

УДК 665.541.48-143:542.61

TRANSFORMATOR YAĞI DİSTİLLATININ İON MAYE TİPLİ BİRLƏŞMƏLƏRLƏ KAVİTASİON EKSTRAKSİYA MƏHSULLARININ NMR SPEKTROSKOPİK ÜSULLA STRUKTUR-QRUP TƏRKİBİNİN TƏDQIQI

H.R.Əzizbəyli, R.V.Əliyeva, T.A.Məmmədova, B.M.Əliyev

AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev ad. Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025 Bakı, Xocalı pr., 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az

Məqalədə N-formilmorfolin və N-N-dimetilmorfolinium metilsulfat duzu ilə transformator yağı distillatının maqnit-impuls kavitasiyanın təsiri altında aparılan ekstraksiya proseslərinin nəticələri verilmişdir. Prosesin effektivliyi rafinatların struktur-qrup tərkibinin NMR spektroskopiyaya üsulu vasitəsilə öyrənilməsi ilə müəyyən edilmişdir. Aparılan tədqiqatlar kavitasion ekstraksiyanın adi qarışdırılma üsulundan daha əlverişli olduğunu və az müddət ərzində yüksək effektivliklə baş verdiyini göstərir.

Açar sözlər: transformator yağı, ion-mayesi, ekstraksiya, rafinat, ekstrakt, kavitator, kavitasiya, maqnit-impuls kavitasiya

Bir sıra ekoloji problemlərlə əlaqədar olaraq müxtəlif neft fraksiyalarının tərkibindən kükürlü birləşmələrin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının minimuma endirilməsi tədqiqatçıların və sənaye müəssisələrinin qarşısında dayanan mühüm problemlərdən biridir. Bu məqsədlə fenol, furfurool kimi ənənəvi həlledicilərdən istifadə etməklə aparılan ekstraksiya prosesləri uzun illərdir ki, məlumdur. Tərkibində azot saxlayan həlledicilər də (N-metilpirrolidon; 2,5-dimetil-1,3,4-oksadiazol; N-metil-3-morfolinon, N-asetilmorfolin və s.) bu baxımdan geniş yayılmış və onların iştirakında "Formex", "Morphylane", "Aromex", "Octenar", "Morphysorb" kimi sənaye prosesləri tətbiq olunmaqdadır [1]. Ətraf mühit problemləri ilə bağlı son zamanlar ion mayeləri geniş istifadə olunduğu üçün onlar ekstraksiya proseslərinə də tətbiq olunurlar. Son zamanlar metallar, üzvi, aromatik kükürlü birləşmələr, nafta və s.-nin məhlullardan və qarışıqlardan ekstraksiyasında N-N-dimetilmorfolinium metilsulfatın (İM) həlledici kimi istifadəsinə dair bir sıra elmi əsərlər çap olunmuşdur [2-5]. Bu sahədə

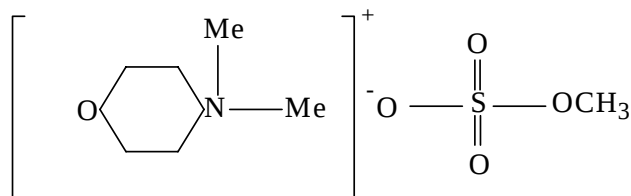
AMEA NKPI-də də geniş işlər aparılmış və İM ilə müxtəlif neft fraksiyalarının selektiv təmizlənməsi istiqamətində elmi tədqiqatlar aparılmışdır [6].

