

Azerbaijan Journal of Chemical News

Redaksiya Heyəti	
M.M.Ağahüseynova	Professor, Rusiya Təbiət Elmləri Akademiyasının müxbir üzvi (baş redaktor)
M.Y.Abdullayeva	Dosent, (redaktor müavini)
Üzvlər	
M.B.Babanlı	Professor, AMEA-nın müxbir üzvi, Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
Q.İ.Kəlbəliyev	Professor, AMEA-nın müxbir üzvi, Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
B.Ə.Məmmədov	Professor, AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu
S. R. Hacıyeva	Professor, Bakı Dövlət Universiteti
T.A.Məmmədova	Doktor, Akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
Amin Mousavi Khaneghah	Doktor, University of Campinas, Sao Paulo, Brazil
A.Q. Dedov	Rusiya Elmlər Akademiyasının akademiki, Qubkin adına Rusiya Dövlət Neft və Qaz Universiteti
V.P. Meşalkin	Rusiya Elmlər Akademiyasının akademiki, D.İ.Mendeleyev adına Rusiya Dövlət Kimya Texnologiyalar Universiteti
V.F.Tretyakov	Moscow State Academy of Fine Chemical Technology
Stefan Erast	Kaiserslautern Texniki Universiteti, Almaniya
K.Y. Əcəmov	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
S.Ə.Məmmədخانova	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
Ə.A.Həsənov	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
F.Ə.Əmirov	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
Y.N.Qəhrəmanlı	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
V.L.Bağiyev	Professor, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
T.M.Naibova	Dosent, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
R.V.Qurbanova	Dosent (texniki redaktor), Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
Əlaqə	
Ünvan: 20 Azadlıq pr., Bakı, AZ1010, Azərbaycan, Tel: +994124986533, E-mail: minira_baku@yahoo.com, mayaabdullayeva@hotmail.com.	

Azerbaijan Journal of Chemical News

EDITORIAL BOARD	
M.M.Aghahuseynova	Professor, corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences (editor-in-chief)
M.Y.Abdullayeva	Associate Professor.(deputy chief editor)
Members	
M.B.Babanli	Professor, Corresponding Member of ANAS. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
Q.J.Kalbaliyev	Professor, Corresponding Member of ANAS. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
B.A.Mammadov	Professor, Corresponding Member of ANAS. Institute of Polymer Materials
S.R.Hajiyeva	Professor, Baku State University
T.A.Mamedova	Doctor, Yusif Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes
Amin Mousavi Khaneghah	Doctor, University of Campinas, Sao Paulo, Brazil
A.Q.Dedov	Academician of the Russian Academy of Sciences, Gubkin Russian State University of Oil and Gas
V.P. Mashalkin	Academician of the Russian Academy of Sciences, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
V.F.Tretyakov	Moscow State Academy of Fine Chemical Technology
Stefan Ernst	Technical University of Kaiserslautern, Germany
K.Y. Adjamov	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
S.M.Mammadkhanova	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
A.H.Hasanov	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
F.A.Amirov	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
Y.N.Gahramanli	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
V.L.Bagiyev	Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
T.M. Naibova	Associate Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University
R.V.Qurbanova	Associate Professor (managing editor), Azerbaijan State Oil and Industry University. rena06.72@yandex.ru
Contacts	
Address: 20 Azadliq av., Baku, AZ1010, Azerbaijan, Phone: +994124986533, E-mail: minira_baku@yahoo.com, mayaabdullayeva@hotmail.com.	

CONTENT

Y.N.Gahramanli, R.Sh.Hajiyeva, M.B.Hasanova, B.A.Samedzadeh An obtaining of foamed composites on basis of ceramic wastes and research their volume weight.	4
M.M.Aghaguseynova, Z.E.Bayramova Catalytic oxidation of olefins by oil based metalporphyrine.	14
H.T. Kaхramанов, И.В. Байрамова, Ю.Н. Кахramанлы, X.В Аллахвердиева, У.В. Намазлы, Р.Ш. Гаджиева, С.Р. Абдалова Закономерности кристаллизации нанокomпозитов на основе сополимера этилена с бутиленом и природными минеральными наполнителями.	21
K.B. İravanlı, İ.Ə. Həbibov Neft və qaz boru kəmərlərinin korroziyadan qorunması üçün bitum-polimer əsaslı örtük materiallarının işlənməsi.	30
И.А Халафова, Н.В. Аббасова Исследование состава газов, полученных в процессе каталитического крекинга под воздействием магнитного поля.	37
N.M.Şahnəzərova Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçığında radioaktivliyin təyini.	49
N.N.Babanlı Sintetik neft turşularının etilenqlikol naftil efirinin sintezi və onun tətbiq sahəsinin öyrənilməsi.	54
Ə.A.Гусейнова Расчет кинетических параметров образования кислородсодержащих углеводородов.	60
T.K.Daşdiyeva Neftin ilkin hazırlanması şəraitində lay sularının neftdən təmizlənməsi üçün nanodeemulqatorların işlənilib hazırlanması və tətbiqi.	68
G.Y. Rüstəmli Keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş nano γ -Al ₂ O ₃ katalitik sistemlərinin iştirakı ilə neftin naften-parafin karbohidrogenlərinin aerob oksidləşmə prosesinin tədqiqi.	77
M.M. Cəfərli İzotermik reaksiyanın sürətinin təyininin qeyri-səlis modeli.	85



UDC:666.965.2

AN OBTAINING OF FOAMED COMPOSITES ON BASIS OF CERAMIC WASTES AND RESEARCH THEIR VOLUME WEIGHT

Y.N.Gahramanli, R.Sh.Hajiyeva, M.B.Hasanova, B.A.Samedzadeh
Azerbaijan State Oil and Industrial University
y.gahramanli@asoil.edu.az

Research results of changing of volume weight of foamed concrete composite on basis of alkali silicate depending on concentration of alkali in solution and depending on its content in concrete mixture are shown in this paper. Herewith, the possibility of control of volume weight of specimens in wide range of its values (from 1656 kg/m³ up to 510 kg/m³) is shown here. It is established that the most reasonable concentration of alkali in activator solution makes up 2n. This concentration promotes minimal values of volume weight. In the same time a containing of 20-22% of alkali activator of gas generation makes it easier a mixing process and obtaining of the more homogeneous concrete mass.

Keywords: *foamed concrete, volume weight, rate of foaming, ceramic wastes, alkali silicate.*

INTRODUCTION

A variety of materials used in different spheres of industry and household activities gave rise to an important problem. This is a problem of utilization of waste products of industry and construction engineering. As it is known, a manufacturing of any material leads to appearing the whole range of waste products which must be rationally utilized according to corresponding environmental requirements. An increasing of production also leads to formation of large quantity of waste products. Every year large number of residential buildings and constructions of technical destination are constructed in our country. It is known, that partitions of these installations are usually built with using of clay bricks. This circumstance also promotes an increasing of bricks manufacturing. Besides that, every year many old buildings or useless constructions built from bricks are demolished in our country. Thus, increasing of bricks manufacturing and other ceramic materials, and also demolishing of different installations create a large quantity of ceramic wastes which must be reasonably and efficiently utilized. Other not unimportant problem is problem of heat insulation of buildings and other constructions. The given problem is the most topical at this moment all over the world. With increasing of global warming building sector attempts to find an alternative to conventional concrete because of its high weight and heat conductivity. Researches are carried out in different directions. At present time the new trend is a using of foamed concrete which is a light concrete with higher ratio of strength to weight. Its density makes up 300-1800 kg/m³. This circumstance decreases a static load on construction, cost of manufacturing and working hours at constructing and transporting. Besides that, a large quantity of pores in foamed concrete decreases heat and sound absorption. It makes a construction more convenient for all climatic conditions [1, 2]. In the same time, this circumstance promotes decreasing of electric energy consumption which is necessary for heating or cooling of premises. This leads to decreasing of carbon dioxide emissions into atmosphere. For example, in 2008 143 pWh of electric energy was produced in the world but its consumption made up only 98 pWh.

Such losses are connected with heat losses in electric stations themselves. For example, heat losses in atomic stations make up about 70% and only 30% is transformed into electric energy.

In 2018 emissions of carbon dioxide in global energetics made up 33 gigatonnes. And a positive trend is kept in this case [3]. On average, in 2018 emissions of carbon dioxide from generation of electric energy made up 475 gram of CO₂ per 1 kWh of electric energy [4]. Therefore creation of heat insulating materials is rather topical problem which is on an agenda of all world community.

As it is known, in order to be a heat-insulating material it must have got a porous structure or contain impurities which poorly conduct heat. It can be achieved by way of foaming and formation of artificial porous structure in material itself or by way of incorporation of impurities initially having porous structure. We chose the first way. It is known that volume weight directly connected with heat-insulating properties is an important characteristic of foamed or porous materials. Therefore, research of changing of volume weight depending on ratio of components and possibility of control of this parameter were very important.

Thereupon the aim of the given research is creation of materials with foamed (porous) structure and study of changing of volume weight of foamed specimens.

EXPERIMENTAL PART

The following matters and materials were used for an obtaining of specimens of foamed concretes on basis of alkali silicate:

- waste products of ceramic manufacturing and ceramic waste from construction site (crushed bricks or crushed ceramic tiles);
- alkali silicate is water-alkali solution of sodium silicate Na₂O(SiO₂)_n, thick semitransparent liquid corresponding to GOST 13078-81. Silicate module makes up 1-3, density is 1300-1360 kg/m³;
- sodium hexafluorosilicate Na₂[SiF₆] is colorless crystals poorly soluble in water. It corresponds to TC 2621-010-69886968-2013;
- aluminum powder is powdery aluminum obtained from aluminum scrap and corresponds to GOST 5494-95;
- technical caustic soda is white solid matter corresponding to GOST 2263-79;
- tap and distilled water.

Specimens of foamed concretes were prepared by the following way. First of all, the main filler for composite was prepared. Ceramic waste (mainly crushed bricks) were sieved for a removing of glass and rocks. Then filler was subjected to magnetic separation for a removing of metals. Obtained mass was dried at 105⁰C within 6-8 hours. The dried mass was subjected to crushing by analytical mill (IKA Model: A11B).

After filler the preparation of certain quantities of components necessary for an obtaining of concrete mixture was carried out. Herewith alkali was used as a water solution whose normality was varied in different ranges. Prepared components were mixed till obtaining of necessary homogenous mass. A mixing was carried out by mixer with changed rotary speed. Then obtained concrete mass was reloaded into mould made beforehand. In order to avoid of adhesion of concrete mass to walls of mould and vessel for a mixing they were prepared from polyolefins.

The moulding and foaming processes were carried out parallel in moulds of certain geometrical forms prepared beforehand. For the intensification of curing process

of composite, the specimens were put into the oven and kept at 55⁰C within 16 hours and then at 80⁰C within 12 hours.

Research of volume weight of obtained specimens was carried out according to GOST 15139-69. Taking into account a geometrical form of mould the calculation of specimen volume was carried out in accordance with the following formula:

$$V = \frac{1}{3}\pi h \left(\frac{d_1^2}{4} + \frac{d_1 \cdot d_2}{4} + \frac{d_2^2}{4} \right);$$

here h - is a specimen height, m; d_1 - is a diameter of lower part of a specimen, m; d_2 - is a diameter of upper part of specimen, m.

Measurement of main geometrical sizes of specimens was carried out by vernier caliper with accuracy of 0.01 mm.

