

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazma hüququnda

HƏMİDƏ RAUF QIZI ƏZİZBƏYLİ

**BİR SIRA KATION VƏ ANION TƏRKİBLİ ION-MAYE
EKSTRAGENTLƏRLƏ SÜRTKÜ YAĞI DISTİLLATLARININ
SELEKTIV TƏMİZLƏNMƏSİNİN QANUNAUYYĞUNLUQLARININ
TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01 - Neft kimyası

Kimya elmi üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim
edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2014

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

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru
Texnika elmləri doktoru

R.V.Əliyeva
R.Z.Həsənova

Rəsmi opponətlər:

Kimya elmləri doktoru, professor
Texnika elmləri doktoru, professor

L.İ.Əliyeva
H.Ə.Cavadova

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti
“Neft kimyası və kimya
texnologiyası” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi «26» sentyabr 2014-cü il, saat « 10⁰⁰ »-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30

e-mail: azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az.

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA NKPI-nin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « _____ » avqust 2014-cü ildə paylanmışdır.

D 01.031 Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
kimya elmləri doktoru, professor

M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müasir dövrün global problemlərindən biri olan ətraf mühitin çirklənməsi məsələsi yağ və yanacaqlara qoyulan ekoloji tələbləri daha da kəskinləşdirir. Məlumdur ki, sürtkü yağlarının tərkibində politsiklik və hibrid aromatik karbohidrogenlərin (AKH) miqdarının normaldan artıq olması onların istismar və keyfiyyət göstəricilərinin müasir tələbatlara cavab verməməsinə səbəb olur. Odur ki, sürtkü yağı distillatlarının tərkibindəki AKH-in miqdarının minimuma endirilməsi kəskin aktuallıq kəsb edir və bu sahədə yeni elmi tədqiqat işlərinin aparılmasını, əlverişli texnologiyaların yaradılmasını, yeni nəzəri proqnozlaşdırmanın geniş tətbiqini zəruri edir.

Məlumdur ki, Azərbaycan neftlərinin tərkibindən müxtəlif AKH-in çıxarılması üçün hidrogenləşdirmə, hidrotəmizləmə, katalitik hidrokrekinq, o cümlədən, selektiv ekstraksiya prosesləri AMEA NKPI-nun alimləri tərəfindən geniş tədqiq olunmuş, texnoloji qurğular qurulmuşdur. Ekstraksiya proseslərində istifadə olunan bir sıra molekulyar həlledicilər yüksək kanserogenlik, termiki cəhətdən qeyri-stabillik, asan oksidləşmə, aşağı aromatika tutumu (AKH-i həlletmə qabiliyyəti) və s. çatışmazlıqlara malik olduqlarına görə onların daha səmərəli həlledicilərlə, o cümlədən «Yaşıl Kimya»nın əsas müddəalarına daxil olan ekoloji əlverişli ion-mayeləri (İM) ilə əvəz edilməsi xüsusi aktuallıq kəsb edir. İM-nin tərkibində kation və anionların müxtəlif kombinasiya edilə bilmə imkanı hər bir prosesin təyinatına uyğun spesifik həlledici seçməyə, prosesin selektivlik və seçiciliyini idarə etməyə imkan verir. Bu səbəbdən İM-ni «*designer solvents*» (dizayner həlledicilər) adlandırırlar. Neft fraksiyalarından AKH-in seçici ekstraksiyası üçün müxtəlif kation və anion cütlərindən ibarət İM-nin hər birinin təcrübədə yoxlanaraq seçilməsi, böyük əmək və vaxt sərfi tələb edir. Bunlardan ən əlverişlisinin seçilməsi üçün nəinki hamısının, hətta az bir hissəsinin yalnız təcrübi yolla sınaqdan keçirilməsi bir sıra obyektiv çətinliklər yaradır. Buna görə müxtəlif modelləşdirmə metodlarına daha çox üstünlük verilir. Son zamanlar alman alimi A.Klamt və d. tərəfindən işlənib hazırlanmış, kvant-kimyəvi hesablamalara əsaslanan COSMO-RS metodu İM üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu müasir metod təcrübi nəticələr olmadan termodinamik parametrləri təyin etməyə imkan verir və əvvəlcədən proqnozlaşdırma üçün bir sıra kvant-kimyəvi hesablamaları statistik termodinamika ilə birləşdirir. Burada molekulu və molekulyar xassələri təsvir etmək üçün σ -profil adlandırılan, molekulun yükünün paylanma sıxlığının skriningindən istifadə olunur.

Təqdim olunan dissertasiya işində Bakı neftlərindən alınan müxtəlif yağ distillatlarının ekoloji və iqtisadi baxımdan əlverişli olan İM həlledicilər

vasitəsilə aromatik KH-dən selektiv təmizləmə proseslərinin təcrübi və COSMO-RS metodu ilə nəzəri tədqiqi həyata keçirilmişdir.

Dissertasiya işi ilə əlaqədar tədqiqatlar AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun № 0106Az00017 və № 0106Az00013 elmi tədqiqat iş planına müvafiq yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi Bakı neftlərindən alınan aşağı və orta özlülüklü yağ distillatlarının AKH-dən təmizlənməsi məqsədilə aparılan maye-maye ekstraksiya proseslərində həlledici ekstragent kimi istifadə oluna bilən, müxtəlif kation və anion tərkibli İM-nin sintezi; kationun və anionun quruluşundan, kimyəvi təbiətindən asılı olaraq ekstraksiya proseslərinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və təyini; İM-nin geniş diapozonda seçimini təmin etmək və onların çoxsaylı kation-anion kombinasiyalarının təcrübi sintezi üçün sərf olunan vaxt itkisinin aradan qaldırılması məqsədilə COSMO-RS metodu ilə skriningi; İM-nin yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı aromatik karbohidrogenlərin, neft turşularının və asfaltenlərin sadə nümayəndələrinə qarşı tutumu və selektivliklərinin skriningi; seçilmiş ən əlverişli İM-i üzrə tövsiyələrin verilməsi; ekstraksiya prosesinin intensivləşdirilməsi və bununla da izafi vaxt və enerji itkisinin azaldılması məqsədilə bir neçə sənaye həllediciləri və İM ilə yağ distillatlarının ultrasəs və maqnit-impuls kavitasiyanın (USK və MİK) köməyiylə ekstraksiyasının təcrübi yolla aparılması; nəzəri hesablamalar və təcrübi nəticələrə əsasən ekstraksiyanın qanunauyğunluqlarının, optimal şəraitin, yarım-sənaye qurğusuna təkliflərin hazırlanması olmuşdur.

İşin elmi yeniliyi. - Müxtəlif kation və anion tərkibli çox sayda İM-nin COSMO-RS metodu ilə nəzəri skriningi aparılmış və ilkin termodinamik parametrləri TURBOMOLE və COSMO-Therm kvant-kimyəvi kompüter proqramlarının BP-TZVPD məlumat bazasına daxil edilmişdir;

-Skrining olunmuş İM-nin Bakı neftlərindən alınan aşağı (Balaxanı neftindən alınan yağ distillatı-BYD) və orta özlülüklü (Avtol yağ distillatı-AYD) yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan müxtəlif təbiətli AKH-ə, naften turşularına, asfaltenlərə, bərk parafinlərə qarşı selektivliyi və tutumu onların σ -profillərinə əsasən nəzəri olaraq müəyyən edilmişdir;

-Təcrübi olaraq müxtəlif amin və turşular əsasında sadə əlverişli yolla ammonium, anilinium, morfolinium, oksazolinium kationlu və müxtəlif anionlu ion-maye tipli duzlar sintez edilmiş və bunlarla BYD və AYD-nin ekstraksiyası aparılmış, əlverişli kation və anion kombinasiyasından ibarət İM-i seçilmişdir.

-N,O-saxlayan kationlu və formiat, metilsulfat anionlu İM tipli duzlar vasitəsilə BYD və AYD-nin ekstraksiya, maqnit-impuls və ultrasəs kavitasiya üsulları ilə ekstraksiyası aparılmış və sənaye miqyaslı həlledici- NFM ilə müqayisələr aparılmışdır;

-N,O-saxlayan kationlu və formiat, asetat anionlu İM tipli duzlarla BYD-nın selektiv təmizlənməsi prosesi aparılmış, fərqli ekstragentlərin təsir mexanizmi və regenerasiyası müasir spektroskopik analiz üsulları və ACD/2D NMR Predictor proqramı vasitəsilə öyrənilmişdir.

