270 347 349 | 190 270 350 354 |
| 10. Qapalı putada alışma temperaturu, °C | 78 | 82 | 77 | 79 | 87 | 78.5 | 76 |
| 11. Temperatur, °C bulanma donma | mənfi 14.0 mənfi 20.5 | mənfi 14.3 mənfi 22.3 | mənfi 15.0 mənfi 24,0 | mənfi 18.5 mənfi 20.5 | mənfi 19.0 mənfi 27.0 | mənfi 15.2 mənfi 23.2 | mənfi 15.0 mənfi 19.2 |
| 12. Ümumi kükürdün miqdarı, ppm | 336 | 326 | 324 | 330 | 329 | 330 | 330 |

Efirlərin quruluşunda olan fərqlilik (I halda – tetraefirlərdə 4 ədəd polyar efir və bir ədəd hidroksil; II halda – pentaefirlərdə beş ədəd polyar efir qrupu) tədqiq etdiyimiz dizel yanacağıının termooksidləşmə sabitliyində özünü göstərmişdir.

TMTP və TMTH-un qeyri-simmetrik (VII, VIII), qarışıq (IX və X) və

kompleks (XI və XII) efirləri ilə hazırlanmış nümunələrin sıxlıqları 841,3-843,3 kq/m³, kinematik özlülükləri 4,54-4,9 mm²/san (20 °C-də) intervalında dəyişir. Efirlərin əlavə olunması kompozisiyaların fraksiya tərkibinə də çox təsir etməmişdir, qaynama başlanğıcı 203-205°C və qaynama sonu isə 348-350°C həddindədir.

Kompozisiyaların termooksidləşmə sabitliyinin təyini zamanı çöküntünün miqdarı qeyri-simmetrik efirlərdə 3,2 mq/100 ml-dən 1,1-1,6 mq/100 ml-ə, qarışıq efirlərdə isə 1,2-1,3 mq/100 ml-ə qədər azalmışdır.

İlkin dizel yanacağıının bulanma və donma temperaturları uyğun olaraq mənfi 20, mənfi 27°C olduğu halda, hazırlanmış VII-VIII (qeyri – simmetrik) nümunələrdə bulanma temperaturları mənfi 23-mənfi 25°C, donma temperaturları isə mənfi 24-mənfi 35°C-dir. Qarışıq efirlərdə isə (IX və X) müvafiq olaraq bulanma temperaturları mənfi 26 və mənfi 27°C, donma temperaturları isə mənfi 33 və mənfi 34°C-dir. Kompleks efirlərin (XI-XIV) əlavə edilməsi ilə də dizel yanacağılarının xassələrində yaxşılaşma halları baş verir.

Tsiklik neopoliolların yuxarıda qeyd olunan müxtəlif quruluşlu efirlərinin hidrotəmizlənmiş dizel yanacağılarına 0,004 % əlavə edilməsi ilə onların termooksidləşmə sabitliklərinin xeyli yaxşılaşması (çöküntünün miqdarının hətta sıfıra enməsi), donma temperaturlarının 5–8°C aşağı düşməsi, alışma temperaturunun 6-11°C yüksəlməsi bir daha sübut edir ki, tsiklik neopoliolların müxtəlif quruluşlu efirləri yüksək antioksidləşdirici xassələrə malik olmaqla yanaşı, donma və alışma temperaturlarına da təsir etdiyindən yanacağılar üçün effektiv kompleks xassəyə malik aşqarlar kimi tövsiyə oluna bilər. Gələcəkdə bu sahədə elmi-tədqiqat işlərinin davam etdirilməsi, aşqarların əlavə edilməsi ilə yanacağıların digər xassələrinə də təsiri, prosesin daha geniş miqyasda yoxlanılması və sənayedə tətbiqi respublikamızda Avro-4, Avro-5 standartlarının real tətbiqinə geniş imkanlar açır, aparılan məqsədyönlü tədqiqatların çox geniş perspektivliyindən xəbər verir.