Calculation of volume weight was carried out in accordance with the following formula:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i};$$

где m_i - is a specimen weight measured with accuracy 0.0001 g, kg; V_i - is a geometrical volume of specimen, m³.

RESULTS AND DISCUSSION

Volume weight is a rather important parameter of foamed materials. Volume weight or apparent density are determined from ratio of specimen weight to its geometrical volume. In comparison with monolithic materials the foamed materials have great geometrical volume in the frame of certain form. It means that they have considerably higher porosity. Thus, volume weight is important indicator of foamed materials characterizing rate of their porosity and lightness. The higher porosity of material, the better its heat-insulating properties. On the other hand, the higher porosity of material, the lighter its weight, that is, a material presses lesser upon construction. Therefore, it was necessary to study changing of volume weight of obtained specimens of foamed materials. Researches conducted by us were carried out by way of changing of such two parameters as quantity of water solution of alkali and alkali concentration in this solution. Herewith, quantity of water solution of alkali was changed from 16% up to 24% but normality of alkali solution was changed from 1n up to 5n. Composite with ratio filler:binder=80:20 was chosen for a conducting of researches.

Results of research of changing of volume weight of foamed concrete depending on changing of concentration of alkali in solution at constant quantity of added activator solution (16% mass.) are shown on fig.1. [5, 6].

From the given figure one can see that the increasing of concentration of added alkali in activator solution leads to decreasing of specimens' volume weight. Thus, an increasing of alkali concentration in activator solution from 0 up to 2n leads to decreasing of volume weight from 1656 kg/m³ up to 895 kg/m³, that is, in 1.9 times. Such decreasing of volume can be explained by the increasing of foaming intensity. Increasing of foaming intensity is explained by the fact that the increasing of alkali concentration in activator solution leads to rapid dissolution of oxide film on surface of

aluminum particles and to intensive progress of reaction of gasification. The more intensive formation of hydrogen bubbles promotes rapid foaming of specimen and leads to the increasing of geometrical volume. An increasing of geometrical volume at constant weight of specimens leads to decreasing of their volume weight. At careful considering of the figure one can see that the further increasing of alkali concentration in activator solution from 2n up to 3n vice-versa leads to the increasing of volume weight from 895 kg/m³ up to 1178 kg/m³, that is, in 1.3 times. How can such increasing of volume be explained? However, this circumstance can be explained. At preparing of concretes on basis of alkali silicate a quantity of water added into the system is of great importance. If quantity of water will be insufficient, then highly viscous system will be obtained. In such case high viscosity will impede the homogenization and moulding processes. In fact, herewith, one can obtain insufficiently moulded item with poor physical-mechanical properties because of insufficient homogenization. Too great quantity of water can lead to considerable decreasing of viscosity which will increase time of hardening of composite and lead to leaking of liquid concrete mass out off mould through its clearances at moulding of item. In this case water is introduced into the system together with alkali solution. As follows from the research results, at introducing of 16% mass. of activator solution a quantity of water becomes insufficient. Therefore, a mixing process becomes hampered and viscosity of the system higher.

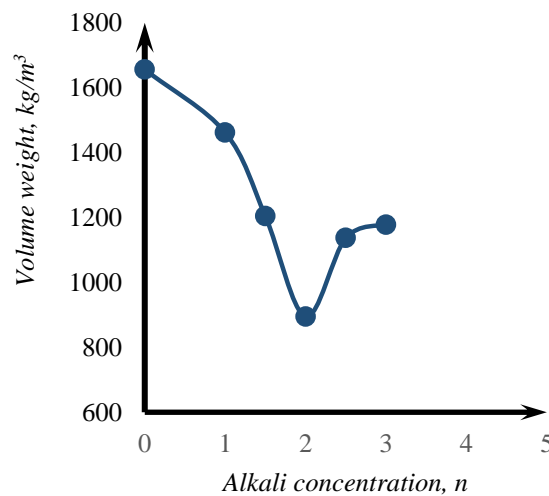


Fig.1. Dependence of changing of volume weight of foamed concrete from concentration of sodium hydroxide in activator solution (content of activator solution in composite makes up 16% mass.).

As it was said above, reaction of aluminum with alkali solution is exothermic and progresses with release of excess heat. It was established that an increasing of alkali concentration in activator solution leads to more intensive course of the reaction and to more heat release correspondingly. At using of alkali solutions with sodium hydroxide concentration from 2.5n and more a temperature of foamed concrete mass can achieve 75-85⁰C. In such temperature conditions the intensive evaporation of water from foamed concrete occurs. Water formed in case of polycondensation reaction is also evaporated in such conditions. Such rapid isolation of formed water from the reaction zone promotes displacement of chemical equilibrium towards formation of reaction

products according to Le Chatelier's principles, that is, towards formation of cross-linked spatial structure. A rapid formation of such structure accelerates the process of viscosity increasing of the system whose viscosity is already quite high. Thus, an increasing of alkali concentration leads to a decreasing of lifetime of foamed concrete composites. Such rapid increasing of system viscosity leads to rapid strengthening of medium resistance to gas bubbles. As a result of this the bubbles cannot be evenly distributed in volume of material and foam it. In this case volume weight is increased. This fact was established by us experimentally. Besides that, a foaming in highly viscous systems leads to formation of fine-pored structure. This fact is also explained by a great environmental resistance and by inability of gas bubble to increasing its sizes because of rapid increasing of the system viscosity. Therefore, the formed bubbles cannot be expanded and associated by forming big gas agglomerations. They stay relatively small. Further increasing of alkali concentration negatively influences process of hardening itself by loosening the obtained material. Therefore, at 16% mass. containing of activator solution, the concentration of alkali in that solution must be 2n. Herewith the greatest decreasing of volume weight is observed.

Researches of changing of volume weight of foamed concretes at constant quantity of introduced alkali solution (18% mass.) were also conducted. Alkali concentration in the solution was changed in the limits of 1-3n. The results of carried out researches are shown on fig.2 .[5, 6].

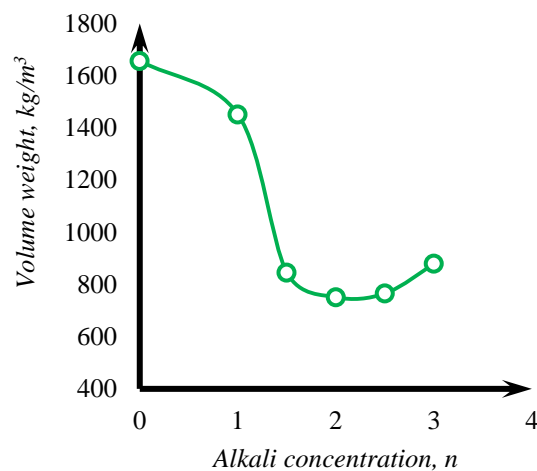


Fig.2. Dependence of changing of volume weight of foamed concrete from concentration of sodium hydroxide in solution (activator solution content is makes up 18% mass.).

It is obvious from the figure that an increasing of alkali concentration in solution up to 2n at constant quantity of alkali solution in concrete (18% mass.) leads to considerable decreasing of volume weight in comparison with monolithic specimen. In the given case volume weight is decreased from 1656 kg/m³ up to 751 kg/m³, that is, in 2.2 times. The given indicator is higher than in case of introduction of 16% mass. of alkali activator solution. Minimal value of volume weight makes up 751 kg/m³. This value of volume weight is in 144 kg/m³ lesser that in case of adding of 16% mass. of alkali solution. How can such greater decreasing of volume weight be explained? All can be explained by water quantity introduced together with alkali solution.

In this case it higher because alkali solution is only source of water. The greater volume of water makes it possible to decrease an initial viscosity of foamed concrete and in such way to increase a lifetime of the concrete mass. An increasing of lifetime of the concrete solution promotes increasing of time slot for complete hardening of the concrete. This circumstance makes it possible to gas bubbles to be distributed evenly in the material volume and to occupy greater volume. Herewith gas bubbles experience lesser environmental resistance because viscosity increasing occurs for a relatively long time. It leads to greater increasing of geometrical volume at constant weight of specimens, that is, to greater decreasing of volume weight. In comparison with curve shown on fig.1 the further increasing of alkali concentration from 2n up to 3n does not lead to a rapid rising of volume weight. The minimum is also observed on curve of fig.2 but it is not strongly pronounced. Thus an increasing of alkali concentration from 2n up to 3n leads to the increasing of volume weight from 751 kg/m³ up to 859 kg/m³, that is, in 1.1 times. This indicator is lesser than one shown on fig.1. This circumstance can be explained by presence of much quantity of water in the composite at early stage of gasification. A foaming process can progress completely because of low viscosity of the blend. Herewith gas bubbles are more evenly distributed and their volume increases sensibly in comparison with results shown on fig.1. Although a high rate of gasification reaction and release of great amount of heat due to high concentration of an alkali decrease a lifetime of concrete solution the some increasing of volume weight occurs. It is increased to 859 kg/m³. The further increasing of alkali concentration in solution negatively influenced process of hardening of foamed concrete by loosening structure of the material. Herewith material was not hardened and became friable. A lifetime of concrete solution became equal to 1-1.5 minutes.

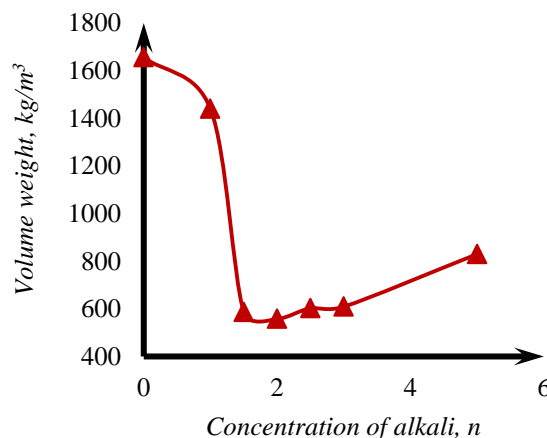


Fig.3. Dependence of changing of volume weight of foamed concrete from concentration of sodium hydroxide solution (alkali solution content makes up 20% mass.).

For the purpose of research of influence of the further increasing of alkali solution concentration upon volume weight the foamed concretes containing 20% mass. of alkali solution were obtained. Concentration of alkali was changed from 0 up to 5n. The results of carried out researches are shown on fig.3. [5, 6].

As one can see from the given figure an increasing of concentration of alkali solution at its constant quantity also leads to rapid decreasing of volume weight. So, at increasing of alkali concentration from 0n up to 2n the decreasing of volume weight

occurs. The volume weight decreases from 1656 kg/m^3 up to 558 kg/m^3 , that is, in 3 times. This is greater than in case of introduction of 18% mass. of alkali solution. Such circumstance can be also explained. Introduction of 20% mass. of alkali solution in foamed concrete solution means greater amount of water. This, in turn, considerably decreases an initial viscosity of foamed concrete solution and increases its lifetime. This circumstance makes it possible to carry out more complete mixing of components of foamed concrete solution and also to decrease environmental resistance to gasification process due to low initial viscosity. Herewith a foaming process will progress more evenly and effectively as an increasing of viscosity occurs slower. All of this promotes a decreasing of volume weight. Therefore, in this case, a minimal value of volume weight makes up 558 kg/m^3 . It is 193 kg/m^3 lesser than in case of introduction of 18% mass. of alkali solution. The further increasing of alkali concentration from $2n$ up to $2.5n$ leads to inconsiderable increasing of volume weight in accordance with abovementioned reasons. However, in the given case such increasing of volume weight makes up only 45 kg/m^3 . It is also connected with increasing of water content in initial concrete solution and with decreasing of its viscosity. In spite of great exothermic effect of gasification reaction at high concentrations of alkali a lifetime of foamed concrete mortar is prolonged due to greater amount of water. This leads to inconsiderable increasing of volume weight. The further increasing of alkali concentration from $2.5n$ up to $3n$ does not lead to any changing of volume weight and a horizontal plateau is observed on the curve. However, the further growth of concentration of alkali in solution up to $5n$ leads to increasing of volume weight of specimen up to 830 kg/m^3 , that is, on 221 kg/m^3 . In spite of high alkali concentration and short lifetime of foamed concrete mortar the foamed composites can be obtained due to relatively greater content of water in initial mixture. However, an obtaining of foamed concretes with using of highly concentrated solutions of alkalis is unreasonable due to troubles at homogenizing of the mixture and release of great amount of heat as a result of gasification reaction.