-Avtol tipli orta özlülüklü yağ distillatının N-formilmorfolin və N-metilpirrolidonun müxtəlif nisbətlərdə qarışıqları ilə ekstraksiyası aparılmış, optimal şərait təyin edilmiş, standartlara cavab verən avtotraktor yağlarının alınması üçün yarım-sənaye qurğusuna təklif verilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Nəzəri skrininq və təcrübi yol ilə işlənib hazırlanmış İM tipli duzların sənaye ekstragentləri ilə birgə qarışığı vasitəsilə Bakı neftlərindən alınan yağ distillatlarının AKH-dən effektiv təmizlənməsi prosesləri işlənib hazırlanmışdır. İlk dəfə olaraq Bakı neftlərindən alınan yağ distillatlarına tətbiq olunmuş innovativ yanaşmalar, o cümlədən, COSMO-RS skrininq metodunun və kavitasiya üsullarının tədqiqinin nəticələri gələcəkdə iqtisadi cəhətdən əlverişli texnologiyaların yaradılması üçün müsbət zəmin yaradır. İqtisadi səmərəlilik həm enerji, həm də ekstragent itkisinin aradan qaldırılması ilə müsbət tərəfdən özünü göstərəcəkdir.

Dissertasiya işinin mövzusunə uyğun olaraq, İM ekstragentləri ilə selektiv ekstraksiya proseslərinə aid 2 patent gələcəkdə həm yağ distillatlarının, həm də çətin ayrılan azeotrop qarışıqların iqtisadi səmərəli ayrılmasında tətbiq oluna bilər. Bunlardan 2012-ci ildə alınmış EA017313 nömrəli Avrasiya patenti Azərbaycan Respublikasının Standartlaşdırma, Metrologiya və Patent üzrə Dövlət Komitəsi tərəfindən İxtiraçılıq Sahəsində Birinci Respublika Müsabiqəsində I yerin birinci dərəcəli diplomuna layiq görülmüş və gələcəkdə səmərəli tətbiqi tövsiyə edilmişdir.

Dissertasiya işi üzrə alınan nəticələr neft emalı zavodlarında alınan müxtəlif özlülüklü yağ distillatlarına tətbiq edilmiş, ARDNŞ-nin «Azər-neftyağ» NEZ-da və AMEA-nın Təcrübə Sənaye Zavodunda yarım-sənaye miqyasında yoxlanılmışdır. Dissertasiya üzrə alınan elmi-nəticələr gələcəkdə bir sıra neft emalı və neft-kimya zavodlarında və həmçinin Azərbaycan Respublikasında tikiləcək yeni neft-kimya kompleksində tətbiq oluna bilər.

İşin nəşri və aprobasiyası. Dissertasiyanın mövzusunə dair 29 elmi əsər, o cümlədən 1 Azərbaycan patenti, 1 Avrasiya patenti, 11 məqalə, 16 məruzə tezisi nəşr edilmişdir. Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfrans və simpoziumlarda dinlənilmiş və müzakirə edilmişdir: 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry (Moscow, 2008), IX Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, 100-летию со дня рождения академика Х.М.Миначева (Звенигород, 2008), VII və VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransları (Bakı, 2009 və 2012), Международная Конференция «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010),

Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2011), Н.Əliyevin 88-illik yubileyinə həsr olunmuş 5-ci Respublika elmi konfransı (Bakı, 2011), Akademik N.T.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2011), Gənc alimlərin I Elm Festivalı (Bakı, 2011), Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2012), «Gənc alimlərin II Respublika İnnovativ İdeya Yarmarkası» çərçivəsində elmi konfrans (Bakı, 2012), Шестая Всероссийская научно-практическая конференция (Томск, 2013), 1st Chemistry and Chemical Engineering Conference (Baku, 2013), «COİL-5» 5th Congress on Ionic Liquids (Portugal, Algarve, 2013), EUCHEM-2014 «Molten Salts and Ionic Liquids» International Conference (Estoniya, Tallin, 2014).

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş hissə, 4 fəsil, nəticələr və ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 36 şəkil, 23 cədvəl, 13 sxem daxil olmaqla, 172 səhifədə çap olunmuş və 264 ədəbiyyata istinad edilmişdir.

Dissertasiyanın giriş hissəsində qoyulan problemin aktuallığı əsaslandırılmış, dissertasiya işinin məqsədi müəyyənləşdirilmiş, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti aydınlaşdırılmış, işin aprobeasiyası və nəşri haqqında məlumatlar verilmişdir.

Birinci fəsildə neft fraksiyalarının ənənəvi həlledicilərlə və İM ilə selektiv təmizlənməsinə dair müasir vəziyyət təsvir olunmuş, müxtəlif KH-dən ibarət model qarışıqların İM ilə selektiv təmizlənməsinə, müxtəlif məqsədlər üçün əlverişli İM-nin seçilməsinə COSMO-RS skrininq metodunun tətbiqinə dair məlumatlar verilmişdir.

İkinci fəsildə sintez üçün istifadə olunan xammal və reagentlərin seçilməsi, İM-nin skrininqinin ümumi qanunauyğunluqları və təcrübi sintez üsulları, ekstraksiya proseslərinin ekstraksiya, MİK və USK üsulları ilə aparılma qaydaları təsvir edilmişdir.

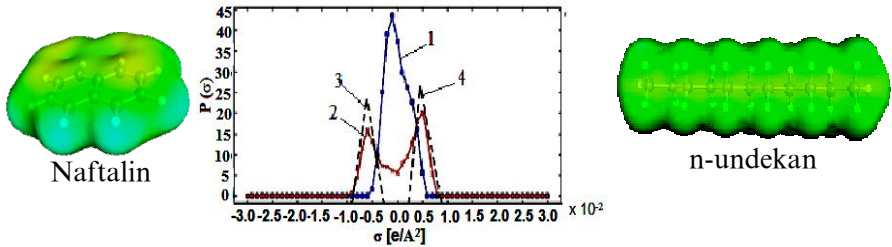
Üçüncü fəsildə COSMO-RS metodu vasitəsilə İM-nin tərkibinə daxil olan kation və anionların, yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan politsiklik və hibrid quruluşlu naften-aromatik KH-in, naften turşularının, asfaltənlərin, yağ distillatlarının selektiv təmizlənməsində istifadə olunan sənaye həlledicilərinin skrininqi, əlverişli İM-nin seçimi üzrə nəticələr təqdim olunmuşdur.

Dördüncü fəsildə müxtəlif özlülüklü yağ distillatlarının morfolinium, metilmorfolinium, dimetilmorfolinium kationlu və metilsulfat, formiat, asetat anionlu İM ilə ekstraksiya, MİK və USK üsulları ilə ekstraksiyasının nəticələri verilmiş, İM ilə aparılan ekstraksiyanın mexanizmi və ekstragentin regenerasiyası göstərilmiş, sənaye ekstragentləri NFM və NMP-nun müxtəlif nisbətlərdə qarışığı ilə aparılan ekstraksiya prosesinin nəticələri verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. TURBOMOLE və COSMO-Therm kvant-kimyəvi kompyuter proqramları vasitəsilə ion-mayelərinin nəzəri skriningi

COSMO-RS metodu ilə hesablamalar iki mərhələdə həyata keçirilmişdir. İlk olaraq TURBOMOLE proqram paketinin TmoleX 3.4 versiyası vasitəsilə kation və anionların termodinamik xassələri onların quruluşlarına əsasən BP_TZVP parametrləri çərçivəsində təyin olunmuşdur. Sonrakı mərhələdə bu termodinamik xassələrdən ibarət .cosmo fayllara əsasən COSMO-ThermX proqramının C30_1301 versiyası vasitəsilə kation və anionların σ -profilləri hesablanmışdır. İon mayesinin tərkibinə daxil olan kation və anionların seçimi onların σ -profillərinə əsasən həyata keçirilmişdir. Siqma profil-hesablanmış molekulyar səthdə statik yükün paylanma diaqramıdır. Oudur ki, həlledicilərin ekstraksiya etmə qabiliyyətini onların σ -profilinin ekstraksiya olunan maddənin σ -profili ilə müqayisə edərək qiymətləndirmək olar. Naftalin və n-undekanın təmsalında aromatik və alifatik karbohidrogenlərə aid tipik σ -profillər verilmişdir (şəkil 1). σ -profilin absis oxunda 1 Å^2 sahəyə düşən atomların yükünün sıxlığı ($e/\text{Å}^2$), ordinat oxunda isə siqmanın ehtimal olunan qiymətləri ($P(\sigma)$) verilmişdir. Şəkil 1-də əlverişli İM-nin kation və anionunun vəziyyəti sxematik olaraq qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir.



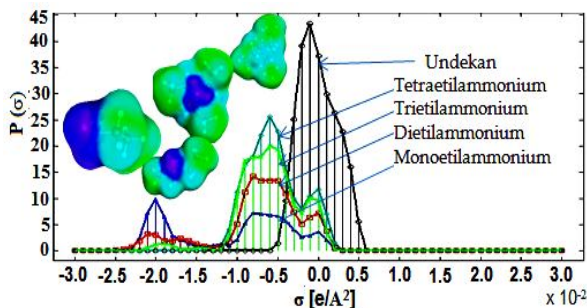
Şəkil 1. Naftalin və n-undekanın σ -profilləri (1-n-undekan, 2-naftalin, 3-sxematik kation, 4-sxematik anion).