Bizim tədqiqatlarda isə əsas məqsəd morfolinin müxtəlif törəmələri [N-formilmorfolin (NFM) və N-N-dimetilmorfolinium metilsulfat (İM)] ilə transformator yağı distillatının maqnit-impuls kavitasiyanın (MİK) təsiri altında, ekstraksiya proseslərini aparmaq və onların effektivliyinin rafinatın struktur-qrup tərkibinin NMR spektroskopiyaya üsulu vasitəsilə müqayisəli öyrənilməsi ilə müəyyən etmək olmuşdur. Məlumdur ki, son zamanlar bir sıra kimyəvi proseslərə fiziki metodlarla təsir etməklə onların sürətini artırmaq üçün aparılan tədqiqatlar daha çox marağa səbəb olmuşdur [7]. Bunların içərisində müxtəlif ekstraksiya proseslərinin kavitasiya təsiri ilə aparılması üzrə ədəbiyyat məlumatlarının olmaması tədqiqatlarımızı məhz bu istiqamətdə aparmaq üçün bizi istiqamətləndirmiş və elmi maraq doğurmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

NFM morfolin və 83 %-li qarışqa turşusunun 1:1.2 mol nisbətindən 40-50 °C temperaturda qarşılıqlı təsiri ilə sintez olunmuş və 243 °C temperaturda qovulmaqla alınmışdır [1]. Dimetilsulfatla morfolinin müxtəlif törəmələrinin 1:1 molyar nisbətində -5÷0 °C tem-

peratur intervalında reaksiyasından İM sintez olunmuş və filtirlənərək 20°C-də vakuumda qovulmuşdur. Elektrik keçiriciliyinin $2.52 \cdot 10^4$ Om-m, ərimə temperaturunun isə 95 °C olduğu müəyyən olunmuşdur. Sintez olunmuş İM-nin empirik formulu sxem 1-də göstərilmişdir.



Sxem 1. N-N-dimetilmorfoliniummetilsulfatın empirik formulu

Ekstraksiya prosesi üçün götürülən yağ distillatı fraksiyasının fiziki göstəriciləri aşağıdakı kimidir: q.b.- 243 °C; q.s.- 421 °C; T_{al} -137 °C; T_d - (-20) °C; ρ_4^{20} -873.4; V_{50} -7.9; n_d^{20} - 1.4890; turşu ədədi -0.9 mq KOH/q.

Kavitator işçi zonası daxilində motor (380 V, 50 Hs) və stator yerləşdirilmiş, həcmi 300 ml olan paslanmayan polad reaktordan ibarətdir. MİK effekti yaratmaq üçün işçi kameraya ferromaqnit hissəciklər yerləşdirilir və ətrafına kameranın işçi zonasında fırlanan elektromaqnit sahəsi əmələ gətirən cihaz quraşdırılır. Ferromaqnit hissəciklər kimi uzunluğu 0.9-1.2 sm, ümumi çəkisi 96 q olan paslanmayan polad məftil qırıntılarından istifadə olunur. İşçi zonada aparılan prosesin sürətləndirilməsinə həm ferrohissəciklərin fırlanması, həm də elektromaqnit sahəsinin

burulğanvari hərəkəti hesabına nail olunur.

Nümunələrin NMR spektrləri otaq temperaturunda, həlledici kimi deuteriumlaşdırılmış asetonadan istifadə edilməklə 300 MHz işçi sahəsində “Bruker” (AFR) firmasına məxsus impulsu Furiye spektrometrində çəkilmişdir. Müxtəlif struktur qruplarda (aromatik, alkil, naften-parafin və s.) hidrogenin miqdarı rezonans udulma zolaqlarının integrallaşdırılmasına əsasən hesablanmışdır.

Sintez olunmuş ion-maye duzunun elektrik keçiriciliyi 23 °C temperaturda “Tera-metr E613” cihazında, ərimə temperaturu isə “Boetius” cihazında ölçülmüşdür. Şüasındırma əmsalı “Portable Sugar/Brix Refractometer 0 to 80% 300003” markalı refraktometrə təyin olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

İstifadə olunan NFM və İM-nin tərkibi NMR və İQ spektroskopik analiz üsulları vasitəsilə identifikasiya olunmuşdur [8]. Məlum olmuşdur ki, qarışqa turşusu ilə morfolinin qarşılıqlı təsiri ilə sintez olunan və 243°C-də qovulduqdan sonra alınan birləşmə məhz NFM-ə uyğundur. Qeyd etmək lazımdır ki, NFM də sənaye ekstragentidir və onun iştirakında bir sıra proseslər, o cümlədən 40-170°C-də rifomatın və pirokondensatın tərkibindən C_7 - C_9 aromatik konsentratın çıxarılmasından ibarət olan “Octenar” prosesi aparılır.