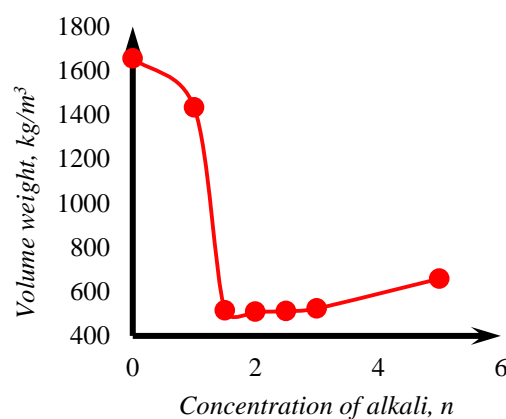


Fig.4. Dependence of changing of volume weight of foamed concrete from concentration of sodium hydroxide in solution (alkali solution content makes up 22% mass.).

Then the researches of changing of volume weight in mixtures containing 22% mass. of alkali solution were carried out. The results of researches are shown on fig.4. [5, 6].

Concentration of alkali in solution is also changed from $0n$ up to $5n$. If to compare the given figure with previous one, then one can see rapid decreasing of volume weight

at increasing of alkali concentration in solution. So, at increasing of alkali concentration in solution from 0n up to 2n the volume weight decreasing occurs. Herewith volume weight is decreased from 1656 kg/m³ up to 510 kg/m³, that is, in 3.2 times. Thus, a minimal value of volume weight will make up 510 kg/m³. This value is lesser than value of volume weight at introducing of 20% mass. of alkali solution. Such effect is achieved at the expense of introduction of greater amount of water with alkali solution. A diluent ability of water promotes prolonging of concrete solution lifetime and decreasing of initial viscosity of foamed concrete. This fact leads to greater decreasing of volume weight in accordance with abovementioned reasons. The further growth of concentration of alkali in solution from 2n up to 3n does not lead to any increasing of volume weight, that is, in this case an effect of alkali concentration on a foaming process is smoothed out due to diluting ability of water. A horizontal plateau is observed on the curve. However, the further growth of alkali concentration up to 5n leads to some increasing of volume weight up to 659 kg/m³, that is, on 135 kg/m³. Such increasing of volume weight at 3-5n concentrations is lesser than in previous case. It is also explained by predominant effect of water as diluting agent. With the purpose of determination of limits of increasing of alkali solution concentration the researches of foamed concrete specimens containing 24% mass. of alkali solution were carried out. Concentration of alkali in solution was changed from 0n up to 3n. Results of conducted researches are shown on fig.5. [5, 6].

As one can see at increasing of concentration of alkali in solution the decreasing of volume weight of foamed specimens also occurs. So, an increasing of concentration of alkali in solution from 0 n up to 2.5 n leads to the decreasing of volume weight from 1656 kg/m³ up to 599 kg/m³, that is, in 2.8 times. Herewith a minimal value of volume weight is achieved at 2.5 n concentration of alkali. Such displacement of minimal value of volume weight to the range of high concentrations of alkali is explained by great amount of water added with alkali solution and by diluent ability of water. Thus, it is necessary the higher concentration of alkali for achievement of minimal value of volume weight. On the other hand, an increasing of water content in solution of foamed concrete did not lead to further decreasing of volume weight in comparison with previous cases.

Vice-versa, a minimal value of volume weight is increased to 599 kg/m³. There is a scientific explanation of this fact. It is connected with the fact that an increasing of water content added with alkali solution in any case leads to greater decreasing of viscosity at initial stage of a foaming. Herewith a lifetime of solution of foamed concrete is considerably increased. The gas bubbles formed in the process of gasification not experiencing of sufficient environmental resistance pass through the volume of material and are degased in great amounts. As a result of such losses of gas and rather slow increasing of viscosity a geometrical volume of the material is increased to a lesser extent. This circumstance is a reason of such increasing of volume weight (up to 725 kg/m³) at concentration of alkali equal 3 n.

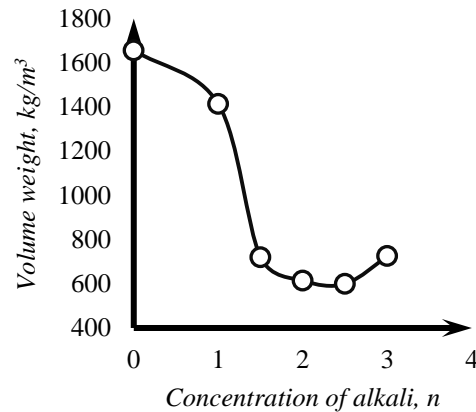


Fig.5. Dependence of changing of volume weight of foamed concrete from concentration of sodium hydroxide in solution (content of alkali solution makes up 24% mass.).

Thus, taking into account an aforesaid, one can come to the following point. A using of foaming by means of alkali is quite acceptable for the composites “ceramic waste:binder = 80:20” and makes it possible to decrease volume weight more than in 3 times and to increase a rate of foaming. Herewith a using of 2 n water solution of sodium hydroxide in amount of 20-22% mass. is more reasonable. The fundamental opportunity of the obtaining of the lightweight and foamed materials on basis of alkali silicate concrete with predetermined volume weight is shown.

CONCLUSIONS

1. It is established that the increasing of concentration of alkali in solution from 0 n up to 2 n for mixtures containing 16, 18, 20, 22 and 24% mass. of alkali solution leads to the decreasing of volume weight of foamed concretes in 1.9, 2.2, 3, 3.2 and 2.7 times correspondingly.
2. It is established that the most acceptable concentration of alkali in solution which assures minimal values of volume weight makes up 2 n. Content of alkali solution in the mixture at the level of 20-22% mass. is the most suitable for the ensuring of the complete homogenization of concrete mixture.
3. It is established that the using of alkali solution with concentration of alkali in it more than 3 n is unreasonable.

REFERENCES

1. Amritha Raj, Dhanya Sathyan, K.M. Mini. Physical and functional characteristics of foam concrete: A review. *Construction and Building Materials*, Volume 221, 10 October 2019, pp.787-799.
2. K.A.M. El-Naggar, Sh.K. Amin, S. A. El-Sherbiny, M. F. Abadir. Preparation of geopolymer insulating bricks from waste raw materials. *Construction and Building Materials*. Volume 222, 20 October 2019, pp.699-705.
3. https://www.iea.org/news/global-energy-demand-rose-by-23-in-2018-its-fastest-pace-in-the-last-decade_

4. <https://nplus1.ru/news/2019/03/27/global-co2-2018>.
5. Кахраманлы Ю.Н., Самедзаде Б.А., Гаджиева Р.Ш., Гасанова М.Б. Исследование изменения объемной массы жидкостекольных пенобетонных композиций. ADNSU 100 illiyinə həsr olunmuş gənc tədqiqatçı və doktorantların onlayn Elmi konfransı. 7-8 May, Bakı, GTDOEK 2020.
6. Кахраманлы Ю.Н., Самедзаде Б.А., Гаджиева Р.Ш., Гасанова М.Б. Изучение особенностей изменения объемной массы во вспененных бетонных композициях. Ways of science development in modern crisis conditions: abstracts of the 1st International Scientific and Practical Internet conference, May, 28-29, 2020.- Dnipro, 2020. – P.1.,pp.442-444.

ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОБЪЕМНОЙ МАССЫ

Ю.Н.Кахраманлы, Р.Ш.Гаджиева, М.Б.Гасанова, Б.А.Самедзаде
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
y.gahramanli@asoiu.edu.az

В данной статье показано исследование изменения объемной массы вспененных бетонных композиций на основе жидкого стекла в зависимости от концентрации щелочи в растворе и от содержания щелочного раствора в бетонной смеси. При этом здесь показана возможность регулирования объемной массы образцов в широком диапазоне ее значений (от 1656 кг/м³ до 510 кг/м³). Установлено, что наиболее приемлемой концентрацией щелочи в растворе активатора является ее 2n концентрация. Эта концентрация обеспечивает минимальные значения объемной массы. В то же самое время содержание щелочного активатора газообразования на уровне 20-22% масс. позволяет облегчить процесс перемешивания и получить более однородную пенобетонную массу.

Ключевые слова: пенобетон, объемная масса, кратность вспенивания, керамические отходы, жидкое стекло.

KERAMİKA TULLANTILARI ƏSASINDA KÖPÜKLƏNMİŞ KOMPOZİSİYALARIN ALINMASI VƏ HƏCM KÜTLƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Y.N.Qəhrəmanlı, R.Ş.Hacıyeva, M.B.Həsənova, B.Ə.Səmədzadə
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
y.gahramanli@asoiu.edu.az

Məqalədə maye şüşə əsasında köpüklənmiş beton kompozisiyaların qələvinin məhlulda qatılığı və qələvi məhlulunun beton qarışığında miqdarından asılı olaraq həcm kütləsinin dəyişməsinin tədqiqi verilibdir. Burada nümunələrin həcm kütləsinin geniş diapazonda (1656 kg/m³-dən 510 kg/m³-ə kimi) tənzimlənməsi imkanı göstərilibdir. Müəyyən edilib, ki qələvinin aktivator məhlulunda ən əlverişli qatılığı onun 2n qatılığıdır. Bu qatılıq həcm kütləsinin minimal qiymətlərini təmin edir. Eyni zamanda qaz əmələgəlməsinin qələvi aktivatorunun 20-22%kü. miqdarında olması qarışma prosesini asanlaşdırır və daha homogen köpüklənmiş beton kütləsini almağa imkan verir.

Açar sözlər: köpüklənmiş beton, həcm kütləsi, köpüklənmə dərəcəsi, keramik tullantılar, maye şüşə.



UDC:665.65.097

CATALYTIC OXIDATION OF OLEFINS BY OIL METALPORPHYRINES

M.M.Aghaguseynova, Z.E.Bayramova
Azerbaijan State Oil and Industry University
minira_baku@yahoo.com

Metalporphyrine mixture has been separated from oil with acetone, ethanol and other selective extragents. Demetallization by hydrochloric acid solution brings to porphyrine obtaining. Separated porphyrine mixture is metallized again with the purpose of introduction of necessary transition metal ions into porphyrine ring. Structure of synthesized metalporphyrines complexes on the basis of oil porphyrine mixture has been established by IR and electron spectroscopic methods. Catalytic activity of the obtained metalporphyrines catalysts has been studied in epoxidation reactions. It has been determined that these substances are effective and selective catalysts for epoxidizing of olefins.

