

# Tsiklik çoxatomlu spirtlərin mürəkkəb efirləri və sənaye pentaeritrit efirləri bazasında yeni yağ kompozisiyalarının yaradılması və tədqiqi

H.N. Qurbanov, k.e.d.,

M.Ə. Məmmədyaşov, k.e.d., L.M. Yusifova

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: huseynqurbanov1948@gmail.com

**Açar sözlər**

sənaye pentaeritrit yağları, tsiklik mürəkkəb efirlər,

yağ kompozisiyaları, yağların istismar xassaları.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-8-53-57

Создание и исследование новых смазочных композиций на базе сложных эфиров циклических многоатомных спиртов и промышленного пентаэритритового эфира

Development and study of new lubricating compositions based on compound esters of cyclic polyatomic alcohols and industrial pentaerithritol ester

Г.Н. Гурбанов, д.х.н., М.А. Мамедьяров, д.х.н.

Л.М. Юсифова

Институт нефтехимических процессов

G.N. Gurbanov, Dr. in Ch. Sc., M.A. Mammadyarov, Dr. in

Ch. Sc., K.M. Yusifova

Institute of Petrochemical Processes

**Ключевые слова:** промышленные пентаэритритовые масла, циклические сложные эфиры, масляные композиции, эксплуатационные свойства масел.

**Keywords:** industrial pentaerithritol oils, cyclic compound esters, oil compositions, operation properties of oils.

Синтезированы симметричные и несимметричные эфиры 2.2.5.5-тетраметилциклопентанола с капроновой и энантовой кислотами, добавлением этих эфиров к эфирам пентаэритрита и смеси жирных кислот (СЖК) фракций C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> подготовлены и исследованы масляные композиции. Установлено, что эксплуатационные характеристики данных композиций значительно лучше, чем характеристики пентаэритритового эфира и масла Б-3В на базе эфира пентаэритрита. Исходя из этих данных, композиции на базе эфиров полиолов рекомендованы в качестве новых смазочных масел, отвечающих современным требованиям.

The simple and anisometric esters of 2.2.5.5-tetra methylol cyclopentanol were synthesized with hexanole and heptanoic acids adding these esters to those of pentaerithritol and the mixture of fatty acids of C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fractions, oil compositions were prepared and studied as well. It was defined that operation characteristics of these compositions are significantly better than those of pentaerithritol ester and B-3W oil based on pentaerithritol ester. According to this data, the compositions based on polyol ester are recommended as new lubricants meeting modern standards.

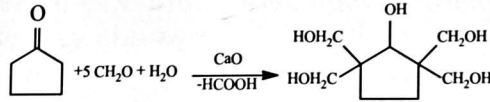
Sintetik sürtkü yağları haqqında olan mövqat ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, hazırda III növ aviasiya yağlarının yaradılması sahəsində olan tədqiqat işlərinə daha geniş yer verilir. Bu tipli yağların əsas göstəricilərindən biri odur ki, onlar 225 °C və daha yüksək temperaturda işləyə biləcək xüsusiyyətlərə malikdir və həmçinin alifatik poliolların mürəkkəb efirləri hazırda və yaxın gələcəkdə sintetik baza yağlarının əsas hissəsini təşkil edir. Qeyd olunan yağlar baha başa gəldiyindən aviasiya yağları qazoturbin mühərriklə (QTM) və turboreaktiv mühərriklə (TRM) sistemlər üçün poliollar əsasında hazırlanırlar [1, 2]. Belə yağ növlərinə АСМО-200, ЛЗ-240, ПТС-225 və s. markalı yağlar daxildir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, ABŞ-da MIL-L-23699 spesifikasiyası üzrə istehsal olunan aviasiya yağları da polioli efirləri bazasında hazırlanırlar.

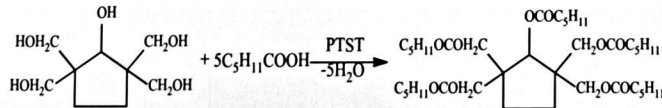
Yüksək keyfiyyətli sürtkü yağlarına tələbatın gündən-günə artması bu istiqamətdə məqsədyönlü tədqiqatların aparılması zəruriliyini gündəmə gətirir ki, bunlardan da ən əlverişlisi yeni yağ kompozisiyalarının yaradılmasıdır. Müasir və perspektiv tələblərə cavab verən yeni yağ kompozisiyalarının hazırlanması həm də problemin həllində ən səmərəli və iqtisadi cəhətdən daha sərfəli hesab edilir [3].