Bakı neftindən alınan müxtəlif yağ distillatlarının mono-, politsiklik və hibrid quruluşlu AKH-dən ekstraksiyasında ekstragent kimi istifadə olunan, müxtəlif kimyəvi quruluşa malik, tərkibində N,O-saxlayan ammonium, anilinium, morfolinium, oksazolinium kationlu və karboksilat, (metil)sulfat, fosfat, nitrat və s. anionlu əlverişli kation və anion kombinasiyalarından ibarət 200-ə yaxın İM-nin nəzəri skriningi həyata keçirilmişdir.

Yağ fraksiyalarının tərkibinə daxil olan parafin KH-nin nümayəndəsi kimi undekan, monotsiklik AKH-in nümayəndəsi kimi benzol, 1,2-dimetilbenzol, 1,2,4-trimetilbenzol, toluol, 2-etilheksiltoluol; politsiklik

AKH-in nümayəndəsi kimi naftalin, antrasen, xrizen; hibrid quruluşlu aromatik və naften-aromatik KH-in nümayəndələri kimi isə fluoren, 2,3-benzofluoren, dihidro-tsiklo-penta-trimetil-fenantren skrininq olunmuşdur. Eyni zamanda, yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan bərk parafinlər (oktadekan), karboksil qrupunun həlqəyə birbaşa və uzun yan zəncir vasitəsilə birləşdiyi mono-, bi-, tritsiklik naften turşuları və kiçik molekululu, beş həlqəli, heteroatomlu asfalten skrininq olunmuşdur. Digər tərəfdən, İM ilə müqayisə etmək üçün müxtəlif neft fraksiyalarının və yağ distillatlarının təmizlənməsində istifadə olunan sənaye ekstragentləri (NFM, NMP) də skrininq olunmuşdur.

1.1. Kationların skrininqi. Qeyri-tsiklik kationların nümayəndələri kimi mono-, di-, tri- və tetraetilammonium kationları skrininq olunmuş və σ -profilləri şəkil 2-də undekan molekulunun σ -profilinə birləşdirilmişdir. Göründüyü kimi, monoetilammonium kationunun müsbət yüklü atomlarına aid pikləri $-0,2 \times 10^{-2} [e/A^2]$ və $-0,53 \times 10^{-2} [e/A^2]$; dietilammoniumun müsbət yüklü atomuna aid pikləri $-0,53 \times 10^{-2} [e/A^2]$ və $0 [e/A^2]$; trietilammoniumun müsbət yüklü atomuna aid bir hündür pik $-0,3 \times 10^{-2} [e/A^2]$, mənfi yüklü atomlara aid iki kiçik pik isə $0,17 \times 10^{-2} [e/A^2]$ və $0,23 \times 10^{-2} [e/A^2]$; tetraetilammoniumun müsbət yüklü atomlarına aid pikləri $-0,6 \times 10^{-2} [e/A^2]$ və $0,1 \times 10^{-2} [e/A^2]$ sahələrində müşahidə olunur.



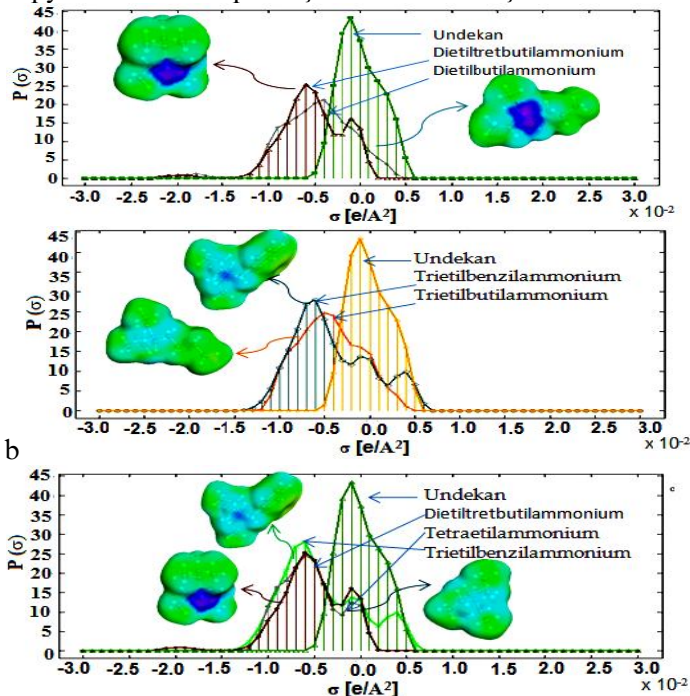
Şəkil 2. Mono-, di-, tri-, tetraetilammonium kationları və undekan molekulunun σ -profilləri.

Undekan molekulunun σ -profilini $-0,6 \times 10^{-2} [e/A^2]$ -dən başlayaraq $+0,6 \times 10^{-2} [e/A^2]$ -ni əhatə edir və $-0,1 \times 10^{-2} [e/A^2]$ sahədə hündür piklə xarakterizə olunur. Mono-, di-, tri-, tetraetilammonium kationlarının σ -profillərinin müqayisəsindən görünür ki, tetraetilammonium kationunda C-H rabitələrinin sayı daha çox olduğu üçün o, daha intensiv pikə malikdir.

N-atomundakı alkil əvəzedicilərin sayının və uzunluğunun onun σ -profilinə təsirini öyrənmək məqsədilə dietilbutilammonium, dietiltretbutilammonium, trietilbutilammonium, trietilbenzilammonium kationlarının σ -profilləri hesablanaraq tetraetilammonium kationu ilə müqayisə olunmuşdur (şəkil 3).

Beləliklə, kationdakı alkil əvəzedici zəncirinin uzunluğu həm aromatik/alifatik selektivliyə həm də aromatika tutumuna təsir edir. Belə ki, alkil radikalının (R) uzunluğu artdıqca alkil qrupunda elektronun İM-nin kationuna verilməsi artır. Nəticədə kationun müsbət yükü azalır, beləliklə onun aromatik birləşmə ilə qarşılıqlı əlaqəsi zəifləyir, bu isə selektivliyin azalmasına gətirib çıxarır. Bundan başqa, alkil zəncirinin uzunluğunun artması ilə ($R \geq C_6$) qeyri aromatik birləşmələrin ekstraksiyası, başqa sözlə, paylanma əmsalı artır və yenə də selektivlik aşağı düşür.

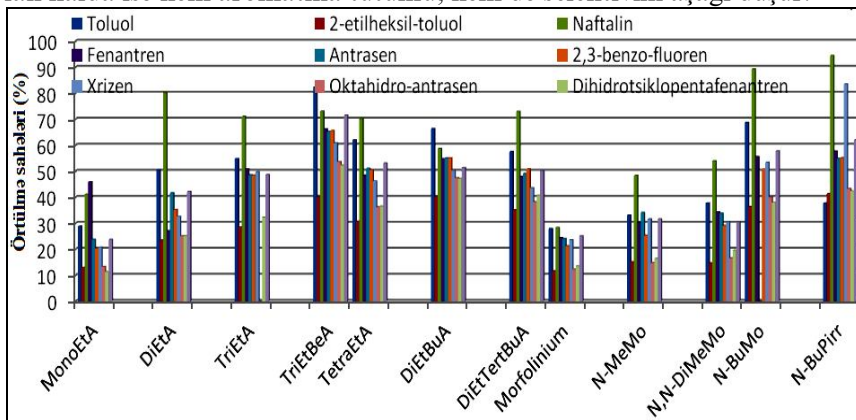
Skrining üçün tsiklik kationların nümayəndələri kimi morfolinium, N-metilmorfolinium, N,N-dimetilmorfolinium və oksazolinium kationları götürülmüşdür. Həm tsiklik, həm də qeyri-tsiklik quruluşlu kationların σ -profillərinin ayrı-ayrı aromatik KH-in σ -profilləri ilə örtülmə sahələrinə əsasən selektivlikləri riyazi tənlidlər vasitəsilə hesablanmışdır. Hesablanmış qiymətlərin histqramı şəkil 4-də verilmişdir.



Şəkil 3. Dietilbutilammonium, dietiltertbutilammonium (a); trietilbutilammonium, trietilbenzilammonium (b) və tetraetilammonium, dietiltertbutilammonium, trietilbenzilammonium kationlarının (c) n -undekanın fonunda σ -profilləri.

Kationun σ -profililə hər hansı AKH-nin örtülmə sahəsi nə qədər böyük olarsa, onun həmin AKH-ə qarşı tutumu (başqa sözlə həmin KH-i həll etmə qabiliyyəti) bir o qədər çox olar.

Göründüyü kimi AKH-in quruluşundakı alkil zəncirinin uzunluğu C_4 -ə qədər artdıqca tetraetilammonium kationunun həmin AKH-ə tutumu artır; karbon atomlarının sayı 5 olduqda aromatika tutumu artır, selektivlik isə aşağı düşür; C_6 və ondan yuxarı karbon atomundan ibarət alkil zənciri olan halda isə həm aromatika tutumu, həm də selektivlik aşağı düşür.



Şəkil 4. Ammonium, pirrolidinium, morfolinium kationları və ayrı-ayrı AKH-in σ -profillərinin örtülmə sahələrinin hesablanmış qiymətlərinin histoqramı.