Keywords: *metalporphyrine, extraction, synthesis, structure, electron and IR spectroscopy, catalysis, oxygenating.*

INTRODUCTION

Oxidation functioning of hydrocarbons on metal complex catalysts of porphyrine row has a great significance in petrochemical synthesis. In the first place it concerns their regulated oxygenation. Most of these methods realized in the industrial scale are based on the reactions of auto oxidation reactions. However, oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen proceeds on free radical mechanism, as a result of complex mixtures of oxygen containing compounds [1,2].

That's why development of new high-selective methods of oxygenation in moderated temperatures are still in the center of attention. The special attention is paid to the application of porphyrine complexes of transition metals as a catalyst for hydrooxidation and introduction of various functional groups of saturated and unsaturated hydrocarbons. Unlike metal complexes of organic compounds porphyrine complexes of transition metals can be considered as reconstructed natural ferments. They imitate properties of natural ferment P-450. However, synthetic metal porphyrine compounds are not practically solved in the hydrocarbons and require use of complex and expensive additional chemical reagents in order to homogenize the system. In connection with it, natural metal porphyrines, which are well solved in hydrocarbons due to the availability of ethers, complex ether fragments and alkyd radicals and side branching take the first place in the science. Oil metal porphyrine complexes which are distinguished due to their simple obtaining and wide application in petrochemical processes are especially interesting among natural metal porphyrines. The results concerning catalytic epoxidation of unsaturated compounds and olefins by molecular oxygen in the presence of oil metal porphyrine compounds are shown in the paper. The results of the researches on the obtaining homogeneous oil porphyrine complexes are also the subject of this work.

EXPERIMENTAL PART

IR spectra were recorded in the spectrometer Specord M 80 in 4000-400 cm^{-1} area in KBr tablets.

Chromatographic determinations were carried out on the chromatograph LXM-8MD gas-carrier for helium. As an absorbent PEF-1000 applied on inert carrier THD was used, parameters of U-shape column were 3 m*3,5 mm. Electron spectra have been obtained on spectrometer CF-4A, graduated due to benzol.

Catalytic epoxidation of olefins was carried out in metal autoclave made from stainless steel with 400 ml volume and considered for 250 atm. pressure, loading 82 g (61,0 ml) cyclohexane, 0,742 g (0,9 %) cobalt-porphyrine catalyst and 0,8 ml icy acetic acid. Autoclave was installed on the pump and connected to oxygen balloon through control system having sensible manometer. In the constant oxygen flow into the autoclave (4 atm.), temperature (75°C) was determined in the required level. The end of the reaction was determined as the stop of oxygen absorption. At the end of the reaction the content of the autoclave was neutralized with the alkali at room temperature, the solution was filtrated and subjected to the distillation through deflegmator.

Cyclo hexane oxides with $129-130^{\circ}\text{C}$ boiling temperature have been obtained. Hydrolysis with water having quantitative yield gives trans-1,2- cyclohexandiol.

Using the same method catalytic epoxydation of tri-methyl-ethylene, cyclopentene, 1-metylcyclohexene, styrene and pentene has been carried out.

RESULTS AND DISCUSSION

Mixture of oil metalporphyrines has been obtained on the previously developed methodic due to which it is extracted from the oil by acetone, ethanol and other selective extragents. Extracted mixture can't be used for catalytic oxygenation of hydrocarbons, as various metals direct reactions on different mechanisms. In connection with it mixture of metal porphyrine complexes of oil containing various metals turns to the mixture of metal porphyrines containing only one required metal. Due to this methodic [3,4], mixture of metal porphyrine compounds extracted from oil has been treated by hydrochloride acid (pH 1-2), reaction mass was neutralized by alkaline, then washed by water, dried on Na_2SO_4 and porphyrine vacuum. The mixture of oil porphyrine having $138-143^{\circ}\text{C}$ boiling temperature, 1,5mm.mercury column has been neutralized.

It should be mentioned that after treatment of extracted metal porphyrine mixture HCl stripes in electron spectra 569-555; 570-558 nm and 564-543 nm characterizing availability of coordination bonds between the ion of transition metal and nitrogen atoms of porphyrine ring disappear practically.

For transfer of extracted porphyrine mixture (boil. t. $138-143^{\circ}\text{C}$, 1,5 mm. mer.col.) to the required complex, the cation of transition metal was introduced into porphyrine ring by metalling.

Essence of the method is that in oil porphyrine (H_2P), two active hydrogens of nitrogen atoms of porphyrine ring are substituted by alkali metal by the influence of benzyl natrium on the method [5,6].



Corresponding metal porphyrenes (MP) are formed by the treatment of natrium derived oil porphyrine (Na_2P) with the salts of transition metals (MP).



Completeness of complex formation was controlled by electron spectra due to the absorption stripes in 517-509 nm, 569-556 nm and 534-523 nm characterizing availability of coordination bonds between ions of transition metals and nitrogen atoms inside porphyrine ring.

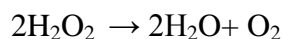
Obtained crystalline metal porphyrine complexes (FeP, NiP, CoP, MnP) are splitted over $225^{\circ}C$ when determining porphyrine ring. Yields of the abovementioned metal porphyrines, calculated on the quantity of initial oil porphyrine, were 57-65%. Before treatment, the metal porphyrine mixture extracted from oil had typical absorption stripes in electron spectrum in λ 345-347 nm (cope stripe), 522-537 nm and 508- 515 nm which confirm availability of metal porphyrine complexes.

In IR spectra of metal porphyrines obtained on the basis of oil porphyrine concentrate, typical stripes confirming presence of hemoglobin ring are revealed. This, pyrrole fragments are characterized by absorption stripes in the vibration frequencies equal to 1503 , 1526 and 1604 cm^{-1} . Absorption stripe in 632 cm^{-1} corresponds to the signals of unflat deformation vibrations of methyne bridges of porphyrine ring. Absorption stripes in 632 cm^{-1} correspond of unflat deformation vibrations of $NH=$ groups in the complex $-CN$ and $C=N$, the groups are characterized by stripes in 1376 cm^{-1} and 1441 cm^{-1} correspondingly [7].

In IR spectrum functional groups in side branches of oil metal porphyrines: $-COOR$, $-NH_2$, $-OH$, $C=O$ and etc. are revealed in $1733-1726 \text{ cm}^{-1}$; $3251-3245 \text{ cm}^{-1}$; $3382-3369 \text{ cm}^{-1}$ and $1710-1703 \text{ cm}^{-1}$ correspondingly. In treatment of metal porphyrine mixture extracted from oil by hydrochloride acid (pH 1-2), functional groups ($-COOR$, $-OH$, $>CO$ and etc.) in the side branches are preserved. However, in these conditions decomposition of the complex takes place, that's ion of transition metal leaves the surface of porphyrated ring



For evaluation of catalytic effect obtained on the basis of oil porphyrine concentrate of metal porphyrines their testing has been carried out as a decomposition catalyst of hydrogen peroxide. Decompositin has been carried out by adding H_2O_2 solution into the ready metal porphyrine solutions and KOH in demethylphormamide. Metal porphyrine concentrations KOH and H_2O_2 varied in different ranges. Decomposition rate of perhydrol was determined volume metrically, measuring volume of the isolated oxygen:



Catalytic activity (A) of oil metal porphyrine compounds obtained by dividing quantity of decomposition rate (W) H_2O_2 on known catalyst concentration has been given in table 1: $A=W/C_{\text{cat}}$. As it is seen, from the table manganese porphyrine (MnP) and cobalt porphyrine complexes (CoP) have more effective catalytic influence. Due to natural ligand surrounding mentioned complexes are well dissolved in hydrocarbons and organic medium in comparison with synthetic metal porphyrines.

Taking into account effective catalytic properties of the obtained metal porphyrines, these substances were used as a catalyst for epoxidizing of unsaturated hydrocarbons by molecular oxygen.

Table 1
Disproportionation rate of H_2O_2 (W) and catalytic activity (A) of metal- porphyrines at 250°C temperature

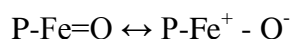
Oil metalporphyrine	W, ml O_2/min	A, C^{-1}
FeP	$1,89 \pm 0,12$	75,6
CoP	$2,47 \pm 0,11$	98,8
MnP	$2,96 \pm 0,2$	118,4
NiP	$0,96 \pm 0,02$	38,4
Without a catalyst	$0,68 \pm 0,15$	27,2

Table 2
Epoxidation of olefins with molecular oxygen in the presence of oil-metal porphyrines

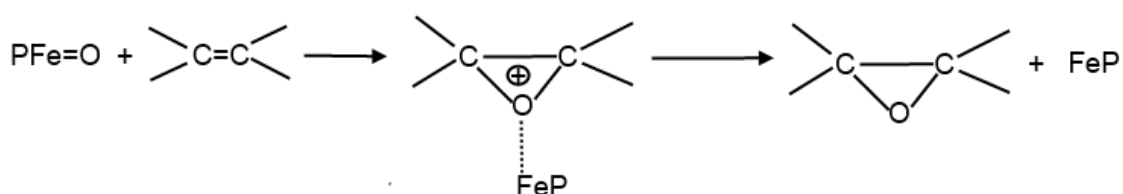
Olefins	Yields of corresponding oxides of olefins by the oil metalporphyrine complexes, %				
	FeP	Epoxidizing temperature, $^\circ\text{C}$	MnP	CoP	Physical constants of the obtained oxides of olefins
Tri- methyl ethylene	24,8	65	42,6	29,6	Tri-methyl ethylene oxide, boil. temperature $73-74^\circ\text{C}$ $n_D^{20} 0,80$
Cyclopentane	32,8	72	43,5	35,2	Cyclopentaneoxide, boil. temperature, 109°C
Cyclohexene	21,4	75	45,3	36,7	Cyclohexeneoxide, boil. temperature $129-130^\circ\text{C}$, $n_D^{30} 1,4552$
1-methyl cyclohexane	28,6	80	46,4	22,4	methyl cyclohexane oxide, boil. temperature $140-143^\circ\text{C}$
Styrene	25,8	77	46,5	28,6	Styrene oxide, boil. temperature 132°C
Pentene-1	20,3	64	47,0	18,9	Pentene-1 oxide, boil. temperature: $83-85^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,3963$

It has been obvious that in oxygenating of cyclohexane in the presence of catalytic quantities of oil metal porphyrine complex at the room temperature with 27-47% yield cyclohexane oxide is formed. Using the same method, epoxidizing of tri-methyl ethylene, cyclopentene, 1-methyl cyclohexane and styrene has been carried out. Results of experiment data have been shown in table 2.

Identification of the obtained epoxy compounds has been carried out by gas liquid chromatography (GLC) methods and specific chemical transfer characterizing oxirane ring. As it is seen from the data given in table 2, oil metal porphyrines CoP and MnP are more epoxidizing catalysts in olefin oxygenation. Use of metal porphyrines as catalysts of hydrooxidizing of alkenes showed a big similarity between catalytic properties of metal porphyrines and natural ferret-cytochrom-450. Due to the mentioned works the mechanism of catalytic influence of porphyrine ring in oxidized state is conditioned by electric transfer to the iron atom with formation of cation radical form of porphyrine. That's why, structure of oxidized condition of porphyrine ring can be presented in the form of resonance structures



Due to the high degree of oxidation of iron in the given structures, oxygen atom is capable to transfer with the introduction into the C-H bond with the intermediate complex and further regeneration of initial catalyst. The suggested mechanism describes formation of hydroxyl and carbonyl containing compounds and etc. in oxygenation of hydrocarbons in the presence of metal porphyrines. However, this mechanism in such form can't explain catalytic epoxydation of olefins in their oxygenation. For treatment of the epoxidation mechanism of olefins from oxynoid view possibility of transfer of oxygen atom with its following introduction into C-C π -bond, then removal of reaction product from transition state brings to the regeneration of initial catalyst:



The suggested mechanism is well coordinated with kinetic regularities of the reaction of hydrocarbons oxygenation in the presence of PM.