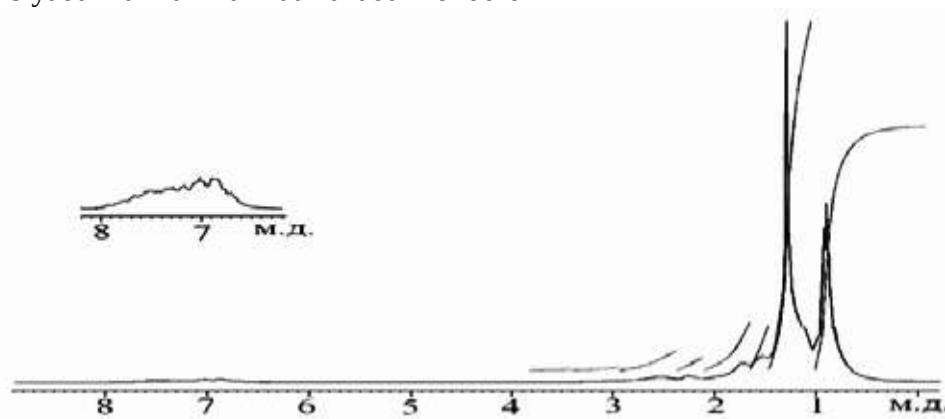
Ekstraksiya prosesinə MİK-nın təsirini öyrənmək məqsədilə transformator yağı distillatının İM və NFM ilə MİK ekstraksiyası aparılmışdır [8]. Ekstraksiyadan əvvəl ilkin transformator yağı distillatı 1 dəq ərzində MİK təsirə məruz qoyulmuşdur. Bundan sonra İM-nin 85%-li sulu məhlulu hazırlanmış və transformator yağı distillatı ilə 1:1 çəki

nisbətində qarışdırılaraq kavitatora verilmişdir. Ekstraksiya 1 dəq ərzində başa çatmış, rafinat fazanın (RF_1) çıxımı 95%, şüasındırma əmsalı 1.4850 olmuşdur. NFM ilə transformator yağı distillatı 1:1 çəki nisbətində qarışdırılaraq kavitatora verilmiş, ekstraksiya 1 dəq ərzində başa çatmış, rafinat fazanın (RF_2) çıxımı 95% , şüasındırma əmsalı 1.4830 olmuşdur. İM və NFM ilə transformator yağı distillatının MİK ekstraksiyasından alınan rafinat fazaların NMR spektrləri şəkil 2-də verilmişdir.

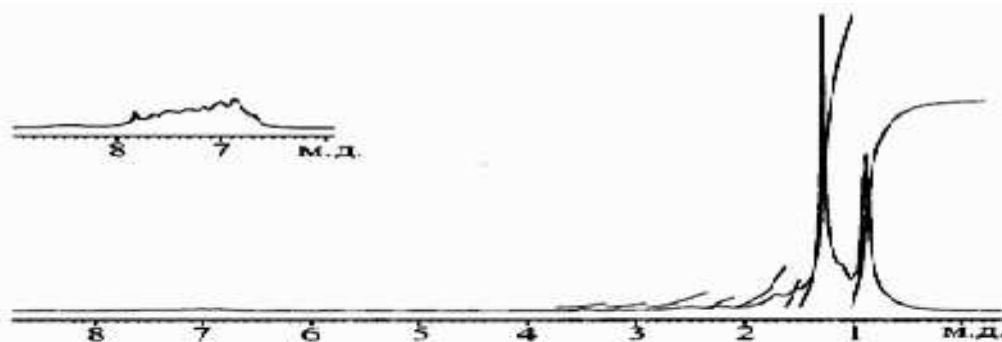
Göründüyü kimi NFM və İM ilə ekstraksiyadan alınan rafinat fazalarda dörd analitik sahə (H_α , H_β , H_γ , H_{ar}) ayrılır. Qeyd etməliyə ki, NFM-lə ekstraksiyadan sonra ayrılan rafinat fazanın spektrində bu sahələr daha dəqiq ayrılır. Aromatik həlqəyə nəzərən α vəziyyətdə (H_α) yerləşən $-CH_3$, $-CH_2-$, $-CH-$ rezonans qruplara (2.1-2.8 m.h.), β -vəziyyətdə yerləşən $CH-$, CH_2- , CH_3- alkil fraqmentlərin (H_β) protonlarının siqnaallarına