Bu nöqteyi-nəzərdən sənaye pentaeritrit (PET) yağlarının keyfiyyətini yüksəltmək məqsədilə onlara tsiklik neopoliol – 2.2.5.5-tetraметилциклопентанол (TMTP) müxtəlif quruluşlu efirləri 5–20 % miqdarında əlavə olunmaqla yağ kompozisiyaları hazırlanıb və tədqiq edilmişdir.

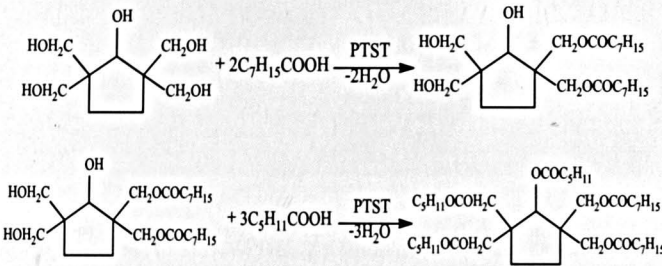
**Təcrübi hissə.** Tsiklik neopoliolların efrirlərinin alınmasında istifadə olunan ilkin çoxatomlu spirt-2.2.5.5-tetrametilolsiklopentanol (TMTP) məlum metodika üzrə tsiklopentanonun formaldehidlə kondensləşməsi (aldol kondensasiyası üzrə) yolu ilə qələvi mühitdə, CaO katalizatoru iştirakında sintez edilmişdir [4].



Sonrakı mərhələdə sintez olunmuş TMTP monokarbon turşuları ilə katalizator iştirakında (p-toluolsulfotuşu – PTST) efrirləşdirilməklə simmetrik, qeyri-simmetrik efrirlər alınmışdır.



efir 1



efir 2

Efrirlərin sintezi məlum metodika üzrə həyata keçirilir [5, 6]:  
 Simmetrik efrirlərin alınması. Spirtin üzərinə müvafiq miqdarda turşu və katalizator olaraq 1% kütlə PTST, 50 ml toluol əlavə olunur, 120–140 °C temperaturda reaksiya süyunun tam ayrılmasına kimi qızdırılır (3.5–4 saat). Efrirləşmə məhsulu 0.5%-li qələvi məhlulu, sonra isə su ilə neytral mühitə kimi yuyulur, qurudulur, turşunun reaksiyaya girməyən hissəsi və toluol qovulduqdan sonra əsas məhsul 2 mm.c.st. təzyiq altında 220–225 °C temperaturda vakuumda qovulur.

Qeyri-simmetrik efrirlərin alınması. İki mərhələdə həyata keçirilir: I mərhələdə TMTP-nin enant turşusu ilə diefiri alınır, II mərhələdə isə sərbəst hidrokسيل qrupları kapron turşusu ilə efrirləşdirilir.

Efrirlərin çıxımı nəzəri çıxımın 85–90%-ni təşkil edir.  
 Sintez olunmuş efrirlərin quruluşu İQ və NMR spektroskopik metodlarla, həmçinin molyar kütləsinin, sıxlığının (ГОСТ 3900–85), efir (ГОСТ 17362–71) və turşu ədədinin (ГОСТ 5985–79) təyini ilə sübuta

yetirilmişdir. Termooksidləşmə stabilliyi (TOS) – ГОСТ 23779–79, yağlama xassəsi ГОСТ 9450–75 ilə təyin edilmişdir.

Əldə olunan nəticələr və onların müzakirəsi. Simmetrik və qeyri-simmetrik efrirlərin özlülük-temperatur xassələri cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 1

Efrirlər	Özlülük, mm <sup>2</sup> /s			Özlülük indeksi	Temperatur, °C	
	100	40	-30		donma	əlişmə
(CH <sub>2</sub> OCOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> OCOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>2</sub> OCOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	7.90	34.20	25340	125	-56	290
(CH <sub>2</sub> OCOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub> OCOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (CH <sub>2</sub> OCOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub>	8.61	36.28	25760	137	-58	309

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi efrirlər yüksək özlülük (7.90–8.61 mm<sup>2</sup>/s), özlülük indeksi (Öİ) (125–137 v.h) və əlişmə temperaturuna (290–309 °C) malikdir.