1.2. Anionların skrininqi. Skrininq üçün, karboksilat, (formiat, asetat, benzoat, metilsulfat və s.) anionları götürülmüşdür. Skrininq olunan anionların σ -profilləri ilə yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan AKH-in σ -profillərinin örtülmə sahələrinin faizlə qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, formiat anionu ilə AKH-in örtülmə sahəsi 5,13-14,26 arasında dəyişir. Bu isə formiat anionunun aromatika tutumunun çox aşağı olduğunu göstərir. Asetat anionunun σ -profililə toluolun σ -profilinin örtülmə sahəsi 30 %, naftalinin σ -profilinin örtülmə sahəsi isə 47,13 % təşkil edir. Digər AKH ilə örtülmə sahəsi 13,65 -19,94 % arasında dəyişir.

Benzoat anionunun toluolun σ -profililə örtülmə sahəsi 69,6 %-dir. Bu, benzoat anionunun yüngül AKH-in ətrafında daha sıx yerləşəcəyini və kationlar üçün fəza çətinliyi törədəcəyini göstərir. Lakin, digər politsiklik və hibrid quruluşlu AKH ilə örtülmə sahəsi 32,08-58,59 % arasında dəyişir və əlverişli hesab olunur. Metilsulfat anionunun σ -profilinin AKH-in σ -profililə örtülmə sahələri 7,13-61,43 % təşkil edir.

Cədvəl 1. Skrining olunan anionlarla yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan AKH-in σ -profillərinin örtülmə sahələri.

AKH	Formiat	Asetat	Benzoat	Metilsulfat
Toluol	14,26	30	69,6	7,13
2-etilheksiltoluol	7,07	13,69	32,46	17,57
Naftalin	11,8	47,13	58,59	61,41
Fenantren	9,23	19,94	47,65	21,67
Antrasen	8,24	18,16	42,79	20,98
2,3-benzofluoren	7,5	17,32	42,11	18,39
Xrizen	7,19	15,85	37,7	32,88
Oktahidroantrasen	8,37	18,56	36,98	19,74
Dihidrotsiklopentafenantren	5,13	13,49	35,48	16,02
Fluoren	9,29	21,11	51,26	21,79

Beləliklə, skrining olunmuş anionlar içərisində benzoat anionu və qismən də asetat anionunun əlverişli olduğu görünür. Belə ki, asetat anionu yalnız kiçik molekul, qısa yan zəncirli AKH (toluolun σ -profilini örtmə sahəsi - 30%) və iki həlqəli qısa yan zəncirli politsiklik aromatik KH üçün (naftalinin σ -profilini örtmə sahəsi - 47,13%) selektiv ola bilər. Bundan fərqli olaraq, benzoat anionu kiçik molekul AKH-ə deyil, politsiklik və hibrid quruluşlu AKH-ə qarşı selektivdir. Benzoat anionunun selektivliyi *naftalin > fluoren > fenantren > 2,3-benzofluoren > xrizen > oktahidroantrasen > 2-etilheksiltoluol* sırası üzrə azalır.

1.3. İon-mayelərinin seçimi. Skrining olunmuş kation və anionların mümkün ola biləcək kombinasiyalarından ibarət 200-ə yaxın İM-i içərisindən nisbətən əlverişli olan 48 İM-i seçilmiş və onların naftalin/n-un-dekan model sistemdə nəzəri aromatika tutumları və selektivlikləri termodinamik tənliliklərlə hesablanmışdır. Belə ki, aromatik tutumuna görə skrining olunmuş beş ən əlverişli İM-i: *N,N-dimetilmorfolinium formiat > Tetraetilammonium formiat > Tetraetilammonium asetat > Dietiltertbutilammonium formiat > Trietilammonium formiat*; selektivliyə görə skrining olunmuş beş ən əlverişli İM-i isə *Monoetilammonium metilsulfat > Morfolinium metilsulfat > N-metilmorfolinium metilsulfat > Morfolinium formiat > Monoetilammonium asetat* sırası üzrə yerləşirlər.

Aparılmış nəzəri tədqiqatların nəticələrindən görünür ki, özündə alkilammonium tipli kationlar saxlayan İM-nin aromatik tutumu kationun quruluşundan və təbiətindən, selektivliyi isə anionun quruluşundan və təbiətindən daha çox asılıdır. Skrining olunmuş 48 İM-i arasından həm yüksək aromatika tutumu, həm də yüksək selektivliyə malik kation və anion cütüyündən ibarət İM tapmaq çətindir. Bu nəticə əvvəllər toluol/n-heksan model sistemində toluolun piridinium, imidazolum əsaslı İM ilə

çıxarılmasına həsr olunmuş tədqiqat işlərində əldə edilən nəticəyə uyğundur. Mümkün ola bilən həm yüksək aromatik tutuma, həm də yüksək selektivliyə malik İM-i yalnız skrining nəticələrinin optimallaşdırılması və model sistemlərdə təcrübi nəticələrlə təsdiqlənməsi yolu ilə seçilə bilər.

Beləliklə, yağ fraksiyalarının tərkibindən yüngül və yan zəncirsiz politsiklik (və qısa yan zəncirli politsiklik) AKH-i İM ekstragentlər vasitəsilə çıxarmaq mümkündür. Uzun yan zəncirli mono və politsiklik aromatik və həm uzun, həm də qısa yan zəncirli hibrid quruluşlu nafenaromatik karbohidrogenlərin isə skrining olunmuş İM vasitəsilə ekstraksiya üsulu ilə yağ distillatlarının tərkibindən çıxarılması praktiki cəhətdən mümkün olmayaca bilər.

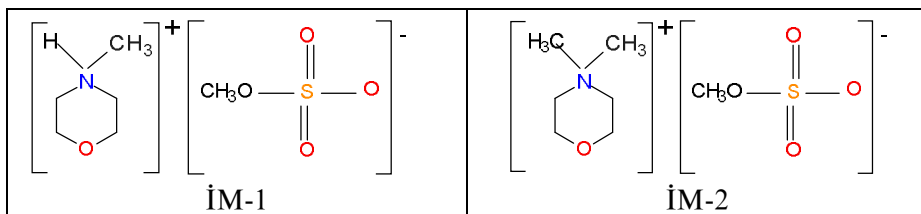
Sənaye ekstragentləri olan NFM və NMP-nun skriningi nəticəsində hər iki ekstragentin kiçik molekullu qısa yan zəncirli monotsiklik AKH-ə yüksək selektivlik göstərdiyi; NMP-dan fərqli olaraq NFM-nin eyni zamanda iki həlqəli qısa yan zəncirli politsiklik AKH-ə də yüksək selektivlik göstərdiyi; hər iki ekstragentin üç və daha artıq həlqədən ibarət politsiklik və hibrid quruluşlu AKH-ə qarşı selektivliyinin aşağı olduğu müəyyən edilmiş və ekstraksiya prosesində ekstragent kimi NMP və NFM-in qarışığından istifadə edilməsinin ekstraksiyanın effektivliyini artıracağı proqnozlaşdırılmış və təcrübi nəticələrlə təsdiqlənmişdir.

2. Yağ distillatlarının N,O- saxlayan kation və müxtəlif karboksilat anionlarından ibarət İM ilə AKH-dən təmizlənməsi proseslərinin tədqiqi

2.1. BYD-nin müxtəlif İM tipli ekstragentlər ilə ekstraksiya, MİK və USK üsulları ilə ekstraksiyası. Müxtəlif qeyri-üzvi/üzvi turşular (fosfat turşusu, nitrat turşusu / formiat turşusu, sirkə turşusu, trifluorsirkə turşusu, o-nitrobenzoy turşusu və s.) və aminlər (dibutilamin, trietilamin, tribenzilamin, anilin, N,N-dietilanilin, 2,6-dimetilanilin, 2,6-dietilanilin, 2,6-diizopropilanilin, morfolin, oksazolin və s.) əsasında fərqli tərkibə və aqreqat halına malik bir sıra (30-dan çox) İM sintez olunmuşdur. Skrining və sintez olunmuş, N,O-saxlayan kationlu və müxtəlif anionlu İM tipli duzlar və məlum ekstragentlər (NMP, NFM) vasitəsilə BYD və AYD-nin ekstraksiya, maqnit-impuls və ultrasəs kavitasiya üsulları ilə ekstraksiyası müxtəlif şəraitlərdə aparılmışdır.

Distillatlar, alınan rafinat və ekstraktların tərkibi müxtəlif analiz üsulları (İQ-, UB-, NMR-spektroskopiya, gel-nüfuzedic xromatoqrafiya və s.) ilə tədqiq edilmişdir.

N-metilmorfolinium metilsulfat (İM-1) və N,N-dimetilmorfolinium metilsulfat (İM-2) ilə BYD-nin ekstraksiyası 40-60 °C temperatur intervalında, 2-3 saat müddətində həyata keçirilmişdir.



