

УДК 621.315

https://doi.org/10.33619/2414-2948/58/20

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОЧИСТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ - СЛОЖНОГО ЭФИРА ОТ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПРИМЕСЕЙ

©*Абдуллаева М. Я.*, ORCID: 0000-0002-1380-1216, канд. хим. наук,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджан, *mayabdullyeva@hotmail.com*

THERMAL OXIDATING STABILIZATION AND CLEANING FROM CONDUCTIVE IMPURITIES OF DIELECTRIC LIQUID - ESTERS

©*Abdullayeva M.*, ORCID: 0000-0002-1380-1216, Ph.D., Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan, *mayabdullayeva@hotmail.com*

Аннотация. В данной работе определены основные электрофизические свойства сложного эфира — ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилол, разработаны методы его очистки и стабилизации. Для очистки диэлектрической жидкости от токопроводящих примесей были выбраны адсорбционный метод и метод термоокислительной стабилизации. В работе исследованы электрофизические показатели сложного эфира ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилол, а также метод его очистки с помощью оксида алюминия, а гидрирование произведено на катализаторе, представляющим собой 0,2% палладия на оксиде алюминия и стабилизация с использованием присадки НГ-2246. В результате проведенных исследований удалось получить сложный эфир с улучшенными электрофизическими показателями.

Abstract. In this work are developed the basic electrophysical properties of the ester-acetoxymethyl-sec.hexyl-o-xylene; methods for its purification and stabilization. There were chosen the adsorption method of thermo-oxidative stabilization to clean dielectric fluid from conductive impurities. As a result of The electrophysical characteristics of the acetoxymethyl-sec.hexyl-o-xylene ester, as well as the method of its purification using alumina, and hydrogenation on a catalyst representing 0.2% palladium on alumina and stabilization using additives NG-2246. As a result of the research, it was possible to obtain an ester with improved electrophysical parameters.

Ключевые слова: гидрирование, очистка, диэлектрическая жидкость, термоокислительная стабильность.

Keywords: hydrogenation, dehydration, dielectric liquid, thermo-oxidative stability.

Несмотря на то, что недостаточная гидролитическая устойчивость сложных эфиров является общепризнанным фактором [1–3], как следует из содержания Таблицы 1 [4–5], диэлектрическая жидкость ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилол, полученная в строгом соответствии с методикой ее синтеза, является термостабильной. Однако в процессе пропитки не исключена ситуация, когда возможны небольшие отклонения от заданного технологического режима приводящие к появлению нежелательных примесей в конечном режиме. Если добавить сюда возможные нарушения правил хранения на складе или транспортировку, то реально необходимо учитывать появление таких примесей, возникающих, например, в процессах гидролиза или фотолиза диэлектрической жидкости.

Таблица 1.
 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
 ЖИДКОСТИ АЦЕТОКСИМЕТИЛ-ВТОРГЕКСИЛ-О-КСИЛОЛ

Наименование характеристики	Ацетоксиметил- вторгексил-о-ксилол	Касторовое масло индийское медицинское
Плотность при 20 °С, кг/м ³	965	958
Вязкость кинематическая, м ² /С10 ⁻⁶		
при 20 °С	44,68	Порядка 1000
при 70 °С	5,92	56
Коэффициент преломления	1,4975	1,4780
Температура вспышки, °С	162	275
Тангенс угла диэлектрических потерь		
при 20 °С	0,002	0,0014
при 90 °С	0,02	0,66
Диэлектрическая проницаемость:		
при 20 °С	5,1	4,52
при 90 °С	4,3	3,90

Таблица 2.
 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
 АЦЕТОКСИМЕТИЛ-ВТОРГЕКСИЛ-О-КСИЛОЛА

Показатель	Условное обозначение	Размерность	Метод определения по ГОСТУ	Примечание
Т застывания	T _{заст}	К	20287-78	
Т кипения	T _{кип}	К	18995-6-73	
Т Вспышки	T _{всп}	К	4333-48	
Показатель преломления	n _д ²⁰			Рефрактометр ИРФ-20
Плотность	ρ ₄ ²⁰	кг/м ³	1300-74	
Вязкость кинематическая		м ² /с·1· 10 ⁶	33-82	
Теплоемкость	C _p	Дж/кг *К		Метод адиабатического проточного калориметра в замкнутой схеме циркуляции с весовым измерением расхода
Относительная диэлектрическая проницаемость	ε		6581-75	Мост постоянного тока Р-525
Тангенс угла диэлектрических потерь	tgδ		6581-75	
Удельное объемное электрическое сопротивление	ρ ₄ ²⁰	Ом· м	6581-75	
Термостабильность			6581-75	Определяется по изменению при 363 К в течение 48 ч

Электрофизические и физико-химические свойства синтезированного ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола определяли по стандартным методикам после вакуумной дистилляции и тонкой очистки от токопроводящих примесей адсорбционным методом на оксиде алюминия [6–7]. В Таблице 2 приведена методика определения физико-химических и электрофизических свойств ацетоксиметил-вторгексил о-ксилола.