CONCLUSION

Based on the porphyrin concentrate isolated from heavy oil residues, individual oil porphyrin complexes Mn, Fe, Co, and Ni were synthesized by a specially developed technique. The structure of the synthesized oil metalloporphyrin complexes and their oxygen species adducts were characterized by IR and electron spectroscopy. The catalytic properties of the synthesized oil metalloporphyrin complexes were studied in the alkenes oxygenation reaction. An alternative mechanism for the epoxidation of alkenes by a dioxide adduct is considered, which allows the formation of oxinoid resonance structures.

REFERENCES

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Синтез, свойства и применение порфиринов // Высокомолекулярные соединения, Серия С, 2004 т.46, №12, с. 2187-2215.
2. Marchon J.C.R. // The porphyrin handbook. 2003, vol.11, pp. 75-132.
3. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда // Журнал Нефтехимия, 2000, т.40, №1, с.3-21.
4. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Нефтяные металлопорфирины – катализаторы селективного оксигенирования непредельных углеводородов // НефтеГазХимия, 2018, № 1, с.29-32.
5. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Байрамова З.Э. Эпоксидирование олефинов молекулярным кислородом в присутствии нефтяных металлопорфиринов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016, № 11. с.31-33.
6. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Каталитические свойства нефтяных марганцевых комплексов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2019, № 2, с. 33-35.
7. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. -химический факультет МГУ Москва, 2012, 54с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ НЕФТЯНЫМИ МЕТАЛПОРФИРИНАМИ

М.М.Агагусейнова, З.Э.Байрамова

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
minira_baku@yahoo.com*

Металлопорфириновая смесь была выделена из нефти методом экстракции разработанными эффективными экстрагентами. Далее путем демеаллизации раствором соляной кислоты получен порфириновый концентрат. Выделенный порфириновый концентрат вновь металлизирован с целью введения необходимых ионов переходных металлов в порфириновое кольцо. Структура синтезированных металлопорфиринов на основе нефтяных порфиринового концентрата установлена методами ИК и электронной спектроскопии. Изучена каталитическая активность полученных металлопорфириновых катализаторов в реакции эпоксидирования олефинов. Установлено, что эти соединения являются эффективными и селективными катализаторами эпоксидирования олефинов.

Ключевые слова: *металпорфирин, экстракция, синтез, структура, электронная и инфракрасная спектроскопия, катализ, оксигенация.*

OLEFİNLƏRİN NEFT METALPORFİRİNLƏR İLƏ KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏSİ

М.М.Аğahüseynova, З.Э.Баyramova

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
minira_baku@yahoo.com*

Metalloporfirin qarışığı xromatoqrafik ekstraksiya metodu vasitəsilə neftdən ayrılmış və sonradan xlor turşusu məhlulu ilə demetallaşması zamanı porfirin konsentrasi alınmışdır. Fərdi

keçid metal ionlarını porfirin həlqəsinə daxil etmək məqsədilə ayrılmış porfirin konsentratı yenidən metallaşdırılır. Neft porfirin konsentratı əsasında sintez edilmiş metalporfirinlərin quruluşu IR və elektron spektroskopiyası metodları vasitəsilə müəyyən edilmişdir. Alınmış d-elementlərin metalporfirin komplekslərinin katalitik aktivliyi olefinlərin epoksidləşməsi reaksiyasında öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr olefinlərin epoksidləşməsi reaksiyalarında effektiv və selektiv katalizator kimi istifadə edilə bilər.

Açar sözlər: metal porfirinlər, ekstraksiya, sintez, quruluş, elektron və infraqırmızı spektroskopiya, kataliz, oksigenləşmə.



УДК:678-01:620:17

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С БУТИЛЕНОМ И ПРИРОДНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

¹Н.Т. Кахраманов, ¹И.В. Байрамова, ²Ю.Н. Кахраманлы, ¹Х.В. Аллахвердиева,
¹У.В. Намазлы, ²Р.Ш. Гаджиева, ¹С.Р. Абдалова

¹Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук
Азербайджана

²Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния концентрации природных минералов – везувиана и клиноптилолита на закономерность изменения удельного объема от температуры для наноккомпозитов на основе сополимера этилена с бутиленом. Концентрацию минералов варьировали в интервале 1.0 – 20% масс. Установлены фазовые переходы первого и второго рода в зависимости от типа и концентрации минералов. В координатах Авраами исследованы механизм и кинетические закономерности процесса кристаллизации. Приводятся уравнения для оценки части полимера не претерпевшей превращение в кристаллическую фазу.

Ключевые слова: кристаллизация, дилатометрия, удельный объем, фазовый переход, везувиан, полимерная матрица.

ВВЕДЕНИЕ

Современная машиностроительная, авиационная, судостроительная, промышленность, космическая и военная техника выдвигают все более жесткие требования к качеству полимерных материалов. В связи с чем, предпринимаются различные методы модификации полимеров, позволяющие в той или иной степени варьировать их структурой и свойствами и тем самым расширить область их практического использования [1-3]. С целью модификации полимеров в них вводятся различные типы наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей и т.д., позволяющих получить полимерные композиты с заданными структурными особенностями и свойствами. Возможность получения наночастиц минеральных наполнителей открыли принципиально новые возможности существенного улучшения качественных характеристик наноккомпозитов. Следует при этом отметить, что в литературе приводятся весьма ограниченные сведения, направленные на изучение закономерностей их кристаллизации дилатометрическим методом. Метод дилатометрирования основанная на медленном ступенчатом охлаждении испытуемого образца позволяет получить достаточно большую информацию о поведении полимеров в твердом и вязкотекучем состояниях, что дает возможность грамотно подойти к подбору оптимальных условий охлаждения изделий в прессформе, калибрующей насадке в процессе литья под давлением или экструзии [4].

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение кинетических закономерностей процесса ступенчатой кристаллизации наноккомпозитов на основе сравнительно малоизученного линейного полиэтилена низкой плотности и природными минералами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали – сополимер этилена с бутиленом (СЭБ) марки Nonam UR 644, характеризующийся нижеследующими свойствами: плотность 0.936г/см^3 , разрушающее напряжение 25.0 МПа , относительное удлинение 900% , температура плавления 124°C , теплостойкость по Вика – 115°C , показатель текучести расплава (ПТР)- 5.0г/10мин .

Везувиан (ВЗ)- природный желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы **ВЗ** часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скарпах. В данном случае, в качестве природного минерального наполнителя используется **ВЗ** Кедабекского месторождения Азербайджана следующего состава: $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5\cdot[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$.

Клиноптилолит (КТЛ) - Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллическая – $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$. Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институтом Геологии и Геофизики НАН Азербайджана.

Наночастицы **ВЗ** и **КТЛ** получали на аналитической мельнице **A-11** при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин .

Размер наночастиц композитов определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия, который изменялся в интервале $70\text{-}110\text{ нм}$.

Наночастицы вводили в состав СЭБ на вальцах при температуре $180\text{-}190^\circ\text{C}$ в течении 7 минут .

Показатель текучести расплава (**ПТР**) определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (*INSTRON, Италия*) при температуре 190°C и нагрузке - 5 кг .

Теплостойкость нанокompозитов определяли по методу Вика.

Температуру плавления определяли методом ДТА на дериватографе марки Q-1500^{2D} фирмы MOM системы Паулик, Паулик и Эрдей (Венгрия).

Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5.3кг и в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что дилатометрический метод рассматривался в основном, как теоретический базис исследования системы охлаждения полимерных материалов в процессе технологии переработки. Однако, проводимые в течении долгих лет исследования в этой области показали, что, помимо этого, метод дилатометрирования позволяет получить достаточно полную информацию относительно правильного подбора технологического режима охлаждения в прессформе литьевого агрегата [5-7]. Изучение этой проблемы становится еще более актуальным, когда в качестве объекта исследования рассматриваются композитные полимерные материалы наполненные наночастицами природных минералов. На рис.1 и 2 приводятся дилатометрические кривые нанокompозитов на основе **СЭБ+ВЗ** и **СЭБ+КТЛ**, представленные в виде зависимости удельного объема от температуры. Анализируя дилатометрические кривые на этих рисунках можно установить, что независимо от типа используемого минерала фазовый

переход первого рода происходит при одной и той же температуре, равной 115°C. Различие преимущественно проявляется в основном у композитов **СЭБ+20%масс. ВЗ** и **СЭБ+20%КТЛ**, у которых фазовый переход первого рода происходит при 112°C., т.е. на 3°C ниже. Для интерпретации данного факта обратимся к самому процессу формирования надмолекулярной структуры в композитных материалах. Общеизвестно, что наночастицы в расплаве полимерной матрицы образуют гетерогенные центры зародышеобразования, которые в процессе охлаждения преобразуются в потенциальные центры кристаллизации. В наполненных системах в расплаве одновременно образуются гомогенные и гетерогенные центры зародышеобразования [8]. Гомогенные центры образуются в результате ориентации сегментов макроцепей относительно друг друга, которые в результате термофлуктуационного воздействия способны распадаться и восстанавливаться с различной скоростью, вплоть до установления термодинамического равновесия [9-12]. Есть основание полагать, что при относительно высокой концентрации наночастиц часть из них принимает участие в образовании гетерогенных центров кристаллизации, а другая, в процессе роста кристаллов вытесняется в межсферолитное аморфное пространство. Межсферолитная область характеризуется наличием «проходных» цепей, ответственных в целом за прочность надмолекулярной структуры [11,12]. В результате накопления наночастиц в аморфном пространстве они создают определенные стерические затруднения для процесса кристаллизации и конформационной подвижности проходных цепей. В результате, при 20%масс. содержании **ВЗ** или **КТЛ** (рис.1 и 2) в составе **СЭБ** процесс ступенчатого охлаждения завершается смещением фазового перехода первого рода на 3°C в область низких температур.

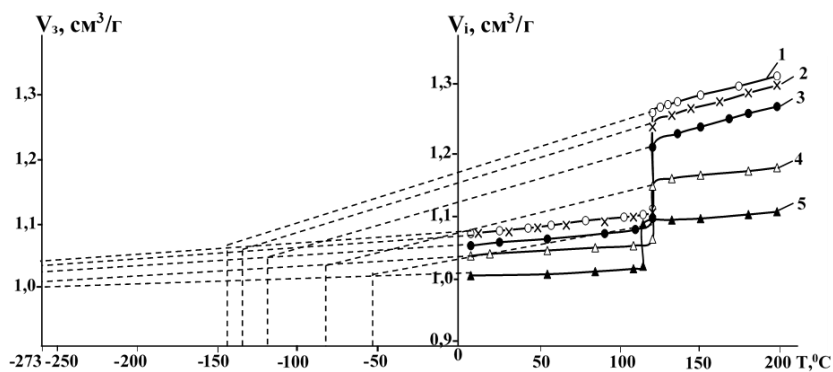


Рис.1. Влияние концентрации **ВЗ** на зависимость удельного объема от температуры нанокompозитов **СЭБ**, %масс.:
о- исходный **СЭБ**; х- 1.0; •- 5.0; Δ- 10; ▲- 20.