(1.0-1.9 m.h.) və uzaqda yerləşən metil qruplarının (H_γ) protonlarının siqnallarına (0.5-1.0 m.h.) məxsus analitik sahələr qeydə alınır. Aromatik həlqədəki H atomunun rezonansı (H_{ar}) 6.5-8.7 m.h. kimyəvi sürüşmə sahəsində görünür. İM-lə müqayisədə NFM-lə ekstraksiyadan alınan rafinat fazada 16 dəfə

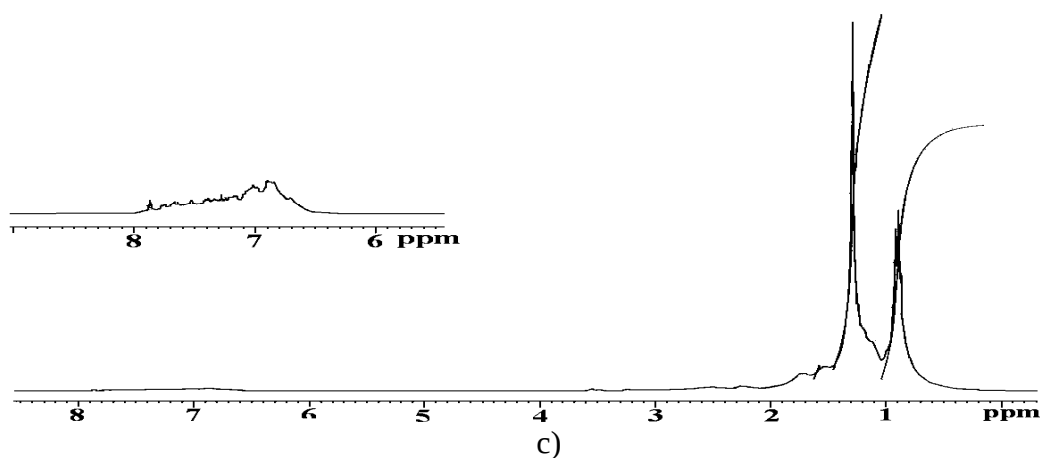
böyüdüldükdən sonra 8.7 m.h. sahədə müşahidə olunan zəif siqnal ağır aromatanın protonlarına aiddir. Naftənlərin tərkibindəki hidrogenin rezonans udulmasına uyğun kimyəvi sürüşmə sahəsi (1.5-1.9 m.h.) qeydə alınır.