Экспериментальная часть

Очистка синтезированного эфира от токопроводящих примесей осуществлялась адсорбционным методом в закрытой системе.

Установка для осушки диэлектрика представляла собой однолитровую колбу с отводом для отбора пробы и стеклянной пробкой, соединенной с трехходовый краном. В колбу помещали жидкость и добавляли к нее заранее приготовленный оксид алюминия в количестве 10% от веса очищаемой жидкости. Во избежание нежелательных контактов диэлектрика с кислородом воздуха колбу заполняли азотом, вакуумировали, затем снова подавали азот через трехходовой кран. При этом равномерно перемешивали жидкость с оксидом алюминия. Затем закрытую колбу отсоединяли от вакуум- насоса и выдерживали в течение нескольких часов температуре при температуре 90 °С.

Для гидрирования применяли реактор, снабженный пористым стеклянным фильтром, обмоткой из нихромовой проволоки и обратным холодильником. Реактор представлял собой трубку из стекла пирекс диаметром 30 см и длиной 50 см, карманом для термопары и двумя отводами для подачи водорода снизу и для загрузки и выгрузки диэлектрической жидкости и катализатора сверху. На верхний отвод при проведении гидрирования присоединялся обратный холодильник.

В качестве катализатора использовали 0,2% палладия на оксиде алюминия в количестве 5% от объема диэлектрика. Водород из генератора подавали со скоростью 40 мл/мин через осушитель, заполненный оксидом алюминия, температура реакции 120 °С. Реакционную смесь после гидрирования промывали до нейтральной среды, сушили над сульфатом натрия, перегоняли и подвергали очистке над $\gamma - Al_2 O_3$.

С целью получения высоких и стабильных электрофизических показателей диэлектрической жидкости ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола, основными из которых являются высокая диэлектрическая проницаемость и устойчивость к электрическому пробую, исследовались различные варианты осушки и химической очистки [4, 6, 8]. В качестве адсорбента использовали γ -оксид алюминия (фракция 1,0–1,5 мм). Результаты осушки приведены ниже (Таблица 3).

Как видно из результатов испытаний, кратковременная осушка до 4 час улучшает электрофизические показатели диэлектрической жидкости. Длительный контакт ее с адсорбентом, очевидно, вызывает разрушение его структуры. Происходит размывание адсорбента, его превращение в пылевидное состояние; что приводит, в конечном счете, к попаданию мелких трудно удаляемых при фильтрации частиц в диэлектрическую жидкость, резко снижающих ее электрофизические показатели.

Таким образом, сделано предположение о том, что недостаточная термостабильность диэлектрической жидкости в результате частичного гидролиза следов хлорметил-вторгексил-о-ксилола в составе диэлектрической жидкости, приводит к появлению соответствующего гидроксиметилпроизводного [4].

Таблица 3.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ОСУШКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
 АЦЕТОКСИМЕТИЛ-ВТОРГЕКСИЛ-О-КСИЛОЛА

Электрофизические показатели	До осушки	Время осушки, час				
		2	4	6	8	10
Тангенс угла диэлектрических потерь						
при 20 °С	0,047	0,003	0,003	0,005	0,042	0,071
при 90 °С	0,042	0,003	0,03	0,06	0,054	0,073
при 90 °С через 48 час	0,049	0,003	0,03	0,07	0,08	0,079
Диэлектрическая проницаемость						
при 20 °С	5,3	5,2	5,1	5,3	5,5	5,7
при 90 °С	4,7	4,5	4,3	4,5	4,7	4,8
при 90 °С через 48 час	4,7	4,5	4,2	4,4	4,6	4,7

Очистку диэлектрической жидкости проводили гидрированием [9]. Как показывают результаты опытов, такая обработка улучшает термостабильность диэлектрической жидкости. В качестве катализатора использовали 0,2% палладия на оксиде алюминия в количестве 5% от объема диэлектрика. Водород подавали со скоростью 40 мл/мин, температура реакции 100 °С. Реакционную смесь после гидрирования промывали до нейтральной среды, сушили над сульфатом натрия, перегоняли и подвергали очистке γ - Al_2O_3 . Электрофизические показатели жидкости после гидрирования представлены в Таблице 4.