Maqnit-impuls kavitasiya üsulu ilə (MİK) ekstraksiya isə İM-2 ilə yağ distillatının 1:1 çəki nisbətində 1 dəq müddətində həyata keçirilmişdir. BYD-nın ekstraksiya və MİK üsulu ilə ekstraksiyasından alınan rafinat fazaların İQS əsasən hesablanmış qrup-karbohidrogen tərkibi cədvəl 2-də müqayisəli verilmişdir.

Cədvəl 2. BYD-dan ekstraksiya və MİK üsulu ilə ekstraksiya nəticəsində alınan rafinatların İQS əsasən qrup-karbohidrogen tərkibi

Nümunə	Parafin, %	Naften, %	Aromatika, %	K ₁	K ₂
BYD	38.34	36.76	21.80	0,57	1,32
Rafinat-1	40.29	38.13	21.58	0,52	1,37
BYD*	43.70	36.93	19.37	0,54	1,36
Rafinat-2	39.14	40.58	20.28	0,50	1,0
Rafinat-2**	42.04	41.6	16.36	0,40	0,8

*BYD MİK təsirindən sonra, **MİK təsiri ilə alınan rafinat,

K_1 – aromatik karbohidrogenlərin udulma əmsalı (D_{1610}/D_{720}),

K_2 – politsiklik arenlərin və n-alkanların udulma əmsalı (D_{750}/D_{720})

Göründüyü kimi İM-1 və İM-2 ilə BYD-nın ekstraksiyası zamanı (uyğun olaraq rafinat-1 və rafinat-2) AKH-ə qarşı seçicilik aşağıdır. Ekstraksiya prosesinin effektivliyinin artırılması məqsədilə BYD İM-2 ilə MİK üsulu ilə ekstraksiya olunmuşdur. İlk növbədə İM-2-nin 85 %-li sulu məhlulu hazırlanmış BYD ilə birgə kavitatora verilmişdir. Ekstraksiya 1 dəq ərzində başa çatmış, çıxım 95%, rafinat fazanın şüasındırma əmsalı 1,4830 olmuşdur. Ekstraksiyadan əvvəl ilkin BYD 1 dəq ərzində MİK təsirə məruz qoyulmuşdur. Tərkibində dəyişikliyin baş verib vermədiyini öyrənmək üçün təsirdən əvvəl və sonra İQ-spektrləri çəkilmişdir. BYD-nın MİK təsirə məruz qalmazdan əvvəl və sonra çəkilmiş İQ-spektrlərinin oxşar olduqları müəyyən edilmişdir. Yalnız MİK təsirdən sonra bəzi rabitələrin intensivliklərində dəyişikliklər olduğu müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticələr İM-1 və İM-2 ilə BYD-nın ekstraksiya proseslərində MİK istifadə olunmasının səmərəliliyini təsdiq etmişdir.

NMR-spektroskopiya ilə aparılan tədqiqatlar həmçinin MİK üsulunun daha effektiv olmasını təsdiqləmişdir (cədvəl 3). Cədvəldən görüldüyü kimi tədqiq olunan BYD-in 15% aromatik və 85 % parafin-naften karbohidrogenlərindən ibarətdir. AKH-in tərkibinə daxil olan hidrogenin miqdarı 3,1 % təşkil edir. BYD-nin İM-2 ilə MİK ekstraksiyasından alınan rafinatda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 10%, onların tərkibindəki hidrogenin miqdarı isə uyğun olaraq 2,2%, parafin-naften karbohidrogenlərinin miqdarı isə 90% olur.

BYD-nin MFİM, NFM, NMP, seçilmiş İM ilə ekstraksiya MİK və USK vasitəsilə ekstraksiyası müxtəlif şəraitlərdə həyata keçirilmişdir. BYD-da turşu ədədi 1,12 mqKOH/q olduğu halda ekstraksiyadan sonra bu rəqəmi 0,02-dək azaltmaq mümkün olmuşdur.

Cədvəl 3. BYD və MİK üsulu ilə ekstraksiyadan alınan rafinat fazanın

(RF) NMR spektroskopiyasına əsasən struktur-qrup tərkibi

Nü- munə	Hidrogenin paylanması, %					İzopa- rafin indeksi	Grup KH tərkibi, %	
	H _{ar}	H _{doy.}	H _α	H _β ^{*)}	H _γ		Aro- matik	Naften- parafin
BYD	3,1	96,9	4,3	49,2 (11,0)	32,4	0,44	15,0	85,0
RF	2,2	97,8	3,3	48,0 (12,3)	34,2	0,48	10,0	90,0

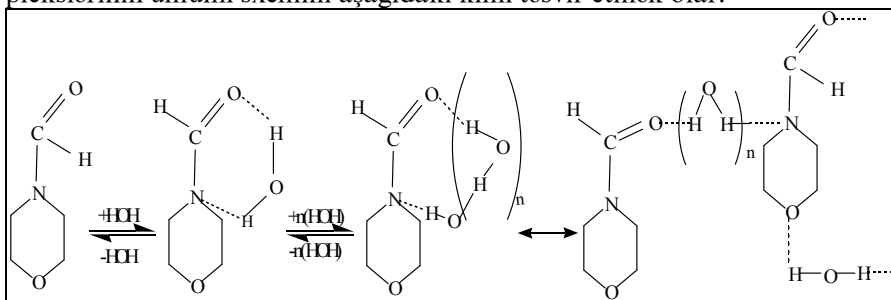
*) – naftenlər üçün qiymətlər göstərilib.

Aparılan tədqiqatlar MİK və USK 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 və İM ilə aparılan ekstraksiya proseslərinin nəticələri MİK və USK təsiri ilə alınan göstəricilərlə daha uzun müddətdən (0,5-2 saat) sonra və ekstragentin yağ distillatına nisbəti 2:1 olduğu halda eyniləşir. Xüsusilə vurğulamaq lazımdır ki, MİK və USK təsiri ilə ekstraksiyada izafi vaxt, ekstrakt itkisi və enerji sərfi azalır, prosesin effektivliyi isə artır.

2.2. İM-nin tərkibindəki suyun yağ fraksiyalarının ekstraksiya prosesinə təsirinin spektroskopik üsullar ilə tədqiqi. Ekstraksiyanın baş vermə qanunauyğunluqlarını və mexanizmini araşdırmaq məqsədilə obyekt kimi MFİM və NFM seçilmişdir. AMEA NKPI-də qarışqa turşusu və morfolin əsasında alınan İM tipli duzlarla digər neft fraksiyalarının adi üsulla ekstraksiya prosesi tədqiq olunmuş, və prosesin ilkin texnoloji parametrləri müəyyən edilmişdir. Bu üsula əsasən neft fraksiyalarının ekstraksiyası ilk mərhələdə NFM-lə yox, MFİM su ilə qarışığı ilə aparılır. Aınmış

İM+su+ekstrakt tərkibli qarışıqın ayrılması zamanı termiki təsir altında onun tərkibindəki MFİM parçalanaraq NFM tərkibli selektiv həllediciyə çevrilir və ümumi texnoloji sxemdən NFM-nin qabaqcadan alınması mərhələsi çıxarılır. Burada baş verən çevrilmələr və ekstragentin təsir mexanizmi bizim tərəfimizdən daha geniş araşdırılmışdır. Bu tərkibdə suyun miqdarı sintez üçün götürülmüş qarışqa turşusunun və morfolinin tərkibində olan suyun miqdarından asılı olaraq 3-15 % intervalında olur. Ekstragentin tərkibindəki suyun miqdarından asılı olaraq onun AKH-i ekstraksiya etmə qabiliyyəti də dəyişir.

MFİM-nin tərkibindəki suyun ekstraksiya prosesində rolunu öyrənmək məqsədilə o, qovularaq 3 fraksiyaya ayrılmışdır: *I* fraksiya 105-110 °C; *II* fraksiya 205-235°C; *III* fraksiya 240 °C temperatur intervalında toplanmışdır. Ayrılan fraksiyalar İQ-spektroskopiyaya üsulu ilə öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, morfolinformiat İM-nin sulu məhlulu adi atmosfer təzyiqində distillə olunan zaman, parçalanaraq təmiz N-formilmorfolinə deyil, onun müxtəlif miqdarlarda su saxlayan hidrat komplekslərinə və az miqdarda –NH və –COOH saxlayan birləşmələrə çevrilir. Məlum olmuşdur ki, NFM-nin tərkibindəki oksigen və azotun sərbəst elektron cütü ilə kompleks əmələ gətirən su molekulunu azeotrop qovma ilə də çıxarmaq mümkün deyil. NFM-nin hidratlaşmış komplekslərinin ümumi sxemini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



NFM-nin hidratlaşmış kompleksləri ilə AYD və BYD-nin ekstraksiyası aparılmışdır. Ekstraksiya prosesində NFM-nin hidratlaşmış formalarının molekulları ekstrakt və rafinat fazalar arasında paylanır. NFM-nin su ilə əmələ gətirdiyi bu hidrat komplekslər hər iki yağ distillatlarında olan təmiz aromatik quruluşa qarşı o qədər də selektivlik göstərmir. Onların daha çox politsiklik naften quruluşuna qarşı selektiv olduqlarını söyləmək olar. Bundan fərqli olaraq, MFİM-nin sərbəst (hidratlaşmamış) forması və NFM AKH-ə qarşı daha selektivdirlər. Lakin, onlardan istifadə olunan zaman ekstrakt və rafinat fazaların ayrılmasını asanlaşdırmaq üçün 3-5%-ə qədər suyun əlavə edilməsi vacibdir. Çox miqdarda suyun istifadə

olunduğu təqdirdə NFM-nin hidratlaşmış (və ya polihidratlaşmış) formalarının miqdarı artır və nəticədə aromatik quruluşa qarşı selektivlik aşağı düşür.