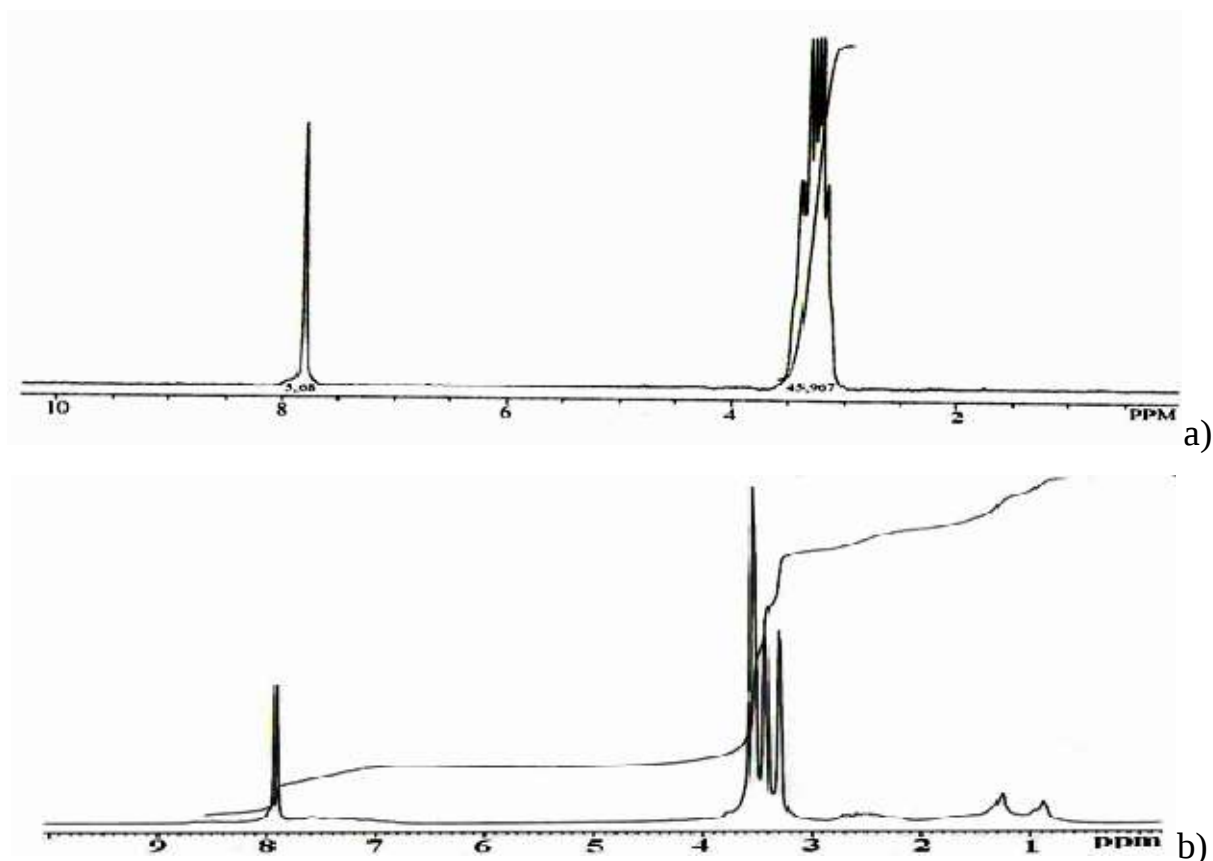
a)



b)



Şəkil 2. İlkin yağ distillatının (a), İM (b) və NFM (c) ilə maqnit-impuls kavitasion ekstraksiyasından alınan rafinat fazaların NMR–spektrləri.



Şəkil 3. NFM-in (a) və EF-nin (b) ^1H NMR spektrləri.

Yağ distillatının NFM ilə selektiv təmizlənməsində ayrılan ekstrakt fazanın (EF) və ilkin ekstragentin ^1H NMR spektrləri şəkil 3-də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi EF-nin ^1H NMR spektri NFM-dən 0.9-2.0 m.h. və 2.0-3.0 m.h. sahələrində udulma siqnallarına görə fərqlidir. Xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, EF-da 7.0-8.0 m.h. udulma sahəsində də

dəyişiklik vardır, bu da yağ distillatında olan aromatik karbohidrogenlərin müəyyən hissəsinin NFM tərəfindən udulmasını göstərir.

Spektrlərin analizi göstərir ki, götürülmüş ekstragentin təbiətindən asılı olaraq təmizlənmiş yağ fraksiyasının struktur qrup tərkibi bir-birindən fərqlənir (cədvəl).