Таблица 4.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ
 АЦЕТОКСИМЕТИЛ-ВТОРГЕКСИЛ-О-КСИЛОЛА НА ЕЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Электрофизические показатели	Исходные данные	После гидрирования, час		
		2	4	6
Удельное объемное сопротивление, Ом м				
при 20 °С	$1,57 \times 10^{12}$	$1,55 \times 10^{12}$	$1,72 \times 10^{12}$	$1,32 \times 10^{12}$
при 90 °С	$1,27 \times 10^{10}$	$1,22 \times 10^{10}$	$8,5 \times 10^{10}$	$1,44 \times 10^{10}$
при 90 °С через 48 час	$1,35 \times 10^{10}$	$1,27 \times 10^{10}$	$8,9 \times 10^{10}$	$1,51 \times 10^{10}$
Диэлектрическая проницаемость				
при 20 °С	5,4	5,3	5,2	5,1
при 90 °С	4,8	4,5	4,3	4,2
при 90 °С через 48 час	4,8	4,4	4,2	4,2
Тангенс угла диэлектрических потерь				
при 20 °С	0,13	0,008	0,004	0,002
при 90 °С	0,20	0,06	0,02	0,02
при 90 °С через 48 час	0,27	0,08	0,04	0,03

Как видно из Таблицы 4 практически через 4 ч после начала гидрирования значительно увеличивается термостабильность, снижается значение тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость и удельное объемное сопротивление изменяются слабо.

Термоокислительная стабильность электроизоляционной жидкости характеризует устойчивость ее к температуре и окислению при контакте с кислородом воздуха. Показателем

термоокислительной стабильности является величина изменения тангенса угла диэлектрических потерь при температуре 80–100 °С.

Для улучшения эксплуатационных характеристик диэлектрических жидкостей, как правило, необходима их стабилизация с помощью присадок.

С этой целью изучалось влияние промышленной антиокислительной присадки на свойства ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола. В качестве критерия стабильности принимали изменение тангенса угла диэлектрических потерь при нагреве до 90 °С в течение 48 ч.

В качестве присадки использовали промышленный антиоксидант фенольного типа 2,2-метилен-бис-6-трет-бутил-4-метил-фенол (НГ-2246) [10].

В Таблице 5 представлены результаты стабилизации ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилол присадкой НГ-2246. Как видно из результатов, что присадка НГ-2246 в количестве (0,01% масс.) повышает термоокислительную стабильность диэлектрической жидкости. В результате медико-биологических и токсикологических исследований ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола, установлено, эта жидкость относится к IV классу (т. е. малотоксична).

Таблица 5.

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ НГ-2246 НА ТЕРМООКСИТЕЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЖИДКОСТИ АЦЕТОКСИМЕТИЛ-ВТОРГЕКСИЛ-О-КСИЛОЛА

Электрофизические показатели	Количество НГ-2246, % мас		
	0,005	0,01	0,05
Удельное объемное сопротивление, Ом·м			
при 25 °С	$1,72 \times 10^{12}$	$1,81 \times 10^{12}$	$1,78 \times 10^{12}$
при 90 °С	$5,28 \times 10^{11}$	$6,11 \times 10^{11}$	$5,35 \times 10^{11}$
при 90 °С через 48 час	$5,21 \times 10^{10}$	$5,35 \times 10^{10}$	$5,20 \times 10^{10}$
Диэлектрическая проницаемость			
при 25 °С	5,0	5,0	5,0
при 90 °С	4,3	4,2	4,2
при 90 °С через 48 час	4,2	4,1	4,1
Тангенс угла диэлектрических потерь			
при 25 °С	0,003	0,002	0,006
при 90 °С	0,003	0,002	0,008
при 90 °С через 48 час	0,004	0,003	0,010

Выводы

В работе в результате проведенных исследований электрофизических показателей сложного эфира ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола, был выбран метод его очистки с помощью оксида алюминия, а гидрирование было проведено на катализаторе, представляющим собой 0,2% палладия на оксиде алюминия и стабилизации с использованием присадки НГ-2246.

Получен сложный эфир ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилола с улучшенными электрофизическими показателями, а именно увеличивается термостабильность, снижается значение тангенса угла диэлектрических потерь, а диэлектрическая проницаемость и удельное объемное сопротивление изменяются слабо.