3.EZDY-nın yağlama xassəsinin və setan ədədinin yaxşılaşdırılması yolları

Avropa EN-590 (Avro 5) standartlarının tələblərinə görə setan ədədi 51-dən az, sıxlıq 15⁰C-də 820-845 kq/m³, politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 2%-dən, ümumi kükürdün miqdarı 50-10 ppm, çöküntünün miqdarı 25 q/m³-dən, yağlama xassəsi 60⁰C-də yeyilən ləkənin korreksiya olunmuş diametri 460 mkm-dən çox olmamalıdır.

H.Əliyev adına NEZ-da istehsal edilən neft turşularının dizel

yanacağına yağlama xassəsinin yaxşılaşdırılması üçün yeyilməyə qarşı aşqar kimi istifadə edilməsinin mümkünlüyünü öyrənmək məqsədilə tərəfimizdən müəyyən tədqiqat işləri aparılmışdır . Bunun üçün NEZ-da alınan neft turşuları laboratoriyada vakuum şəraitində fraksiyalara ayrılmış, onların xassələri öyrənilmişdir.

Dizel yanacağına yağlama qabiliyyəti NKPI-də sınaq “sürtünmə maşınında” yoxlanılmışdır. “Sürtünmə maşını” silindr tipli tutum içində yerləşən hərəkətsiz uç diyircəyin üstündə fırlanan lövhədən ibarətdir. Lövhə fırlandıqca yeyilir, 3 saatdan sonra yeyilən ləkənin diametri mm-lə ölçülür. Alınan nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4

Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına və neft turşularının fraksiyaları ilə kompozisiyalarının yağlama xassəsinin nəticələri

| Göstəricilər | Neft turşularının miqdarı, % kütlə | Yeyilən ləkənin diametri | | Yeyilən ləkənin kiçilməsi, % |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------|------------------------------|
| | | mm | mkm | |
| 1. EZDY (aşqarsız) | – | 1.000 | 1000 | |
| 2. EZDY + neft turşuları | 0.005 | 0.550 | 550 | 45.00 |
| | 0.01 | 0.500 | 500 | 50.00 |
| | 0.02 | 0.440 | 440 | 56.00 |
| 3. EZDY + I fraksiya | 0.005 | 0.495 | 495 | 50.50 |
| | 0.01 | 0.400 | 400 | 60.00 |
| | 0.02 | 0.375 | 375 | 62.50 |
| 4. EZDY + II fraksiya | 0.005 | 0.490 | 490 | 51.00 |
| | 0.01 | 0.396 | 396 | 60.40 |
| | 0.02 | 0.360 | 360 | 64.00 |
| 5. EZDY + III fraksiya | 0.005 | 0.500 | 500 | 50.00 |
| | 0.01 | 0.399 | 399 | 60.10 |
| | 0.02 | 0.370 | 370 | 63.00 |
| 6. EZDY + IV fraksiya | 0.005 | 0.560 | 560 | 44.00 |
| | 0.01 | 0.510 | 510 | 49.00 |
| | 0.02 | 0.480 | 480 | 52.00 |
| 7. EZDY + I, II, III fraksiyalar | 0.005 | 0.495 | 495 | 50.50 |
| | 0.01 | 0.398 | 398 | 60.20 |
| | 0.02 | 0.366 | 366 | 63.40 |

Dizel yanacağına əsas keyfiyyət göstəricilərindən biri onun setan ədədidir. Setan ədədi dizel yanacağına müəyyən dərəcədə mühərrikin işəsalınma qabiliyyətini xarakterizə edir: setan ədədi artdıqca mühərrikin işə salınması asanlaşır, əksinə setan ədədi normadan aşağı olduqda mühərrik gec işə düşür.

Setan ədədi dizel yanacağına tərkibindəki karbohidrogenlərin miqdarı və quruluşundan asılıdır. Yüksək setan ədədli dizel yanacağına alınması

böyük sərmayə tələb edən prosesdir. İndiki zamanda dizel yanacağıının setan ədədinin artırılması iqtisadi cəhətdən yalnız setan ədədi artıran aşqarlardan istifadə etməklə məqsədəuyğundur.