MFİM ekstragentinin regenerasiyası və təkrar istifadə olunma qabiliyyəti NMR-spektroskopik analiz üsulu ilə təcrübi və ACD/2D NMR Predictor kompyuter proqramının köməyi ilə nəzəri tədqiq olunmuşdur.

2.3. AYD-nın müxtəlif İM tipli ekstragentlər ilə fərqli şəraitlərdə ekstraksiyası. AYD-nın ekstraksiya prosesləri də müxtəlif qeyri-üzvi /üzvi turşular və aminlər əsasında sintez olunmuş İM-i, o cümlədən fərqli MFİM, oksazolinium asetat (OAİM), sənaye ekstragentləri NFM, NMP, ifrat-kritik CO₂ (İK-CO₂) iştirakında aparılmışdır.

OAİM ilə AYD-nın politsiklik və hibrid quruluşlu AKH-dən ekstraksiyası prosesində molekul-kütlə paylanması (MKP) və struktur tərkibin dəyişmə dinamikası yüksək effektiv eksklüzion maye xromatoqrafiya (EMX) metodu vasitəsilə tədqiq olunmuşdur (cədvəl 4). AYD-nın üç saat ərzində üç mərhələli ekstraksiyası ilə bir saat ərzində bir mərhələli ekstraksiyasından alınan nəticələr təqribən bir-birinə yaxın olmuşdur. Belə ki, hər iki halda tətbiq edilən nümunənin tərkibindən kənarlaşdırılan politsiklik AKH-in miqdarı 25%-dən 12,7 və 12,9%-dək, yəni 50% azalır. Aparılan ekstraksiya şəraitində nümunələrin MK göstəricilərində (M_w) 660-390 və (M_n) 510-340 –dək, polidisperslik dərəcəsində isə 1,3-dən 1,14-dək azalma müşahidə olunmuşdur. Bununla yanaşı, AKH-in udulma əmsalının (K_a) 0,6-dan (ilkin AYD) 0,3-0,4-dək (rafinatlarda) azaldığı müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticələr UF-, İQ- və NMR-spektroskopiya üsulu ilə yoxlanılmışdır. OAİM və MFİM ilə təmizlənmiş distillat AK-15 yağının standartlar üzrə tələbatlarına cavab verir (cədvəl 5). Alınan nəticələr AMEA-nın Təcrübə Sənaye Zavoduna verilmiş texniki tapşırıqlara əsasən yarım sənaye qurğusunda müvəffəqiyyətlə yoxlanılmışdır.

Nəzəri skrininqlə verilmiş proqnoza əsasən BYD və AYD-nın aromatik KH-dən ekstraksiyasının effektivliyini yüksəltmək məqsədilə NMP, NFM, OAİM, MFİM və İK-CO₂ həlledicilər qarışıqından ekstragent kimi istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, İK-CO₂ iştirakında distillatın NMP ilə ekstraksiyası zamanı komponentlərin nisbətinin uyğun olaraq 1:2-dən 1:1,5-dək azaldılması nəticələri pisləşdirmir –rafinatın çıxımı 86-89,3%, ekstraktın çıxımı isə 5,6-8,4 % intervalında dəyişir. Rafinatın özlülük indeksi 42-44 (cəmi 7-9 punkt artmışdır), rəngi 7+ olmuşdur. İK-CO₂ iştirakında distillatın əənəvi həlledici NMP və MFİM qarışığı ilə distillat:NMP:MFİM uyğun olaraq 1:0,75:0,75 kütlə nisbətində ekstraksiyası nəticəsində isə rafinatın çıxımı artaraq 91,3 %, ekstraktın isə azalaraq 3,66 kütlə % olmuş, təmizlənmiş distillatın Öİ 11 punkt artmışdır.

Cədvəl 4. AYD-nın OAİM ilə təmizlənməsi prosesində ekstraksiya şəraitindən asılı olaraq MKP və komponent tərkibinin dəyişməsi

	OAİM	MKP			K_a	Parafin KH, %	Naften KH, %	Aromatik KH, %
		M_w	M_n	M_w/M_n				
AYD	-	660	510	1.3	0.6	41.7	33.8	24.5
R ¹	sulu	460	390	1.2	0.3	46.6	37.7	15.7
R ²	sulu	400	350	1.17	0.3	44.9	42.4	12.7
R ³	susuz	390	340	1.15	0.4	43.1	44.0	12.9
R ⁴	susuz	530	440	1.14	0.4	45.3	35.9	18.8

**K*-aromatik karbohidrogenlərin udulma əmsalı, R¹-3 saat müddətində, 1 mərhələli ekstraksiya; R² - 1 saat müddətində, 1 mərhələli ekstraksiya; R³ - 3 saat müddətində, 3 mərhələli ekstraksiya; R⁴ - 3 saat müddətində, 1 mərhələli ekstraksiya.

Cədvəl 5. AK-15 yağının AZS 102-2003 texniki şərtlərinə müvafiq göstəriciləri.

SS	Göstəricilərin adı	Norma	Sınaq nəticələri
1.	100°C-də kinematik özlülük, mm ² /s, az olmamalı	15	13-16,83
2.	Özlülük indeksi, az olmamalı	50	50-57
3.	Koklaşma, %, çox olmamalı	0,7	0,3
4.	Külün kütlə payı, %, çox olmamalı	0,015	0,018
5.	Turşu ədədi, mq KOH/q, çox olmamalı	0,2	0,18-0,20
6.	Suda həll olan turşu və qələvilərin kütləsi	Yoxdur	Yoxdur
7.	Mexaniki qarışıqların miqdarı	Yoxdur	Yoxdur
8.	Suyun miqdarı, çox olmamalı	Izi	Izi
9.	Açıq butada təyin olunmaqla, alışma temperaturu, °C, aşağı olmamalı	225	225
10.	Donma temperaturu, °C, yuxarı olmamalı	mənfi 5	+2 (0,1%. Viscoplex aşqarı ilə mənfi 5)
11.	Rəng, SNT kolrimetri ilə, SNT vahidi, çox olmamalı	6,0	+6-+8

Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, ifrat kritik halda SO₂ ion mayesində tam həll olur və politsiklik aromatik karbohidrogenlərin ekstraksiyasını yaxşılaşdırır. Göstərilmişdir ki, ion mayesi ilə bir sıra sənaye həllediciləri və İK-CO₂ qarışığı ekstraksiya prosesinin effektivliyini artırır.

NƏTİCƏLƏR

1. Müxtəlif kimyəvi quruluşa malik, tərkibində N,O-saxlayan kationlu və karboksilat, (metil)sulfat, fosfat, nitrat və s. anionlu ion mayələrinin COSMO-RS metodu ilə nəzəri skriningi və təcrübi sintezi həyata keçirilmişdir. TURBOMOLE və COSMO-Therm kvant-kimyəvi kompyuter proqramı vasitəsilə hesablanmış uyğun termodinamik parametrlərə malik ion-mayeləri seçilmiş və müxtəlif aromatik karbohidrogenlərin ekstraksiyası proseslərinin nəzəri və təcrübi skriningi üçün təqdim edilmişdir. Skrining nəticəsində İM-nin selektivliyinin anionun, aromatika tutumunun isə kationun quruluşundan və təbiətindən daha çox asılı olduğu müəyyən edilmişdir.

2. Skrining nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kationdakı alkil əvəzedicinin uzunluğunun aromatika tutumu və prosesin selektivliyinə birbaşa təsiri vardır. Belə ki, alkil radikalının (R) uzunluğu artdıqca alkil qrupundan elektronun İM-nin kationuna keçidi ilə kationun müsbət yükü azalır və aromatik birləşmə ilə qarşılıqlı əlaqəsi zəifləyir, bu isə aromatik karbohidrogenlərə qarşı selektivliyin azalmasına gətirib çıxarır. Bu zaman $R \geq C_6$ olduqda aromatik karbohidrogenlər ilə birgə alifatik birləşmələrin də həlledicidə paylanma əmsalı artır və birgə ekstraksiya prosesi baş verir. Göstərilmişdir ki, molekulyar həlledicilərlə müqayisədə kation və anionlardan ibarət İM-də kationun yükünün paylanma sıxlığının, anionun isə həcmnin, fəza quruluşunun və təbiətinin ekstraksiya prosesinin effektivliyinə birbaşa təsiri vardır.