Список литературы:

1. Moore S. P. Some considerations for new and retrofill applications of natural ester dielectric fluids in medium and large power transformers revisited // IEEE Power & Energy Society General Meeting. IEEE, 2009. P. 1-7. <https://doi.org/10.1109/PES.2009.5275166>
2. Azis N. Ageing assessment of insulation paper with consideration of in-service ageing and natural ester application. The University of Manchester (United Kingdom), 2012.
3. Абдуллаева М., Гасанов А. А. О технически полезных свойствах сложного эфира на основе алкил ароматических углеводородов // Ростовский научный журнал. 2018. №10. С. 86-99.
4. Kanoh T., Iwabuchi H., Hoshida Y., Yamada J., Hikosaka T., Yamazaki A., ... Koide H. Analyses of electro-chemical characteristics of palm fatty acid esters as insulating oil // IEEE International Conference on Dielectric Liquids. IEEE, 2008. P. 1-4. <https://doi.org/10.1109/ICDL.2008.4622456>
5. Филиков В. А. Электротехнические и конструкционные материалы. М.: Высш. шк., 2000. 275 с.
6. Исмаилова С. С., Абдуллаева М. Я., Амиров С. Г. Диэлектрическая жидкость для импульсных конденсаторов // Экоэнергетика. 2017. №3. С. 48-53.
7. Уханов С. Е. Химия диэлектриков. Пермь, 2010. 191 с.
8. Quliyev Ə. M., Səfiyev E. S., Kərimov Q. M. Elektrotexniki materiallar. Bakı, 2006.
9. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Мир. 1984. 511 с.
10. Шабалина Т. Н., Занозина И. И., Тыщенко В. А. Совершенствование методологии исследования промышленных масел и рабочих жидкостей // Технологии нефти и газа. 2011. №1. С. 57-61.

References:

1. Moore, S. P. (2009). Some considerations for new and retrofill applications of natural ester dielectric fluids in medium and large power transformers revisited. *In IEEE Power & Energy Society General Meeting. IEEE, P. 1-7.* <https://doi.org/10.1109/PES.2009.5275166>
2. Azis, N. (2012). Ageing assessment of insulation paper with consideration of in-service ageing and natural ester application (Doctoral dissertation, The University of Manchester (United Kingdom)).
3. Abdullaeva, M., & Gasanov, A. A. (2018). O tekhnicheski poleznykh svoistvakh slozhnogo efira na osnove alkil aromaticheskikh uglevodородov. *Rostovskii nauchnyi zhurnal*, (10), 86-99. (in Russian).
4. Kanoh, T., Iwabuchi, H., Hoshida, Y., Yamada, J., Hikosaka, T., Yamazaki, A., ... & Koide, H. (2008). Analyses of electro-chemical characteristics of palm fatty acid esters as insulating oil. *In IEEE International Conference on Dielectric Liquids (1-4).* IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICDL.2008.4622456>
5. Filikov, V. A. (2000). Elektrotekhnicheskie i konstruktsionnye materialy. Moscow. (in Russian).
6. Ismailova, S. S., Abdullaeva, M. Ya., & Amirov, S. G. (2017). Dielektricheskaya zhidkost' dlya impul'snykh kondensatorov. *Ekoenergetika*, (3), 48-53. (in Russian).
7. U Khanov, S. E. (2010). Khimiya dielektrikov. Perm. (in Russian).
8. Guliev, A. M., Safiev, E. S., & Karimov, K. M. (2006). Electrical materials. Baku.
9. Keltsev, N. V. (1984). Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki. Moscow. (in Russian).

10. Shabalina, T. N., Zanozina, I. I., & Tyshchenko, V. A. (2011). Sovershenstvovanie metodologii issledovaniya industrial'nykh masel i rabochikh zhidkosti. *Tekhnologii nefi i gaza*, (1), 57-61.

*Работа поступила
в редакцию 12.07.2020 г.*

*Принята к публикации
17.07.2020 г.*

Ссылка для цитирования:

Абдуллаева М. Я. Термоокислительная стабилизация и очистка диэлектрической жидкости - сложного эфира от токопроводящих примесей // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №9. С. 204-210. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/58/20>

Cite as (APA):

Abdullayeva, M. (2020). Thermal Oxidating Stabilization and Cleaning From Conductive Impurities of Dielectric Liquid - Esters. *Bulletin of Science and Practice*, 6(9), 204-210. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/58/20>