Xaricdə və o cümlədən yaxın qonşumuz Rusiya Federasiyasında da di-üçlütübutil peroksid (DÜBII) və di-kumil peroksid (DKII və ya diizopropilbenzol peroksid) setan ədədi artıran aşqar kimi yoxlanılmış və geniş tətbiq olunmuşdur. Çünki bu peroksidlər həm nisbətən ucuzdur, həm də onlarla işləmək rahatdır. Biz də Azərbaycan neftlərindən alınmış dizel yanacaqlarına bu peroksidləri əlavə edərək tədqiq etmiş və alınmış nəticələr cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5

Setan ədədini artıran aşqarların dizel yanacağına təsiri

| Dizel yanacağı nümunələri | S.Ə. aşqarsız | Setan ədədini artıran aşqarlar | | | | | |
|---|---------------|--------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| | | Diüçlütübutil peroksid (0,2%) | | | Diizopropilbenzol peroksid (0,2%) | | |
| | | S.Ə. | Çöküntünün miqdarı, mq/100 ml y-da | Həll olmuş qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ | S.Ə. | Çöküntünün miqdarı, mq/100 ml y-da | Həll olmuş qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ |
| 1.D/y “Merikem” qurğusundan | 45.9 | 49.9 | 2.95 | 30.0 | 48,9 | 4,85 | 70.9 |
| 2.D/y Г-43-107 M qurğusundan (təkrar emal məhsulları ilə) | 43.6 | 47.8 | 3.35 | 61.2 | 46,8 | 8,25 | 81.5 |
| 3.D/y hidrogenlə təmizlənmiş (ilk distillə) | 49.7 | 53.7 | 4.6 | 73.0 | 52,7 | 3,7 | 52.0 |
| 4.D/y hidrogenləşdirilmiş (ilk distillə) | 51.0 | 55.0 | 5.5 | 81.0 | 54,0 | 3,9 | 50.0 |
| 5.D/y Г-43-107 M qurğusundan (təkrar emal məhsulları ilə) hidrogenləşdirilmədən sonra | 46.4 | 50.0 | 3.00 | 80.00 | 49,9 | 7,0 | 92.0 |

4. Avro5-in tələblərinə cavab verən EZDY-nın istismar xassələrinin kompleks aşqarlarla yaxşılaşdırılması

Məlumdur ki, hər iki proses—hidrotəmizləmə və hidrogenləşmə prosesləri nəticəsində tərkibdən səthi aktiv maddələr kənarlaşdığından həm hidrotəmizlənmiş, həm də hidrogenləşdirilmiş dizel yanacağıının istismar xassələri Avro5-in tələblərinə tam cavab vermir. Tədqiqat işində ayrı-ayrı tədqiq olunan aşqarları birlikdə, kompleks şəkildə tədqiq edərək həm də onların sinergizm effekti, yəni bir-biri ilə uyarlılığı öyrənilmişdir.

Hidrotəmizlənmiş və hidrogenləşdirilmiş dizel yanacağıın istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması üçün aşqarların kompleks tədqiqində antioksidləşdirici kimi tsiklik neopoliolların penta efirləri, setan ədədini artırmaq üçün DÜBP və DKP, yeyilməyə qarşı isə neft turşularının ümumi fraksiyası götürülmüş, əsas göstəricilər təyin edilmiş və Avro 5-in tələblərinə cavab verən EZDY-nın nəticələri cədvəl 6-da verilmişdir.