Transformator yağı distillatı və kavitasion ekstraksiyadan alınan rafinat fazaların struktur-qrup tərkibi.

Nümunələr	Hidrogenin paylanması, %					Izoparafin indeksi J	Karbohidrogen tərkibi, %	
	H_{ar}	$H_{doy.}$	H_{α}	$H_{\beta}^{*)}$	H_{γ}		aromatik	Naften-parafin
Transformator yağı distillatı	3.1	96.9	4.3	49.2 (11.0)	32.4	0.44	15.0	85.0
RF ₁	2.8	97.2	4.0	48.5 (11.6)	33.1	0.46	14.0	86.0
RF ₂	2.2	97.8	3.3	48.0 (12.3)	34.2	0.48	10.0	90.0

*) – naftenlər üçün qiymətlər göstərilib.

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi tədqiq olunan yağ distillatı fraksiyası 15% aromatik və 85 % parafin-naften karbohidrogenlərindən ibarətdir. Aromatik karbohidrogenlərin tərkibinə daxil olan hidrogenin miqdarı 3.1 % təşkil edir. Yağ fraksiyasının İM ilə ekstraksiyasından alınan rafinat fazada aromatik karbohidrogenlərin miqdarı nisbətən az dəyişir, parafin-naften karbohidrogenlərinin miqdarı isə 90% təşkil edir. NFM ilə yağ distillatı fraksiyasının ekstraksiyasından alınan rafinatda isə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 10%, onların tərkibindəki hidrogenin miqdarı isə uyğun olaraq 2.2%, parafin-naften karbohidrogenlərinin miqdarı isə 90% olur.

Rafinatın tərkibində parafin-naften karbohidrogenlərinin miqdarının artması, bu fraqmentlərdə hidrogenin payının artması ilə müşayiət olunur. Belə ki, İM ilə yağ distillatının ekstraksiyasından alınan rafinatda hidrogenin payı ilkin xammal ilə müqayisədə (11.0) bir qədər çoxdur və 11.6 % təşkil edir. NFM ilə yağ distillatının ekstraksiyasından sonra alınan rafinat fazada isə bu rəqəm daha da artır və 12.3 % təşkil edir. Cədvəldən göründüyü kimi ilkin yağ distillatı ilə müqayisədə rafinat fazalarda naften karbohidrogenlərinin və buna uyğun olaraq doymuş quruluşdakı hidrogen atomlarının miqdarı artır.

Yuxarıdakı nəticələrin analizi göstərir ki, hər iki tədqiq olunan nümunədə hidrogenin

əsas miqdarı (>96%) doymuş ($H_{\text{doymuş}}$) quruluşda cəmlənmişdir. Rafinatlar isə H_{α} -, H_{β} - və H_{γ} -qruplarda protonların qatılığına görə birbirindən bir qədər fərqlənirlər. Bundan başqa, hər iki rafinat fazada aromatik tərkibdə (H_{ar}) hidrogenin miqdarı azalır, bu isə onların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin azaldığını göstərir.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar maqnit-impuls kavitasiyasının təsiri altında aparılan ekstraksiyanın adi qarışdırılma üsulundan daha əlverişli olduğunu və az müddət (1-2 dəq) ərzində yüksək effektivliklə baş verdiyini göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, adi qarışdırılma üsulu ilə NFM [6] və İM [8] ilə aparılan ekstraksiya proseslərinin nəticələri MİK təsiri ilə alınan yuxarıdakı göstəricilərlə daha uzun müddətdən (0.5-2 saat) sonra və ekstragentin yağ distillatına nisbəti 2:1 olduğu halda eyniləşir. Xüsusilə vurğulamaq lazımdır ki, MİK təsiri ilə ekstraksiyada izafi vaxt, ekstrakt itkisi və enerji sərfi azalır, prosesin effektivliyi isə artır. Görünür effektivlik həm də proses zamanı MİK təsiri altında baş verən kimyəvi reaksiyaların, o cümlədən qırılma, izomerləşmə və s. ilə bağlıdır. Bunların gələcəkdə daha dərin araşdırılması zəruridir. Alınan nəticələr məlum aerosol, püskürdülmə, mikrodalğalı təsir və s. ilə aparılan ekstraksiya proseslərinin gələcəkdə maqnit-impuls kavitasiyanın təsiri ilə də həyata keçirilməsinin məqsədyönlü olduğunu göstərir.