Sənayedə istehsal olunan PET efir yağlarının keyfiyyətini yüksəltmək məqsədilə sintez olunmuş efrirlərin 5–20% əlavəsilə yağ kompozisiyaları hazırlanmış və tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 2

Kompozisiyaların tərkibi	Özlülük, mm <sup>2</sup> /s				Özlülük indeksi	Temperatur, °C	
	100	40	-40	donma		əlişmə	
Efir 1:PET	5:95	4.75	14.63	11800	128	-60	205
Efir 1:PET	10:90	4.78	14.96	12000	128	-58	210
Efir 1:PET	20:80	4.96	15.21	12200	130	-58	235
Efir 2:PET	5:95	4.83	14.89	11600	127	-60	210
Efir 2:PET	10:90	4.91	15.10	11800	132	-58	223
Efir 2:PET	20:80	5.18	17.42	12700	136	-56	258
Efir 1	100	7.90	34.20	25340	125	-56	290
Efir 2	100	8.61	36.28	25760	131	-58	309
PET efriri	-	4.19	11.42	9500	130	-60	195
PET əsasında B-3B sənaye yağı	-	4.70	13.85	12500	130	-58	210

Cədvəl 2-də TMTP-nin simmetrik və qeyri-simmetrik efrirlərinin və PET-in SYT C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> fraksiyası ilə efir bazasında hazırlanmış yağ kompozisiyalarının özlülük, temperatur xassələri verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi simmetrik və qeyri-simmetrik efrirlərin PET efririnə 5–20% əlavəsilə kompozisiyaların göstəricilərində ciddi dəyişikliklər baş verir: Öİ 131–136 vahidə və əlişmə temperaturu 195 °C-dən 309 °C-yə qədər yüksəlir, donma temperaturu isə -58 °C ÷ -60 °C intervalda olur. Simmetrik və qeyri-simmetrik efrirlərin müqayisəsi isə qeyri-simmetrik efrirlərin daha üstün olduğunu göstərir ki, bu da bilavasitə molekulların daxili quruluşu ilə əlaqədardır.

Kompozisiyaların xassələrinin PET əsasında hazırlanmış B-3B sənaye yağı ilə müqayisəsi də onların daha yaxşı göstəricilərə malik olmasını təsdiq edir: Öİ 130 əvəzinə 136 vahid, əlişmə temperaturu 210 °C əvəzinə 258 °C-yə qədər yüksəlir, donma temperaturu isə -58 °C ÷ -60 °C intervalda olur.

TMTP efriləri ilə hazırlanmış yağ kompozisiyalarının termooksidləşmə stabilliyi cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Kompozisiyalar	Özülük,		Turu ədədi mq KOH/q	İzooctanda hallı olmayan qətkinlikdə miqdarı, % kütlə	Korroziya, q/sm <sup>2</sup>			Buxarlanma, % kütlə
	100 °C-də, mm <sup>2</sup> /s, (oksidləşmədən sonra)				AK-4	İHX-15		
	100	-40						
I	5.45	13000	1.22	0.0010	0.080	0.015	0.070	
II	6.56	13100	1.15	0.0018	0.065	0.019	0.080	
III	6.72	13400	1.35	0.002	0.070	0.022	0.075	
IV	6.28	13200	1.30	0.015	0.068	0.021	0.065	
V	6.60	12900	1.25	0.0016	0.060	0.016	0.075	
VI	6.92	12850	1.20	0.0019	0.075	0.023	0.082	
Efir 1	9.03	32600	1.00	Yoxdur	Yoxdur	Yoxdur	0.75	
Efir 2	9.75	33500	1.20	Yoxdur	Yoxdur	Yoxdur	0.92	
PET efir	5.88	12800	1.93	0.027	0.13	1.82	1.60	

Cədvəldən görüldüyü kimi oksidləşmədən sonra kompozisiyaların turşu ədədi PET efirli ilə müqayisədə xeyli azalmış (1.93 əvəzinə 1.00–1.35 mq KOH/q), çöktürünün miqdarı 0.027 % kütlə əvəzinə 0.0010–0.020 % kütlə təşkil etmiş, korroziya AK-4 elektrodunda 0.13 mq/sm<sup>2</sup>-dən 0.080 mq/sm<sup>2</sup>, İHX-15 elektrodunda isə 1.82-dən 0.016–0.022 mq/sm<sup>2</sup>-ə düşmüş, buxarlanma isə 1.60 % kütlədən 0.065–0.080-a enmişdir. Qeyri-simmetrik efrilərlə hazırlanmış kompozisiyaların TOS göstəriciləri də simmetrik efrilərin kompozisiyaları ilə müqayisədə nisbətən yaxşı göstəricilərə malikdir. PET efirli ilə müqayisədə hazırlanmış kompozisiyaların stabillikləri xeyli yüksəkdir: oksidləşmədən sonra turşu ədədi 1.93 əvəzinə 1.15–1.35 mq KOH/q, çöktürünün miqdarı 0.027 əvəzinə 0.0010–0.0019 % kütlə, korroziya İHX-15 elektrodunda 1.82 əvəzinə 0.015–0.021 mq/sm<sup>2</sup>, AK-4 elektrodunda isə 0.13 əvəzinə 0.060–0.080 mq/sm<sup>2</sup> təşkil edir.