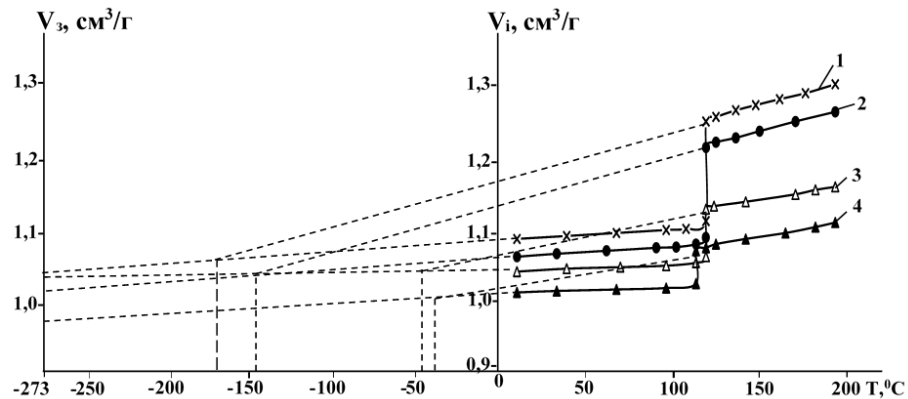


Рис.2. Влияние концентрации КТЛ на зависимость удельного объема от температуры нанокompозитов СЭБ, %масс.: 1(x)- 1.0; 2(•)- 5.0; 3(Δ)- 10; 4(▲)- 20.

Метод дилатометрических исследований позволяет произвести приблизительную оценку температуры стеклования нанокompозитов в области фазового перехода второго рода. Согласно данным на рис.1 температура стеклования исходного СЭБ и нанокompозитов с 1.0; 5.0; 10 и 20%масс. содержанием ВЗ изменяется в следующей последовательности: -149; -139; -122; -88 и -56°С. Аналогичные изменения в температуре стеклования наблюдаются у нанокompозитов СЭБ+КТЛ, у которых с увеличением концентрации наполнителя от 1.0 до 20%масс. наблюдается изменение величины этого показателя в следующей последовательности: -165; -148; -50 и -40°С. Из полученных данных следует, что с увеличением концентрации наночастиц стеклование нанокompозитов наступает при относительно более высокой температуре.

Дилатометрические исследования позволяют оценить не только закономерность изменения удельного объема от температуры, но и проанализировать характер изменения «свободного» удельного объема от концентрации наполнителя и температуры. Экстраполяция нижней ветви дилатометрической кривой к температуре абсолютного нуля позволяет определить занятый объем (V_3). Разность ($V_i - V_3$) позволяет определить свободный удельный объем (V_c) при данной температуре. На рис.3 и 4 представлены дилатометрические кривые зависимости V_c от температуры для нанокompозитов на основе СЭБ+ВЗ и СЭБ+КТЛ. Из сопоставительного анализа этих кривых можно заметить, что с увеличением концентрации наполнителя наблюдается общая тенденция к снижению V_c . Это обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет утверждать о том, что в процессе кристаллизации и роста кристаллических образований наночастицы вытесняются преимущественно в аморфную область, которая в сравнении с кристаллической областью характеризуется относительно большим содержанием свободного удельного объема.

Для получения дополнительной информации относительно механизма процесса кристаллизации нанокompозитов нами была использована модель Авраами применительно к фазовому переходу первого рода, которая после двойного логарифмирования преобразуется в следующее уравнение [8]:

$$\lg(-\ln\phi) = \lg K + n \lg t \quad (1)$$

где ϕ - часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; n – постоянная, находится в пределах от 1-4 и зависит от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов. Уравнение (1) представляет собой прямую линию в координатах $\lg(-\ln\phi)$ от $\lg t$.

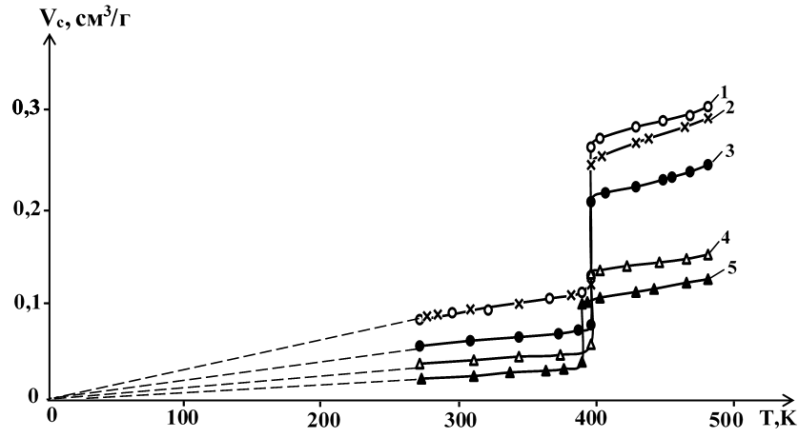


Рис.3. Влияние концентрации **ВЗ** на зависимость свободного удельного объема от температуры нанокompозитов на основе **СЭБ**, %масс.: 1(о)- исходный **СЭБ**; 2(х)- 1.0; 3(•)- 4.0; 4(Δ)- 10; 5(▲)- 20.

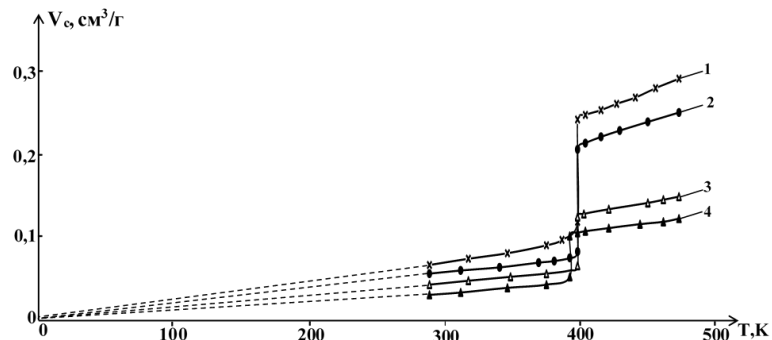


Рис.4. Влияние концентрации **КТЛ** на зависимость свободного удельного объема от температуры нанокompозитов на основе **СЭБ**, %масс.: 1(х)- 1.0; 2(•)- 5.0; 3(Δ)- 10; 4(▲)- 20.

На рис.5 и 6 представлены кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе **СЭБ+ВЗ** и **СЭБ+КТЛ**. Согласно полученным кривым на рис.5 образцы исходного **СЭБ** и нанокompозита **СЭБ+1.0%масс.ВЗ** характеризуются значением n равным 4.0, что соответствует росту сферолитов из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации. По мере увеличения концентрации **ВЗ** в пределах 5.0; 10 и 20%масс. значение n изменяется соответственно в следующей последовательности – 3.0; 2.7 и 2.3. Такое заметное снижение значения n свидетельствует об изменении механизма роста кристаллических образований в зависимости от концентрации наночастиц **ВЗ**. В данном случае с увеличением концентрации **ВЗ** от 5.0%масс и выше механизм роста сферолитов из мгновенно

образующихся зародышей изменяется в механизм роста дискообразных структур из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации.

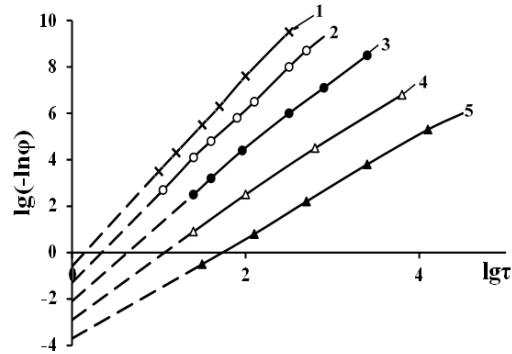


Рис.5. Влияние концентрации **ВЗ** на механизм и кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе **СЭБ**, %масс.: 1(x)-исходный СЭБ; 2(o)- 1.0; 3(•)-5.0; 4(Δ)- 10; 5(▲)-20.

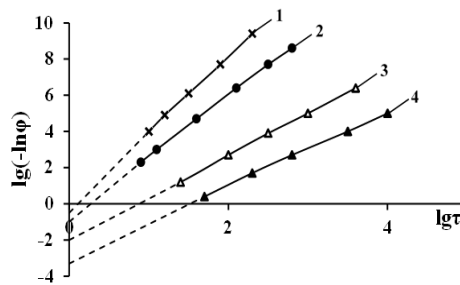


Рис.6. Влияние концентрации **КТЛ** на механизм и кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе **СЭБ**, %масс.: 1(x)- 1.0; 2(•)- 5.0; 3(Δ)- 10; 4(▲)- 20.

На рис.6 представлены кинетические кривые кристаллизации нанокомпозитов **СЭБ+КТЛ** с различным содержанием наполнителя. Как видно из этого рисунка, и в данном случае с увеличением концентрации наночастиц **КТЛ** от 1.0 до 5.0%масс. значение n снижалось от 4.0 до 3.5. Такое значение n , (как и в случае образцов **СЭБ+ВЗ**) соответствует росту сферолитов из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации. При 10 и 20%масс. содержании **КТЛ** в составе **СЭБ** значение n равно 2.3 и 2.0, что соответствует росту дискообразных кристаллических структур из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации. Кинетические закономерности изменения рассматриваемых нанокомпозитов можно представить в виде следующих уравнений:

- Исходный СЭБ - $\lg(-\ln \varphi) = 4.0 \lg t - 0.64$ (1)
- СЭБ+1.0%масс.ВЗ: $\lg(-\ln \varphi) = 3.8 \lg t - 1.3$ (2)
- СЭБ+5.0%масс.ВЗ: $\lg(-\ln \varphi) = 3.0 \lg t - 2.1$ (3)
- СЭБ+10%масс.ВЗ: $\lg(-\ln \varphi) = 2.7 \lg t - 3.1$ (4)
- СЭБ+20%масс.ВЗ: $\lg(-\ln \varphi) = 2.3 \lg t - 3.8$ (5)

$$\text{СЭБ+1.0\%масс.КТЛ: } \lg(-\ln \varphi) = 4.0 \lg \tau - 0.4 \quad (6)$$

$$\text{СЭБ+5.0\%масс.КТЛ: } \lg(-\ln \varphi) = 3.5 \lg \tau - 1.1 \quad (7)$$

$$\text{СЭБ+1.0\%масс.КТЛ: } \lg(-\ln \varphi) = 2.3 \lg \tau - 2.2 \quad (8)$$

$$\text{СЭБ+1.0\%масс.КТЛ: } \lg(-\ln \varphi) = 2.0 \lg \tau - 3.4 \quad (9)$$

Согласно полученным уравнениям, задавая время кристаллизации (τ) можно во всех рассматриваемых нанокompозитах определить часть полимера, претерпевшую превращение в кристаллическую фазу.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к выводу о том, что введение наночастиц природных минералов **КТЛ** и **ВЗ** в состав **СЭБ** способствует существенному изменению закономерности изменения дилатометрических кривых. Установлено, что при концентрации минералов 5.0%масс. и выше имеет место смена механизма кристаллизации, согласно которому у исходного **СЭБ** и нанокompозитов **СЭБ+1.0%масс.ВЗ** и **СЭБ+1.0%масс.КТЛ** рост сферолитных образований происходит из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации. При концентрации минералов 10 и 20%масс. из спорадических центров зародышеобразования происходит рост дискообразных образований происходит.