Cədvəl 6

Avro-5-in tələblərinə cavab verən dizel yanacağıın göstəriciləri

| Göstəricilər | Avro-5 | Hidrotəmizlənmiş | | | | | Hidrogenləşdirilmiş | | |
|--|----------|------------------|------|------|------|------|---------------------|------|------|
| | | aşqarsız | I | II | III | IV | aşqarsız | I | II |
| 1. Setan ədədi, az olmamalı | 51.0 | 46.0 | 50.5 | 51.0 | 50.0 | 51.0 | 47.0 | 50.0 | 50.0 |
| 2. Sıxlıq, kq/m ³ : | | | | | | | | | |
| 15°C-də | 820-845 | 847 | - | - | - | - | 844 | - | - |
| 20°C-də | 817- 840 | 844 | - | - | - | - | 839.9 | - | - |
| 3. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, %, ən çoxu | 11 (2) | 18 | - | - | - | - | 9 (0) | - | - |
| 4. Kükürdün ümumi payı, çox olmamalı, %-lə | 0.001 | 0.03 | - | - | - | - | 0.001 | - | - |
| ppm-lə | 10 | 300 | - | - | - | - | 10 | - | - |
| 5. 60°C-də yağlama qabiliyyəti, mkm, çox olmamalı | 460 | 1000 | 420 | 410 | 390 | 380 | 1300 | 400 | 420 |
| 6. 40°C-də kinematik özlülük, mm ² /san | 2.0-4.5 | 3.4 | - | - | - | - | 3.0 | - | - |
| 7. Fraksiya tərkibi, 95% qovulma temperaturu, °C | 360 | 350 | - | - | - | - | 350 | - | - |
| 8. Oksidləşmə sabitliyi, çox olmamalı, q/m ³ | 25.0 | 43.5 | 13.0 | 12.3 | 11.5 | 11.0 | 77.0 | 8.0 | 10.0 |
| mq/100 sm ³ | 2.5 | 4.3 | 1.3 | 1.23 | 1.15 | 1.1 | 7.7 | 0.8 | 1.0 |

NƏTİCƏLƏR

1. Azərbaycan neftlərinin ilkin və ikinci emal distillatlarının qarışığından alınan, hidrotəmizlənmə və dərin hidrogenləşmə keçmiş dizel yanacağıının tədqiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, saxlanma müddətində yanacağıın termooksidləşmə sabitliyi, yağlama qabiliyyəti, setan ədədi və s. xassələri pisləşdiyi üçün aşqarların istifadəsi mütləqdir.

2. Tsiklik neopoliolların TMTP və TMTH-un müxtəlif quruluşlu və polifunksional tərkibli mürəkkəb efirləri sintez olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri, quruluşları müasir fiziki metodlarla tədqiq olunmuş və ilk dəfə hidrotəmizlənmiş dizel yanacağıında antioksidant aşqar kimi istifadənin mümkünlüyü öyrənilmişdir. Bu efirlərin dizel yanacağıının istismar və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri sistemli tədqiq edilmiş və müəyyən

qany nauyğunluqlar əldə edilmişdir. Həmin efirlərin setan ədədini artıran və yeyilməyə qarşı istifadə olunun aşqarlarla uyurlığı da araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ən yaxşı nəticələr TMTP və TMTH-un kapron turşusu ilə alınmış pentaefirlərdə qeydə alınmışdır ki, bu da bilavasitə efirlərin quruluşu ilə əlaqədardır. Proses radikal mexanizmi üzrə baş verdiyindən və ən çox sərbəst radikallar pentaefirlərdə əmələ gəldiyindən bu efirlər dizel yanacaqları üçün kompleks aşqar kimi tövsiyə olunur.

3. Sintez olunmuş efirlərin müxtəlif qatılıqlarda (0.1 – 0.004 %) hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının istismar xassələrinə təsir dinamikası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, TMTP və TMTH-un kapron turşusu ilə alınmış pentaefirləri 0.004 % miqdarında əlavə edildikdə dizel yanacaqlarında oksidləşmə prosesinin qarşısı alınmış və termooksidləşmə sabitliyini xarakterizə edən çöküntünün miqdarı 100 ml yanacaq üçün 6.0 mq-dan 0.0 mq-a qədər azalmışdır. Eyni zamanda yanacağın donma temperaturu mənfi 19.2°C -dən mənfi 27°C -ə kimi aşağı düşmüş, qapalı putada alışma temperaturu 76°C-dən 87°C-yə qədər yüksəlmişdir.

4. HKT-nun müxtəlif quruluşlu efirləri EZDY-na antioksidant aşqar kimi sınaqları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, HKT-nun simmetrik və qeyri-simmetrik efirləri termooksidləşmə sabitliyini xarakterizə edən çöküntünün miqdarını 100 ml yanacaq üçün 4.35 mq-dan 0,0-1,2 mq-a qədər aşağı salmışdır.