Kompozisiyaların buxarlanması isə PET efirli ilə müqayisədə 1.60 % kütlədən 0.070–0.080-a qədər azalır.

TOS nöqtəyi-nəzərindən hazırlanmış kompozisiyalar PET efirli ilə müqayisədə yüksək göstəricilərə malikdir ki, bu da bilavasitə efir molekulu təşkil edən qalqın varlığı ilə izah olunur [7].

Yağ kompozisiyalarının yağlama xassələri (ГОСТ 9450–75) də təyin olunmuşdur (cədvəl 4).

Cədvəl 4

Kompozisiyalar	Kritik yükün miqdarı, P <sub>v</sub> /H	Veyilmə çevrəsinin diametri, D <sub>p</sub> , P=16H
I	580	0.75
II	610	0.72
III	650	0.70
IV	600	0.65
V	640	0.60
VI	650	0.55
Efir 1	720	0.65
Efir 2	760	0.60
PET efir	500	0.79

Cədvəldən görüldüyü kimi simmetrik və qeyri-simmetrik efrilərin əlavəsilə kompozisiyaların yağlama xassələrində xeyli yaxşılaşma baş verir: kritik yükün miqdarı PET efirli ilə müqayisədə 500-dən 650-yə yüksəlir, veyilmə çevrəsinin diametri 0.79 mm-dən 0.55 mm-ə qədər azalır. Qeyri-simmetrik efrilərlə hazırlanmış kompozisiyaların göstəriciləri simmetrik efrilə kompozisiyaları ilə müqayisədə daha üstündür. Bu onunla izah edilə bilər ki, qeyri-simmetrik efrilərlə daha yüksək polyarlıqlı malikdir, metal səthinə daha yaxşı adsorbsiya olunur və toxunan səthlər arasında uzun müddət qalmaqla hətta yuxarı temperaturda

(>250 °C) belə metal səthi sıradan çıxmadan mühafizə edir [8, 9].

Beləliklə, məqalədə 2.2.5.5-tetrametilolitsiklopentanolun simmetrik və qeyri-simmetrik efrilərinə nisbətən PET efrilərinə 5–20 % əlavəsilə yeni yağ kompozisiyalarının hazırlanması və tədqiqindən bəhs olunur. Nəticədə kompozisiyaların xassələrindən PET efriləri bazasında yaradılan B-3B sənaye yağından xeyli üstün olduğu sübuta yetirilmiş və gələcəkdə kompozisiyaları bu tipli yağlarla əvəz etmək tövsiyə olunmuşdur [10, 11].

**Nəticə**

Tsiklik çoxatomlu spirt – 2.2.5.5-tetrametilolitsiklopentanolun kapron və enant turşuları ilə simmetrik və qeyri-simmetrik efriləri sintez olunmuş, xassələri öyrənilmiş və onların sənayedə istehsal olunan pentatrit efir yağlarına 5–20 % əlavəsilə yağ kompozisiyaları hazırlanmış və tədqiq edilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, tsiklik simmetrik və qeyri-simmetrik efrilərin əlavəsilə yağ kompozisiyalarında nəzərə çarpacaq yaxşılaşma halları baş verir. Ö1 130-dən 136 vəhəd, alqıma temperaturu 210 °C-dən 258 °C-yə yüksəlir, donma temperaturunda ciddi dəyişiklik baş vermir (–60 °C intervalında qalır). TOS-a gəlincə çöktürünün miqdarı 0.027 % kütlədən 0.001 % kütləyə enmiş, metal lövhədə korroziya kəskin azalmış (1.82 mq/sm<sup>2</sup>-dən 0.015-a), buxarlanma isə 1.60%-dən 0.065 % kütləyə enmişdir. Kompozisiyaların yağlama xassəsində PET efirli ilə müqayisədə kəskin yaxşılaşma halları müşahidə olunur.

Yaradılmış yağ kompozisiyalarının istismar xassələrinin tədqiqi göstərir ki, onlar müasir standartlara tam cavab verir, hətta bəzilərini PET efriləri bazasında yaradılan B-3B sənaye yağından xeyli üstündür və gələcəkdə bu tipli yağların əvəzedicisi kimi tövsiyə oluna bilər.