3. COSMO-RS metodu ilə yağ distillatlarının tərkibinə daxil olan mono-, politsiklik və hibrid quruluşlu bir sıra aromatik karbohidrogenlərin İM-də həllolma qabiliyyəti skrining edilmiş və bəzi qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, mono- və politsiklik aromatik karbohidrogenlərdə $R=H$, $\leq C_4$ olduqda tetraetilammonium, dietiltretbutilammonium, və ya trietilbenzilammonium kationlu və formiat, asetat, metilsulfat anionlu İM ekstragentlərində həllolma qabiliyyəti və selektivliyi qənaətbəxşdir. Bu İM-nin mono-, politsiklik aromatik karbohidrogenlərə tutumu və selektivliyi həmin karbohidrogenlərdəki alkil radikalının uzunluğundan da birbaşa asılılığı müəyyən olunub. Belə ki, $R \leq C_4$ olduqda aromatika tutumu və selektivlik artır; $R=C_5$ olduqda aromatika tutumunun artmasına baxmayaraq selektivlik azalır; $R \geq C_6$ olduqda isə həm aromatika tutumu, həm də selektivlik azalır.

4. Nəzəri və təcrübi skrining nəticəsində uzun yan zəncirli mono-, politsiklik və hibrid quruluşlu aromatik karbohidrogenlərin müvafiq İM-i və bəzi məlum molekulyar həlledicilərdə (NMP, NFM) həllolma

qabiliyyətinin cüzi olduğu və onların yağ distillatlarındakı naften-parafin karbohidrogenlərindən selektiv ayrılmasının qeyri-mümkünlüyü müəyyən edilmişdir. NFM və NMP həlledicilərinin aromatik tutumu və selektivliyi həmin karbohidrogenlərdəki alkil radikalının uzunluğundan asılılığı müəyyən edilib. Belə ki, $R \leq C_3$ olduqda aromatika tutumu yüksəlir. Prosesdə NMP və NFM-in qarışığından istifadə olunması ilə iki həlqəli qısa yan zəncirli politsiklik aromatik karbohidrogenlərə qarşı selektivliyin artırılmasının mümkünlüyü müəyyən edilmişdir.

5. Skrining və sintez olunmuş, N,O-saxlayan kationlu və formiat, metilsulfat anionlu İM tipli duzlar və məlum ekstragentlər (NMP, NFM) vasitəsilə BYD və AYD-nın ekstraksiya, maqnit-impuls və ultrasəs kavitasiya üsulları ilə ekstraksiyası müxtəlif şəraitlərdə aparılmışdır. Adi qarışdırılma üsulu ilə uzun müddət ərzində ($t=0,5-2$ saat; ekstragentin distillata çəki nisbəti=3:1) aparılan ekstraksiya prosesinin nəticələri kavitasiyanın təsiri ilə ani olaraq ($t=1-2$ dəqiqə; ekstragentin distillata çəki nisbəti=1:1) əldə edilir. Belə ki, maqnit-impuls və ultrasəs kavitasiyanın təsiri ilə aparılan proseslərdə izafi vaxt itkisi, ekstragent və enerji sərfi minimuma endirilir.

6. N,O-saxlayan kationlu və formiat, asetat anionlu İM tipli duzlarla orta və aşağı özlüklü yağ distillatlarının selektiv təmizlənməsi proseslərində müxtəlif ekstragentlərin təsir mexanizmləri və regenerasiyası müasir spektroskopik analiz üsulları, eksklüzion maye xromatoqrafiya və ACD/2D NMR Predictor proqramı vasitəsilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, regenerasiya və distillə zamanı ekstragent parçalanaraq ekstrakt və rafinat fazalar arasında paylanmaqla, müxtəlif quruluşlu aromatik karbohidrogenlərə qarşı fərqli selektivlik göstərə bilən hidratlaşmış (və ya polihidratlaşmış) formalara çevrilir.

7. Müəyyən edilmişdir ki, Bakı neftlərindən alınan aşağı və orta özlüklü yağ distillatlarının ekstraksiya proseslərinin effektivliyini artırmaq məqsədilə İM, NFM, NMP və İK-CO₂ həlledicilər qarışığından birgə istifadə olunması daha məqsədyönlüdür. Bu zaman, aromatik karbohidrogenlərə qarşı yüksək selektivliyin əldə olunması ilə rafinatın çıxımının 89-91 %-ə çatdırılması və müasir tələbatlara uyğun yağların əldə olunması mümkündür.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Bagirova Sh.R., Azizbeyli H.R., Karayeva E.M. Enviromentally benign “green” ionic liquid type extractants / 2 nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Moscow, St.Petersburg, September 14-19, 2008, p.60
2. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р., Азизбейли Г.Р., Аманул-лаева Г.И. Новые экстрагенты ионножидкостного типа / IX Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, 100-летию со дня рождения академика Х.М.Миначева, 7-10 октября 2008 г. Звенигород, стр.50
3. Расулов Ч.К., Набиев Ф.А., Рустамов С.Т., Азизбейли Г.Р. Синтез целевых ионно-жидкостных соединений, используемых в деароматизации нефтяных фракций / VII Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция по нефтехимии, посвященная 80 летию ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2009, с. 27-28
4. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Набиев Ф.А., Рустамов С.Т., Азизбейли Г.Р. Ионно-жидкостные соли–эффективные экстрагенты для деароматизации нефтяных фракций / Международная Конференция «Экстракция органических соединений», Воронеж, 20-24 сентябрь, 2010, стр. 351
5. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Səmədova F.Ə., İbrahimova M.C., Həsənova R.Z., Əzizbəyli H.R., Abdullayeva X.Ə. Yağ fraksiyasının ion mayesi ilə selektiv təmizlənməsi üsulu. Azərbaycan patenti, 2010 0101, 2010-cu il
6. Əzizbəyli H.R. Ion mayeləri həlledici ekstragent kimi / Gənc alimlərin I elm festivalı, Bakı, 16-18 may, 2011, səh. 411-412
7. Rüstəmov S.T., Quliyev F.V., Əzizbəyli H.R. N-[2-hidroksi-5-(metiltsikloalkil)-benzil]-morfolinlərin ion-maye duzlarının sintezi ve xassələri / H.Əliyevin 88 illik yubileyinə həsr olunmuş 5-ci Respublika Konfransı, Bakı ş., BDU, 26-27 may, 2011, səh. 77
8. Əzizbəyli H.R. Transformator yağı distillatının yeni ion mayeləri ilə kavitasion ekstraksiyası // Azərbaycanın Neft çıxarma, Neft Emalı və Neft Kimyası sənayelərinin aktual problemlərinə həsr olunmuş, Azərbaycanın gənc kimyaçıların Respublika elmi konfransı, Məqalələr toplusu, Sumqayıt, 06 oktyabr, 2011, s. 370-388
9. Азизов А.Г., Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В. Перспективы использования ионных жидкостей в производстве смазочных материалов / Академик Н.Т.Шахтатинский 85 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Bakı ş., 27-28 oktyabr, 2011, c. 7-9

10. Əzizbəyli H.R., Əliyeva R.V., Məmmədova T.A., Əliyev B.M. Transformator yağı distillatının ion maye tipli birləşmələrlə kavitasiya ekstraksiya məhsullarının NMR spektroskopik üsulla struktur-qrup tərkibinin tədqiqi // Azərbaycan Kimya Problemləri Jurnalı, 2011, №4, səh. 524-529
11. Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Магнитно-импульсная кавитационная экстракция масляного дистиллята ионными жидкостями /Актуальные проблемы науки и техники. Сборник научных трудов III Международной научно-практической конференции молодых ученых, посвященной году химии. Уфа, 22-24 ноября, 2011, стр.129-130
12. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р., Калбалиева Э.С., Аманул-лаева Г.И., Азизбейли Г.Р., Мамедли Р.З. Способ селективной очистки алкил-трет-алкиловых эфиров ионной жидкостью. Евразийский патент №017313, 2012, Beynəlxalq ixtiraya iddia sənədi WO 2010 / 040191 Az
13. Əzizbəyli H.R., Əliyeva R.V., Həsənova R.Z. Neft yağlarının selektiv təmizlənməsində müasir vəziyyət // Məruzələr Jurnalı, 2012, LXVIII №5, səh. 23-30
14. Əzizbəyli H.R., Əliyeva R.V., Əzizov A.H. İon mayələrinin sürtkü materiallarının alınmasında istifadəsi / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş «Materialların keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq və onları mühafizə edən aşqar və reagentlər» Respublika Elmi Konfransı, Bakı ş., 2012, səh. 96
15. Əzizbəyli H.R. Karbohidrogen qarışıqlarından aromatik karbohidrogenlərin ion-mayeləri vasitəsilə çıxarılması / “Gənc alimlərin II Respublika İnnovativ İdeya Yarmarkası” çərçivəsində Elmi Konfransın Materialları, Bakı ş., 25-27 iyul, 2012, səh. 192-194
16. Əzizbəyli H.R. Ion-maye tipli ekstragentlərin üzvi selektiv həlledicilərlə (N-metilpirrolidon, sulfolan və etilen qlikol) müqayisədə toluol/n-heptan qarışığından toluolu ekstraksiya etmə qabiliyyətinin kvant-kimyəvi üsulla qiymətləndirilməsi /Neft-kimyası üzrə VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədliyev Konfransının Materialları, 3-6 oktyabr, 2012, Bakı ş., səh. 299-300.
17. Azizbeyli H.R., Azizov A.H., Alieva R.V. Ahmedbekova S.F. IR spectroscopic study of the process of solvent treatment of lube cuts by morpholine-formate ionic-liquid, N-formylmorpholine and their admixtures with water / Materials of VIII Baku International Mamedaliev Conference on Petrochemistry, 3-6 october, 2012, Baku, p. 333-335