5. Sintez olunmuş neft turşularının və alkil fenolların metilsikloheksilfenol efirləri və onların amin törəmələrinin dizel yanacaqlarında antioksidant əlavələr kimi sınaqları keçirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, onların dizel yanacaqlarına 0.004 % əlavə edilməsi ilə çöküntünün miqdarı 100 ml yanacaqda 6.0 mq-dan 1.0-1.5 mq-a qədər, hətta bəzi nümunələrdə sıfıra qədər aşağı düşmüşdür.

6. EZDY-larının yaqlama xassəsini yaxşılaşdırmaq məqsədilə neft turşuları və ondan ayrılan fraksiyaların iştirakilə kompozisiyalar hazırlanmış və müəyyən edilmişdir ki, bu kompozisiyaların yaqlama xassəsi xeyli yaxşılaşmış, yəni yeyilmə ləkəsinin diametri hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqları üçün 1000 mkm-dən 366 mkm-ə qədər azalmışdır (tələb 460 mkm-dən çox olmamalıdır).

7. Neft turşularının efirləri əsasında sintez olunmuş nitrobirləşmələr və üzvü peroksidlər dizel yanacağına əlavə edildikdə setan ədədinin 4-5 ədəd artdığı müəyyən edilmişdir.

8. Ayrı-ayrılıqda tədqiq olunan üzvü birləşmələr paket şəklində həm hidrotəmizlənmiş, həm də hidrogenləşdirilmiş dizel yanacağında tədqiq

olunmuş və müsbət nəticələr (termooksidləşmə sabitliyi -- 0.8 – 1.30 mq/100 ml yanacaqda; setan ədədi – 50-51; 60°C-də yağlama qabiliyyəti 380-420 mkm) alınmışdır. Gələcəkdə həmin birləşmələri Respublikamızda istehsal olunacaq Avro-4 və Avro-5-in tələblərinə cavab verən EZDY-larının istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün aşqarlar paketi şəklində tövsiyə etmək olar.

**Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir
(tezislər əlavə olunmayıb):**

1. Abbasov V.M., Əfəndiyeva L.M., Sədiyeva N.F., Nuriyev L.H., İsgəndərova S.A., Quliyeva E.M., Əliyeva S.Q. Müxtəlif funksional qrup tərkibli mürəkkəb efirlərin sintezi //ANT, 2015, № 10, s. 37-40
2. Abbasov V.M., Sədiyeva N.F., Əfəndiyeva L.M., İsgəndərova S.A., Nuriyev L.H., Ağayev B.K., Quliyeva E.M., Əliyeva S.Q. ZnO-nun iştirakı ilə sintetik neft turşularının amil efirlərinin sintezi //ANT, 2016, № 10, s.43-46
3. Ələkbərova N.H., Əhmədov X.Ə., Əliyeva S.Q., Quliyeva E.M., Bayramova M.N. Cəfərova L.B Ekoloji təmiz dizel yanacağının yeyilməyə qarşı xassələrinin yaxşılaşdırılması // ANT, 2012, № 9, s. 43-46
4. Əliyeva S.Q., Qurbanov H.N., Cəfərova R.Ə., Salmanova Ç.Q., Quliyeva E.M., Bayramova M.N. C₅-C₆ alitsiklik neopoliol efirlərinin əlavəsilə hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqlarının termooksid-ləşmə stabilliyinin artırılması // ANT, 2016, № 5, s. 38-41
5. İsgəndərova S.Ə., Sədiyeva N.F., Zeynalov E.B., Nuriyev L.H., Ağayev B.K., Salmanova Ç.Q., Əliyeva S.Q., Quliyeva E.M. Neft turşularının monoetilenqlikol efirlərinin alınmasında müxtəlif modifikasiyalı nano-Ti O₂ katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi // ANT, 2015, № 4, s. 34-38
6. Kərimov P.M., Zeynalov E.B., Əliyeva S.Q., Ələsgərova O.M., Quliyeva E.M. Nano TiO₂ (PC-500) katalizatoru iştirakında təbii və sintetik neft turşuları, α -naftil sirkə turşusu və metil spirti əsasında mürəkkəb efirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan kimya jurnalı, 2014, № 3, s. 43-47
7. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K., Zeynalov E.B., Quliyeva E.M. Nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilolpropanın neft və α-naftil sirkə turşuları əsasında mono-efirlərin sintezi və tədqiqi //ANT, 2014, №3, s. 46-49
8. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Zeynalov E.B., Ağayev B.K., Quliyeva E.M. Heterogen nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakında α-naftil