ВЫВОДЫ

1. Введение наночастиц природных минералов **КТЛ** и **ВЗ** в состав **СЭБ** оказывает существенное влияние на закономерность изменения дилатометрических кривых.
2. Установлено, что при концентрации минералов 5.0%масс. и выше имеет место смена механизма кристаллизации, согласно которому у исходного **СЭБ** и нанокompозитов **СЭБ+1.0%масс.ВЗ** и **СЭБ+1.0%масс.КТЛ** рост сферолитных образований происходит из спорадических зародышей при непрерывном образовании центров кристаллизации. При концентрации минералов 10 и 20%масс. из спорадических центров зародышеобразования происходит рост дискообразных образований .

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 2009, 240 с.
2. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, 2016, №1-2, с.49-57.
3. Д.Нвабумбы, Т. Кю. Композиты на основе полиолефинов. СПб: ИЛ.«Научные основы и технологии» 2014, 744с.
4. Петухова М.Д., Езерницкая М.П., Пиминова К.С., Кравченко Т.П. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов. //Пластические массы, 2018, №3-4, с.3-9.
5. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, с.32-41.

6. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. //Материаловедение, 2019, №7, с.19-22.
7. Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Мамедли У.М. Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе термозолы бытовых отходов и полиэтилена высокой плотности.// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019, №10, с.14-20.
8. Кахраманов Н.Т., Мустафаева Ф.А., Арзуманова Н.Б., Гулиев А.Д. Кинетические закономерности кристаллизации композиционных материалов на основе смеси полиэтилена низкой и высокой плотности. //«Материаловедение», 2019, №5, с.43-48.
9. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М., Исмаилзаде А.Д., Осипчик В.С. Свойства нанокомпозитов на основе везувиана и сополимеров этилена с гексенном.// Пластические массы, 2019, №5-6, с.36-39.
10. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах.//Пластические массы, 2014, №5-6, с.7-13.
11. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. //Материаловедение, 2019, №1, с.3-5.
12. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Кропотин О.В. Развитие методов формирования эффективных структурно-фазовых состояний полимерных композитов на основе ПТФЭ. //Пластические массы, 2017, №3-4, с.12-14.

ETİLEN-BUTİLEN BİRGƏPOLİMERİ VƏ MİNERAL DOLDURUCULAR ƏSASINDA OLAN NANOKOMPOZİTLƏRİN KRİSTALLAŞMA QANUNAUYGUNLUQLARI

¹N.T. Qəhrəmanov, ¹İ.V. Bayramova, ²Y.N. Qəhrəmanlı, ¹X.V. Allahverdiyeva,

¹Ü.V. Namazlı, ²R.Ş. Hacıyeva, ¹S.R. Abdalova

¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutu

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

najaf1946@rambler.ru

Etilen-butilen birgəpolimerləri əsasında olan nanokompozitlər üçün vezuvian və klinoptilolit təbii minerallarının miqdarının xüsusi həcmi temperaturdan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluqlarına təsiri tədqiqatlarının nəticələri verilmişdir. Mineralların miqdarı 1.0 – 20 kütlə % intervalında dəyişdirilmişdir. Mineralların növündən və miqdarından asılı olaraq birinci və ikinci növ faza keçidləri müəyyən olunmuşdur. Avraami koordinatlarında kristallaşma prosesinin mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuşdur. Kristallik fazaya keçməmiş polimer hissəsinin qiymətləndirilməsi üçün tənlik verilmişdir.

Açar sözlər: *kristallaşma, dilatometriya, xüsusi həcm, faza keçidi, vezuvian, polimer matris.*

REGULARITIES OF CRYSTALLIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON THE COPOLYMER OF ETHYLENE WITH BUTYLENE AND NATURAL MINERAL FILLERS

¹N.T. Kakhramanov, ¹I.V. Bayramova, ²Y.N. Kakhramanly, ¹Kh.V. Allakhverdiyeva,
¹U.V. Namazly, ²R.Sh.Hajiyeva, ¹S.R. Abdalova
¹ Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences
² Azerbaijan State Oil and Industry University
najaf1946@rambler.ru

The results of the study of the influence of the concentration of natural minerals - vesuvian and clinoptilolite on the regularity of change in specific volume from temperature for nanocomposites based on ethylene butylene copolymer are presented. The concentration of minerals varied in the range of 1.0 – 20 wt. %. Phase transitions of the first and second kind are established depending on the type and concentration of minerals. The Avraami coordinates investigated the mechanism and kinetic regularities of the crystallization process. Equations are given for estimating a portion of a polymer that has not undergone conversion to a crystalline phase.

Keywords: *crystallization, dilatometry, specific volume, phase transition, vesuvian, polymer matrix.*

UOT:622.692

NEFT VƏ QAZ BORU KƏMƏRLƏRİNİN KORROZİYADAN QORUNMASI ÜÇÜN BİTUM-POLİMER ƏSASLI ÖRTÜK MATERIALLARININ İŞLƏNMƏSİ

K.B. İravanlı, İ.Ə. Həbibov
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
h.ibo@mail.ru

Elastomer-eliqomer qarışıqlı polimer əlavələr və bitum matrisa əsasında yeni kompozisiya materialları işlənilib hazırlanmışdır. Sınaq üçün müxtəlif variasiyalarda əlavənin matrisaya tərkibinin və nisbətlərinin beş nümunəsi hazırlanmışdır. Onların fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmiş və alınan nəticələrin analizi əsasında optimal nümunələr seçilmişdir. Müxtəlif aqressiv mühitlərdə kompozisiyaların xassələri sınaqdan keçirilmişdir. Kompozisiya tərkibi ilə adgeziya dərəcəsi, möhkəmlik və penetrasiya göstəriciləri arasında korrelyasiya nisbətləri aşkar olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, 85/15% (matrisa/əlavə) nisbətlə K5 nümunəsi antikorroziya örtüyü kimi uzunmüddətli istifadəsi üçün yaxşı nəticələr göstərmişdir və onun mədədən və dəniz sularının şəraitində geniş istifadəsi tövsiyyə olunmuşdur.

Açar sözlər: Boru kəməri, örtük materialı, korroziya, neft, qaz, bitum, epoksid qətranı, adgeziya, su keçirməməzlik.

GİRİŞ

Məlumdur ki, [1,2] magistral qaz kəmərlərində baş verən imtinaların 70%-nə qədəri korroziya prosesləri ilə bağlıdır. Bu kəmərlərin torpaq altında qalan, şoranlıq, bataqlıq və su gölməçələri olan sahələrdən keçən hissələrində korroziya proseslərinin intensivliyi digər xətti hissələri ilə müqaisədə üstünlük təşkil edirlər [3].

Hal-hazırda praktikada neft və qaz boru kəmərlərinin korroziyadan qorunması məqsədi ilə aktiv və passiv qorunma metodlarından istifadə olunur ki, onların sırasında izolyasiya materiallarının tətbiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Əksər hallarda istifadə olunan izolyasiya materiallarının xidmət müddəti boru kəmərlərinin istismar müddəti ilə ust-ustə düşmədiyindən onların funksional təyinatı zəyifləyir, təmir-bərpa işlərinin intensivliyi artır.

Hal-hazırda Azərbaycanın magistral qaz kəmərlərinin ümumi uzunluğu 3390 km-dən çoxdur [4]. Bunların 836 km-nin diametri 1220 mm, 802 km-nin diametri 1020 mm, qalanının diametrləri 720 və aşağıdır. Bundan əlavə Respublikanın şəhər qaz təchizat sistemində uzunluğu 36000 km-dən yuxarı olan qaz kəmərləri sistemi mövcuddur və onların vasitəsi ilə Bakı şəhərinin 12 rayonunda və 57 regionda əhali, məişət komunal və sənaye müəssisələri qazla təmin olunurlar.

Məlumdur [5,6] ki, qaz kəmərlərinin xətt hissəsi əsasən yerüstü çəkilsədə, burada illik orta təmir-bərpa işlərinin intensivliyi hər 100 km 0,10-0,15 dəfə təşkil edir. Son 20 ildə SOCAR tərəfindən bu istiqamətdə əsaslı işlər görülsədə, istismar müddətini bitirmiş qaz kəmərlərinin həcmi nəzərə çarpacaq səviyyədədir.

Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ölkənin qaz boru kəmərlərinin, eləcə də avadanlıq və qurğuların 55-60%-i yüksək konsentrasiyalı, üçdə biri orta konsentrasiyalı və qalanları isə zəif aqressiv mühitlə əlaqəli şəraitdə istismar olunurlar. Əgər sonuncunun korroziyadan qorunmasında sadə metodlara istinad kifayət edirsə də, yüksək və orta aqressivliyi ilə səciyyələnən mühitlərdə istismar olunan boru

kəmərlərində korroziyadan mühafizə özünün ciddi həlli tələb edir. Digər tərəfdən tətbiq olunan örtük kompozisiyasının maya dəyərinin aşağı və istifadə texnologiyasının sadə (çöl şəraitində aparılma imkanı) olması önəmlidir.

Qeyd edilənlər nəzərə alınmaqla, tədqiqat işində aşağıdakı məqsəd müəyyən edilmişdir.

Magistral neft və qaz boru kəmərlərinin xarici səthlərinin korroziyadan qorunması üçün bitum-polimer əsaslı örtük kompozisiyasının işlənməsi.

Tədqiqat işinin ilkin mərhələsində magistral qaz kəmərlərinin korroziyadan qorunmasında istifadə oluna biləcək kompozisiya materiallarının resepturunun işlənməsi məsələsi öz həllini tapmışdır. Sonrakı mərhələlərdə onların mədən şəraitində istifadə olunması ilə bağlı sınaqların nəticələrinin müzakirəsi əks olunmuşdur.

Kompozisiya materialına qoyulan əsas tələblər sırasında yüksək zərbəyə və nəmliyə (su keçirməməzlik) davamlılıq, eləcə də metal səthinə yaxşı yapışqanlıq (adgeziya) xüsusiyyətləridirlər.

Kompozisiya materialının matrisası qismində bitum və geniş çeşidli əlavələr (bərkidicilər, doldurucular, həlledicilər və s.) daxil edilmişdir. Onun tərkibinin seçimində əsasən yerli məhsullara istinad edilmişdir. Digər tərəfdən bitum matrisasının qəbulu istismar şəraiti üçün olduqca vacib olan amillər (tətbiq texnologiyasının sadəliyi, sulu və aqressiv mühitlərə qarşı davamlılığı, elektrokimyəvi neytrallığı və aşağı maya dəyəri) kimi bir sıra üstün texniki tələblərə cavab verməsi ilə arqumentlənir.

Bitumlu izolyasiya örtükləri zəif adgeziya qabiliyyəti, eləcə də yuxarı temperaturlarda yumşalma və onun aşağı qiymətlərində kövrəkliyi ilə səciyyələnilir. Bitumlu qoruyucu örtüklərdə oksigen, kükürd və ya azot atomlarının (hidroksil, karbonil, karboksil, nitro, amin qrupları və s.) istifadəsi oksidləşən bitum və metal səthə adsorbsiya ilə uyğunluğu yaxşılaşdırır.