18. Əzizbəyli H.R., Əliyeva R.V., Həsənova R.Z. N-formilmorfolinlə yağ distillatı fraksiyasının kavitasion ekstraksiyası // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, №3, səh. 61-66
19. Rüstəmov S.T., Nəbiyev F.Ə., Əzizbəyli H.R., Əliyeva R.V., Əzizov A.H., Rəsulov Ç.Q. Benzilmorfolinlərin ion-maye duzlarının sintezi və neft fraksiyalarının aromatik karbohidrogenlərdən təmizlənməsində ekstragent kimi istifadəsi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı Jurnalı, 2012, №7-8, səh. 58-63
20. Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р., Гасанова Р.З., Самедова Ф.И. Селективная очистка вязкого дистиллята из бакинских нефтей смесью растворителей (NМП и NMФ) // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, № 4(52), с. 363-367
21. Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В., Мамедова Т.А., Ахмедбекова С.Ф., Азизов А.Г., Третьяков В.Ф. Синтез N-(ди)метилморфолиний-метилсульфатных ионных жидкостей и исследование их в качестве экстрагентов масляного дистиллята // «АвтоГазоЗаправочный Комплекс +Альтернативное топливо» Международный Научно-Технический журнал, 2012, №7(67) , с. 16-21
22. М.Д.Ибрагимова, А.Г.Азизов, Р.В.Алиева, Р.Б.Мамедов, Г.Р.Азизбейли Исследование природы процессов протекающих при регенерации экстрагента селективной очистки масляных фракции морфолинформиатной ионной жидкостью // Нефтепереработка и нефтехимия , 2012, №12, с.37-42
23. Azizbeyli H.R., Aliyeva R.V., Hasanova R.Z. Selective treatment of oil distillates obtained from Baku oil with ionic liquids / 5th Congress of Ionic Liquids (COIL-5), 21-26 april, 2013, Algarve, Portugal, P. 331
24. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Набиев Ф.А., Рустамов С.Т., Азизбейли Г.Р. Синтез ионно-жидкостных соединений на основе морфолилметил алкилфенолов используемых в деароматизации нефтяных фракций / VI Всероссийская научно-практическая конференция. Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа. Школа молодых ученых, аспирантов и студентов, Материалы конференции, 24-26 сентября 2013 г., Томск, с. 305-308
25. Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В., Бекташи Н., Багирова Ш.Р. Исследование процессов селективной очистки масляных дистиллятов оксазолинацетатной ионной жидкостью методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / CCEF 1st Chemistry and Chemical Engineering Conference, 21-24 october, 2013, Baku, p.
26. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Алиева Р.В., Азизбейли Г.Р., Багирова Ш.Р. Исследование процесса селективной очистки вакуумного

дистиллята из смеси бакинских нефтей // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2013, №10, стр. 47-50

27. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Алиева Р.В., Азизбейли Г.Р., Кадымалиева Н.З. Повышение эффективности селективной очистки различными растворителями вязкого дистиллята из балаханской нефти путем использования СК-СО₂ // Мир нефтепродуктов, 2013, №4, с.7-9
28. Hamida R. Azizbayli, Akif H. Azizov, Reyhan V. Aliyeva, Reyhan Z. Hasanova, Khayala S.Khalil Theoretical and experimental screening of molten salts for selective treatment of oil distillates / EUCHEM 2014, Molten Salts and Ionic Liquids XXV, 6-11 July 2014, Tallin, P. 8
29. Əzizbəyli H.R. Aromatik/alifatik karbohidrogen qarışıqlarının (alkil)ammonium karboksilat tipli ion-mayeləri ilə ekstraksiyasının COSMO-RS metodu ilə skriningi // Gənc alimlərin əsərləri 2014, №9, səh. 38-49

ГАМИДА РАУФ кызы АЗИЗБЕЙЛИ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОЙ
ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ИОННО-
ЖИДКОСТНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ, СОСТОЯЩИМИ ИЗ РЯДА
КАТИОНОВ И АНИОНОВ
2314.01 Нефтехимия

РЕЗЮМЕ

В связи с ужесточением требований к топливам и маслам по экологической безопасности окружающей среды, в частности, по снижению содержания ароматических углеводородов (АУВ), серы и др., является актуальной разработка новых эффективных процессов очистки топлив и масел с применением эффективных экологически безопасных растворителей, таких, как ионные жидкости (ИЖ).

Представленная диссертационная работа посвящена актуальной теме- селективной очистке маловязких и средневязких масляных дистиллятов от ароматических углеводородов ионными жидкостями, содержащими различные катионы и анионы, исследованию механизма и изучено закономерностей процессов с применением COSMO-RS, магнитно-импульсной (МИК) и ультразвуковой кавитации (УЗК). Создана база данных ИЖ (более 200), содержащих различные анионы и катионы, с применением кванто-химической компьютерной программы Turbomole и COSMO-Therm. Рассмотрены σ -профили различных ИЖ с N,O-содержащими катионами и карбоксилатными анионами и ароматических углеводородов, входящих в состав масляных фракций. Установлены ряды эффективности и селективности действия изученных ИЖ в экстракции ароматических углеводородов.

На основе теоретически рассчитанных и экспериментальных данных установлено увеличение селективности в отношении экстракции АУВ при совместном применении ИЖ с промышленными экстрагентами N-метилпирролидоном (НМП), N-формилморфолином (НФМ) и сверхкритическим (СК) CO₂.

Полученные результаты были применены к различным средневязким масляным дистиллятам, получаемым на Нефтеперерабатывающем Заводе ГНКАР "Azerneftayagh", и апробированы в полупромышленном масштабе на Опытно-промышленном заводе НАНА. Научные результаты диссертационной работы в будущем могут быть использованы в ряде нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, а также в строящемся в Азербайджанской Республике новом нефтехимическом комплексе.

HAMIDA RAUF kızı AZIZBAYLI
INVESTIGATION OF REGULARITIES OF SELECTIVE
TREATMENT OF OIL DISTILLATES USING IONIC-LIQUID
EXTRACTANTS, CONTAINING A NUMBER OF CATIONS AND
ANIONS

2314.01 Petrochemistry

SUMMARY

Due to the stringent safety requirements for fuels and oils, in particular, to the content of aromatic hydrocarbons (AH), sulfur, etc., development of new effective treatment processes of fuels and oils with environmentally friendly solvents, such as ionic liquids (IL), is actual problem.

The presented thesis is devoted to the selective purification of lube cuts with low and middle viscosity from aromatics using various cations and anions containing ionic liquids, the study of the mechanism of the process, study the regularities of processes using the COSMO-RS screening method, as well as magnetic pulse (MPC) and ultrasonic cavitation (USC). Created database of different cation and anion containing IL's (more than 200), using the quantum-chemical computer program Turbomole and COSMO-Therm. The sigma profiles of various IL's with N,O-containing cations and carboxylate anions and aromatic hydrocarbons contained in the lube cuts are reviewed. On the basis of theoretical and experimental data found by the joint application of IL's with industrial extractants - N-methylpyrrolidone (NMP), N-formylmorpholine (NFM) and supercritical (SC) CO₂ extraction selectivity of AH from lube cuts can be increase. It is estimated effectiveness and selectivity of action orders of the investigated ionic liquids in aromatics extraction from lube oil fractions.

The results were applied to the extraction processes of various lube cuts produced at the "Azerneftyağh" Oil Refinery of SOCAR and were tested on pilot plant scale on Experimental Plant of ANAS. Scientific results of the thesis in the future can be used in a number of refineries and petrochemical plants, as well as in the new petrochemical complex which will be constructed in Azerbaijan.

Müəllif elmi rəhbərləri kimya elmləri doktoru Reyhan Vəli qızı Əliyeva, texnika elmləri doktoru Reyhan Ziya qızı Həsənovaya və özünün mənəvi elmi rəhbəri hesab etdiyi Akif Həmid oğlu Əzizova, eyni zamanda dissertasiya ilə əlaqədar olan işlərdə zəhməti olan bütün həmkarlara, xüsusən də Şəfəq Rza qızı Bağırovaya öz dərin təşəkkürünü bildirir.

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

На правах рукописи

ГАМИДА РАУФ КЫЗЫ АЗИЗБЕЙЛИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОЙ
ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ИОННО-
ЖИДКОСТНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ, СОСТОЯЩИМИ ИЗ РЯДА
КАТИОНОВ И АНИОНОВ**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баку – 2014