- sirkə turşusu və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefirin sintezi və tədqiqi // ANT, 2016, №2, s. 47-49
9. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Zeynalov E.B., Ağayev B.K., Quliyeva E.M. İon mayesi 1,4 – dimetilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valeryan, kapron turşuları və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefirlərin sintezi və tədqiqi // ANT, 2017, №1, s. 33-36
10. Sultanov S.Ə., Əliyeva S.Q., Ələkbərova N.H., Quliyeva E.M. Katalitik hidrogenləşmə ilə yaxın onilliyin tələblərinə cavab verən motor yanacaqlarının alınması // ANT, 2008, № 4, s. 15-19
11. Zeynalov E.B., Kərimov P.M., Əliyeva S.Q., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K., Salmanova Ç.Q., Quliyeva E.M. Nano – TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə təbii neft turşusu və difenilol-propanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefirin sintezi və onun antioksidant xassəsinin öyrənilməsi // Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi Əsərlər (kimya bölməsi), 2014, № 2, s.283-287
12. M.A.Mamedyarov, H.N.Gurbanov, E.M.Guliyeva, G.T.Suleymanova, F.A.guluzadeh The synthesis of vicinal substituting cyclohexane diol ether complexes and their study as lubricants meeting modern requirements // National Academy of Sciences of Azerbaijan, 2015, №1, p.47-50
13. Алекперова Н.Г., Ахмедбекова С.Ф., Салманова Ч.К., Гулиева Э.М., Джафарова Л.Б. Распределение органических кислот, выделенных из фракций авиационных и дизельных топлив//Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, № 11(41), с. 66-68
14. Алекперова Н.Г., Алиева С.Г., Гулиева Э.М., Джафарова Л.Б., Байрамова М.Н. Экологически чистое дизельное топливо из смеси Азербайджанских нефтей в смеси с продуктами вторичного происхождения // ЭВР, 2011, №10, с.12-14
15. Алиева С.Г., Назаров И.Г., Курбанова З.М., Гулиева Э.М., Гусейнова С.Ш., Байрамова М.Н. Синтез и исследование цетаноповышающих присадок // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, том 15 № 4(60), с. 359-363
16. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Гулиева Э.М. Смазочные композиции на базе эфиров тетраметилоциклопентанола, отвечающие требованиям перспективной техники // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2013, № 3(26), с. 173-182

17. Мамедьяров М.А., Аббасов В.М., Гурбанов Г.Н., Кулиева Э.М. Эфиры циклических неополиолов в качестве антиокислительной добавки к дизельным топливам // Мир нефтепродуктов, 2015, № 2, с. 24-27
18. Султанов С.А., Алекперова Н.Г., Гулиева Э.М., Джафарова Л.Б., Байрамова М.Н. Перспективное дизельное топливо из смеси азербайджанских нефтей // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2009, № 10.1(37), с. 26-28
19. Patent İ 2016 0109, Azərbaycan. Məmmədyarov M.Ə., Abbasov V.M., Qurbanov H.N., Əliyeva S.Q., Quliyeva E.M. Tsiklik neopoliolların mürəkkəb efirləri dizel yanacaqlarına çoxfunksiyalı əlavələr kimi.
20. Patent İ 2016 0108, Azərbaycan. Məmmədyarov M.Ə., Əliyeva F.X., Əliyeva S.Q., Quliyeva E.M. N-heks-2-enilkəhrəba turşusunun efirləri dizel yanacaqlarına antioksidləşdirici kimi.
21. Patentə müsbət rəy, a 20170052, Azərbaycan. Rəsulov Ç.Q., Əliyeva S.Q., Quliyev F.V., Quliyeva E.M. 2-hidroksi-5 (tsikloheksen-3-il-etil) – benzilfenilaminlər dizel yanacağına antioksidant.