Müəlliflər maqnit-impuls kavitasiyanın təsiri ilə aparılan tədqiqatlarda yaxından köməklik göstərdikləri üçün M.Y.Lomonosov adına Moskva Zərif Kimya Texnologiyası Akademiyasının əməkdaşları professor, k.e.d. V.F.Tretyakova və k.e.n. V.N.Torxovskiye dərin minnətdarlığını bildirirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья – СПб: ХИМИЗДАТ. 2008. 736 с.
2. A.P. de los Ros., F.J.Hernandez-Fernandez, L.J.Lozano et al. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data. 2010. vol. 55. No. 2. P. 605–608.
3. Kalidhasan S., Sricharan S., Ganesh M. et al. Liquid-Liquid Extraction of Chromium(VI) with Tricaprylmethylammonium Chloride Using Isoamylalcohol as the Diluent and Its Application to Industrial Effluents. // J. Chem. Eng. Data. 2010. vol. 55. No.12. p. 5627-5633.

4. Patent 20100051509 USA 2010 .
5. Colin F. Poole, Salwa K. Poole. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids.// J. Chromatogr. A. 2010. vol. 1217. No. 16. P. 2268-2286.
6. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Самедова Ф.И. // Исследование в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического и ионно-жидкостного катализа (Сборник труда ИНХП НАНА). Баку-Элм. 2009. С.250-269.
7. Биркгоф Г., Сарантонелло Э. Струи, следы и каверны. М.,1964. 267 с.
8. Əzizbəyli H.R. // Azərbaycanın gənc kimyaçılarının respublika elmi konfransı. 06 oktyabr 2011-ci il. S. 370-389 .

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА
ПРОДУКТОВ КАВИТАЦИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДИСТИЛЛАТА
ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА СОЕДИНЕНИЯМИ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО
ТИПА**

Г.Р.Азизбейли, Р.В.Алиева, Т.А.Мамедова, Б.М.Алиев

В статье приведены результаты процесса экстракции трансформаторного масла N-формилморфолин и N-N-диметилморфолиний метилсульфатной солью под влиянием магнитно-импульсной кавитации. Эффективность процесса была определена по структурно-групповому составу рафинатов при помощи метода ЯМР-спектроскопии. Полученные результаты показывают, что кавитационная экстракция более эффективна, чем экстракция с обычным перемешиванием, а также протекает с меньшей затратой времени.

Ключевые слова: трансформаторные масла, ионная жидкость, экстракция, рафинат, экстракт, кавитатор, кавитация, магнитно-импульсная кавитация.

**ANALYSIS OF THE STRUCTURE-GROUP COMPOSITION OF PRODUCTS OF
CAVITATIONAL EXTRACTION LUBRICATING OIL WITH IONIC LIQUID TYPE
EXTRACTANTS BY NMR-METHOD**

H.R.Azizbayli, R.V.Aliyeva, T.A.Mamedova, B.M.Aliyev

The paper provides results of extraction process of lubricating oil with N-phormilmorpholinium and N-N-dimetilmorpholinium salts under the influence of magnetic-pulse cavitation. Efficiency of the process has been defined due to the structural-group composition of raffinates by means of NMR-spectroscopy method. It revealed that the cavitational extraction is more effective than extraction with conventional mixing and proceeds with shorter period of time.

Keywords: lubricating oil, ionic liquid, extraction, raffinate, extract, cavitator, cavitation, magnetic-pulse cavitation.

Redaksiyaya daxil olub 29.10.2011