**Ədəbiyyat siyahısı**

1. Яновский Л.С., Ежов В.М., Молоканов А.А. и др. Отечественные и зарубежные смазочные масла для авиационных двигателей // Мир нефтепродуктов, 2012, № 9, с. 6–11.
2. Мамедъяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). – М.: Научный мир, 2017, 335 с.
3. Мамедъяров М.А., Гурбанов Г.Н., Гулиязад Ф.Д., Мамедова Н.А., Усейфова Л.М., Абдуллаева М.М. Нефть и смазочные материалы // Нефть и газ, 2019, № 9, с. 71–74.
4. Гурбанов Г.Н. Слозные эфиры циклических неопиолов в качестве основы и компонента синтетических смазочных масел: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Баку: ИНКП НАН Азерб., 2007, 315 с.
5. Гурбанов Г.Н. Эфиры циклических неопиолов – основы синтетических смазочных масел // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, № 1, с. 31–47.
6. Алиева С.Г., Гурбанов Г.Н., Джафарова Р.Д., Салманова Ч.О., Гулиева Е.М., Байрамова М.Н. C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> алкилциклических неопиолов эфиринин əlavəsilə hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqalarının termooksidləşmə stabilliyinin artırılması // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2016, № 5, s. 38–41.
7. Мамедъяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кулиязад Ф.А. Термоокислительная стабильность эфиров циклических многоатомных спиртов // Химия и технология топлив и масел, 2008, № 1, с. 36–40.
8. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: изд-во "Техника", 2003, 464 с.
9. Буковский И.Я. Учение о граничной смазке: начальный период // Химия и технология топлив и масел, 1996, № 1, с. 46–49.
10. Фукс Г.Г., Шибряев С.Б., Стерков А.В. и др. Смазочные материалы на смешанной основе. Принципы регулирования свойств // Химия и технология топлив и масел, 2003, № 2, с. 40–44.
11. Мамедъяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Esters of cyclic polyols - the basis of the synthetic lubricating oils // East European Scientific Journal, Poland, 2017, No 2, pp. 79–84.

**References**

1. Yanovskiy L.S., Ezhov V.M., Molokanov A.A. i dr. Otechestvennye i zarubezhnye smazochnye masla dlya aviatsionnykh dvigatelay // Mir nefti i gaz, 2012, No 9, s. 6–11.
2. Mamedyarov M. A., Alyeva F.Kh., Gurbanov G.N. Sinteticheskiye smazochnyye masla (struktura i svoystva). – M.: Nauchnyy mir, 2017, 335 s.
3. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Guliyazad F.A., Mamedova N.A., Useyifova L.M., Abdullayeva M.M. Neft i gaz, 2019, No 9, s. 71–74.
4. Gurbanov G.N. Slozhnyye efiry tsiklicheskikh neopiolov v kachestve osnovy i komponenta sinteticheskikh smazochnykh masel: avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk. – Baku: INKIP NAN Azerb., 2007, 315 s.
5. Gurbanov G.N. Efiry tsiklicheskikh neopiolov – osnovy sinteticheskikh smazochnykh masel // Processy neftekhimii i nefteperabotki, 2006, No 1, s. 31–47.
6. Alyeva S.G., Gurbanov H.N., Jafarova R.A., Salmanova Ch.G., Guliyeva E.M., Bayramova M.N. C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> alkiltsiklicheskikh neopifirin əlavəsilə hidrotəmizlənmiş dizel yanacaqalarının termooksidləşmə stabilliyinin artırılması // Azerbaijan neft təsərrüfatı, 2016, No 5, s. 38–41.
7. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Kuli-yazad F.A. Termooxidativnaya stabilnost' efirov tsiklicheskikh mnogootomnykh spirtov // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2008, No 1, s. 36–40.
8. Danilov A.M. Vvedeniye v khimotologiyu. – M.: izd-vo "Tekhnika", 2003, 464 s.
9. Baykovskiy I.Ya. Ucheniye o granichnoy smazke: nachalnyy period // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 1996, No 1, s. 46–49.
10. Fuks G.G., Shibrayev S.B., Sterkov A.V. i dr. Smazochnyye materialy na smeshannoy osnove. Printsipy regulirovaniya svoystv // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2003, No 2, s. 40–44.
11. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Alyeva F.Kh. Esters of cyclic polyols - the basis of the synthetic lubricating oils // East European Scientific Journal, Poland, 2017, No 2, pp. 79–84.