Эльнара Мурват кызы Кулиева
Синтез и исследование присадок к дизельным топливам
отвечающих требованиям Евро-5

Р Е З Ю М Е

Разработан новый двухстадийный каталитический процесс получения экологически безвредных дизельных топлив на основе прямогонной дизельной фракций из смеси Азербайджанских нефтей с вовлечением до 30 % продуктов вторичной переработки нефтяного сырья – лёгкого газойля каталитического крекинга и газойля коксования. Полученные дизельные топлива после процессов гидроочистки и гидрирования с содержанием общей серы 10 ppm и ароматических углеводородов 9 % соответствуют экологическим стандартам Евро-5.

С целью улучшения эксплуатационных свойств дизельных топлив синтезированы и испытаны в качестве присадок сложные эфиры на основе циклических неополиолов (2.2.5.5.-ГМЦП и 2.2.6.6.-ГМЦГ), а также эфиры алкенилэтантарных, нефтяных кислот и др., имеющих в составе различные полярные группы.

Изучены физико-химические и вязкостно-температурные свойства синтезированных эфиров. Приготовлен ряд композиций к дизельным топливам с добавлением эфиров 0.004 % (масс.) и изучены их физико-химические и эксплуатационные свойства. Установлено, что при добавлении синтезированных эфиров циклических неополиолов к дизельным топливам повышается термоокислительная стабильность (осадок уменьшается от 6 до 0 мг на 100 мл топлива), температура вспышки увеличивается на 7-12 °С, температура застывания уменьшается на 5-8 °С и улучшаются смазывающие свойства, т.е. уменьшается диаметр пятна износа до 380-420 мкм. При этом добавление синтезированных эфиров практически не влияет на их плотность, кинематическую вязкость, содержание серы и ароматических углеводородов.

Таким образом, синтезированные пентаэфиры циклических неополиолов являются эффективными комплексными присадками к экологически безвредным дизельным топливам, отвечающим требованиям Евро-5.

Elnara Murvat kizi Kuliyeva

The synthesis and research of additives to diesel fuels meeting the requirements of the standard Euro-5

RESUME

A new two-phasic catalytic process for the production of environmentally friendly diesel fuels based on straight-run diesel fractions from a mixture of Azerbaijani oils with involvement to 30% recycling of petroleum raw materials - a light gas oil of catalytic cracking and light gas oil coking has been developed. The obtained DT with a total sulfur content of 10 ppm and aromatic hydrocarbons of 9% correspond to the Euro-5 environmental standards. For the purpose of improving the quality of the hydrotreated and hydrogenated diesel fuels at the level of requirements of norms of Euro-4,5 esters of different compounds ethers of cyclic neopolyols (2.2.5.5. - TMTsP and 2.2.6.6. - TMTsG) have been synthesized, ethers of alkenylamber and oil acids, etc., having different polar groups and the active centers in the composition, have been tested as additives to diesel fuels.

The physicochemical and viscosity-temperature properties of synthesized esters have been studied. A number of compositions with the addition of esters of 0.004% to diesel fuels have been prepared and their physico-chemical and operational properties have been studied. It was found that the addition of ethers of cyclic neopolyols has little effect on their density and kinematic viscosity at 20 °C, the content of sulfur and aromatic hydrocarbons. As for the main parameters, the thermooxidative stability is increasing (the sediment in DT decreases from 6 to 0 mg / 100 ml of fuel), the flash point is increasing by 7-12° C, the pour point is decreasing 5-8 °C and the lubricating properties are improving- the diameter of the wear spot is decreasing up to 380-420 μm. Thus, pentaesters of cyclic neopolyols are effective complex additives to environmentally friendly diesel fuels meeting Euro-5 requirements.



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

На правах рукописи

Эльнара Мурват кызы Гулиева

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ
ТОПЛИВАМ ОТВЕЧАЮЩИХ ТРЕБОВАНИЯМ ЕВРО-5**

Специальность: 3321.01 – Технология переработки нефти,
газа и каменного угля

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баку – 2017

24