EXPERİMENTAL HİSSƏ

İlkin mərhələdə kompozisiyanın matrisası qismində BNB 70/30 markalı izolyasiya bitumu qəbul edilmişdir. Onun kövrəklik (istidən genişlənmə və soyuqda yığılma) xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə kompozisiyanın tərkibinə elastomer-oligoqomer qarışıqları: butil kauçuku (BK); butadien-nitril kauçuku (BNK); fenol-formaldehid oligomeri (FFO); karbamid fenol-formaldehid oligomeri (KFFO); melamin- fenol-formaldehid oligomeri (MFFO); epoksid oligomeri (ED-20), eləcə də Al şlamı; texniki karbon (TK); polietilen poliamid (PEPA) və heksametilendiamin (urotropin) əlavə edilmişdir. Təcrübə-sınaq işlərində istifadə olunan kompozisiya materiallarının tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Sınaq kompozisiyalarının tərkibi

№	Komponentlər, Qr	Kompozisiyanın tərkibi, (k.h.)				
		K-1	K-2	K-3	K-4	K-5
1.	Bitum (BNB70/30)	54	54	54	54	35.0
2.	BK	10	10	-	10	-
3.	BNK	-	-	10	-	-
4.	FFO	10	-	-	-	-
5.	KFFO	-	10	-	-	1
6.	MFFO	-	-	10	-	-

cədvəl 1-in ardı

7.	ED-20	-	-	-	10	85
8.	TK	-	6	6	-	-
9.	Al şlam	6	-	-	-	-
10.	Talk (Persitalc ISW)	-	-	-	6	32
11.	Urotropin	10	10	10	-	-
12.	PEPA	-	-	-	10	23,2
13.	Benzin, ml	20	20	-	20	-
14.	Aseton, ml	3	3	3	-	-
15.	Benzol, ml	-	-	20	-	-
16.	Ksilol, ml	-	-	-	-	7.7
17.	Disperqator(MPA-60X)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Ümumilikdə sınaqlar üçün beş müxtəlif tərkibli kompozisiya qəbul edilmişdir. Onların alınması otaq temperaturu şəraitində aparılmışdır. Kompozisiya matrisası 100 k.h əsasən hazırlanmışdır. Texnoloji baxımdan bu aşağıdakı kimi reallaşmışdır. İlk mərhələdə bitum özaxıcılıq halına düşənə qədər (85 °C-yə) kiçik sürətlə qarışdırılmaqla qızdırılır. Sonradan onun tərkibinə ardıcıl olaraq elastamer, oliqamer və digər komponentlər əlavə edilir və qarışdırılır.

Bütün kompozisiyaların hazırlanmasında eymi ardıcılıq gözlənilmişdir. Sınaq nümunələrinin hazırlanması ADNSU-nun “Yüksək molekullu birləşmələr” kafedrası və “NB” MMC-nin laboratoriyasında aparılmışdır.

Kompozisiya materiallarında yumşalma temperaturu (T_y) ГОСТ 11506-75, kövrəkliyi (T_k) ГОСТ 11507-78, adgeziya möhkəmliyi (A_m) ГОСТ 27890-88, penetrasiya göstəricisi (P_i) ГОСТ 11501-78 və su keçirməməzliyi (S_k) ГОСТ 33352-2015 tələblərinə uyğun yerinə yetirilmişdir.

Sınaq işləri laboratoriya şəraitində $T = 20$ °C-də, hər bir pozisiya üçün beş dəfə olmaqla aparılmışdır.

Penetrasiya sınaqları $T = 25$ °C temperaturda, hər bir ölçmə üçün t-5 saniyə müddətində yükləmə 100 qr olmaqla aparılmışdır.

Su keçirməməzliklə bağlı aparılan tədqiqatlarda sınaq nümunələrin çəkisinin mühitin təsirinə qalnamışdan əvvəlki və sonrakı dəyişmələri kimi müəyyən edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Kompozisiyanın tərkibindəki komponentlərin bir-birinə olan nisbətinin optimal vəziyyətinin təyini ilə bağlı təcrübə sınaq işlərinin nəticələri cədvəl 2 və 3-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Bitum əsasında kompozisiyaların fiziki – mexaniki xassələri

Kompozisiyanın işarəsi	Suya keçirməməzlik, %	Adgeziya, MPa	Penetrasiya 25°C, 0.1mm	Yumşalma temperaturu, °C
K-1	0,6-5,24	12,3-14,1	28-30	75
K-2	0,4-4,32	16,4-18,6	26-27	75
K-3	0,32-3,51	20,1-22,8	24-25	75
K-4	0,18-0,22	22,4-25,3	21-23	80
K-5	0,01	33,5-38,2	18-20	80

Hər iki cədvəlin təhlilindən görüldüyü kimi kompozisiyalarda fiziki-mexaniki xassələr dəyişkən xarakterlidir və örtük materialına qoyulan tələblər K-5 kompozisiyasında öz üstünlükləri ilə seçilir. Beləki, bu kompozisiyadan istifadə edilən nümunələrdə adgeziya möhkəmliyi digər nümunələrdəki qiymətlərlə müqayisədə ən böyük, su keçirməməzliyi isə ən kiçik olmuşdurlar.

Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, boru kəmərlərinin korroziyadan mühafizəsi üçün K-4 kompozisiyası əsasında alınmış örtük materialından da istifadə mümkündür.

Cədvəl 3-də kompozisiyaların geniş çeşidli mühitlərdə dayanıqlığı xarakterizə edən su keçirməməzlik dərəcəsi əks olunmuşdur. Burada sınaq mühiti qismində neft, dəniz və mədən suları, eləcə də distillə edilmiş su qəbul edilmişdir. Seçim onunla əsaslandırılır ki, maqistal qaz kəmərləri əsasən bu kateqoriyalı ərazilərdən keçir.

Alınmış nəticələrin təhlilindən görüldüyü kimi örtük materialına qarşı ən yüksək aqressivlik nümayiş etdirən mədən və dəniz sularıdır. Məlumdur ki, Xəzər dənizində duzluğun orta səviyyəsi 12,85 %-dir, eləcə də onun tərkibində karbonat və sulfatların miqdarı dünya okeanı ilə müqayisədə çox təşkil edir. Mədən sularının tərkibində isə əlavə olaraq neft və neft qarışıqlarının olması onu kimyəvi baxımdan daha çox aqressivləşdirir və sınaq nümunələrdə diffuziya proseslərini sürətləndirir.

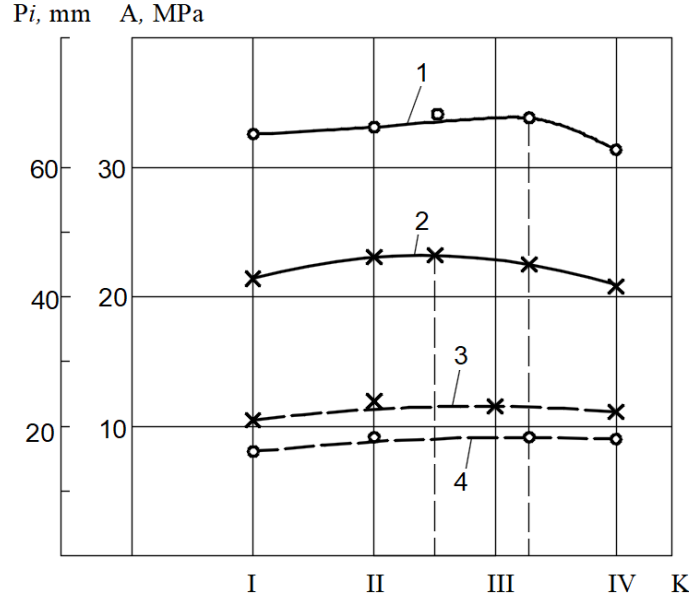
Cədvəl 3

Sınaq nümunələrində su keçirməməzliyin mühit dəyişmələrindən asılılığı

№	Sınaq mühiti	Material qrupu	Sınaq müddəti, ay.					
			3	6	9	12	15	18
1	Distillə edilmiş su	K-1	-	-	0,60	0,63	0,66	0,71
		K-2	-	-	0,40	0,45	0,51	0,62
		K-3	-	-	0,32	0,34	0,38	0,41
		K-4	-	-	-	0,22	0,27	0,31
		K-5	-	-	-	-	0,01	0,01
	Neft	K-1	-	0,90	0,95	0,98	1,02	1,05
		K-2	-	0,70	0,72	0,76	0,77	0,80
		K-3	-	-	0,48	0,52	0,59	0,65
		K-4	-	-	-	0,12	0,14	0,19
		K-5	-	-	-	-	0,01	0,01
2	Dəniz suyu	K-1	-	1,93	2,11	2,18	2,23	2,30
		K-2	-	1,87	1,95	2,01	2,12	2,11
		K-3	-	1,55	1,65	1,73	1,78	2,05
		K-4	-	-	-	0,10	0,12	0,15
		K-5	-	-	-	-	0,01	0,01
4	Mədən suyu	K-1	-	3,10	3,89	4,32	4,88	5,24
		K-2	-	2,77	2,97	3,33	4,04	4,32
		K-3	-	2,52	2,83	2,91	3,18	3,51
		K-4	-	-	-	0,11	0,14	0,18
		K-5	-	-	-	-	0,01	0,01

Eyni zamanda, müəyyən olunmuşdur ki, K-5 kompozisiyası sınaqlar müddətində (18 ay) faktiki olaraq öz çəkisini dəyişməmişdir. Ən zəif mühafizə qabiliyyəti K-1 kompozisiyasında müşahidə olunmuşdur. Kompazisiyanın eyni zamanda ekoloji problemlər yarada biləcəyini nəzərə alaraq, tədqiqat işlərinin sonrakı mərhələlərində

yalnız K-4 və K-5 tərkibli kompozisiyalardan istifadə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kompozisiyaların xüsusiyyətinin tərkibində matrisanın kütlə hissəsinə əsasən bərkidicilərə olan nisbəti onların aparıcı xassələrinə ciddi təsir edir.



Şəkil 1. Kompzisiyanın tərkibində matrisa və bərkidicinin nisbətinin adgeziya möhkəmliyi və penetrasiya göstəricisinə təsiri: 1,2- uyğun olaraq K-5 və K-4 kompozisiya materiallarında adgeziya; 3,4 - uyğun olaraq K-4 və K-5 kompozisiya materiallarında penetrasiya göstəricisinin dəyişməsinə

Şəkil 1-də K-4 və K-5 kompozisiyaların tərkibində matrisa və bərkidicinin nisbəti göstərilmişdir. Burada I, II, III və IV uyğun olarsa bitum və oliqomerin nisbəti olub 60/40, 70/30, 80/20 və 90/10 təşkil edir.

Şəkil 1-nin təhlilindən aydın olur ki, bərkidicinin həcmnin kompozisiyanın tərkibində dəyişməsi (artması) ilkin mərhələdə onların adgeziya möhkəmliyinin və penetrasiya göstəricisinin yüksəlməsinə səbəb olur. Sonrakı mərhələlərdə bu faktorların aşağı düşməsi müşahidə olunur. K-4 və K-5 kompozisiyalarında adgeziya möhkəmliyinin və penetrasiya göstəricilərinin maksimal qiymətləri oliqamer və matrisa arasındakı nisbətlərin uyğun olaraq 65/35 və 85/15 təsadüf edir.

Bu səbəbdən kompozisiya materiallarının mədən sınaqlarına məhz bu nisbətdə təkilblər qəbul olunmuşdur. Tədqiqat işlərinin nəticələri N.Nərimanov adına, eləcə də Qum adası NQÇİ-də tətbiq olunmuşdurlar. Sınaq müddəti ərzində (18 ay) təklif olunan örtük materialları ilə mühafisə olunan boru kəmərlərinin vizual müşahidəsi nəticəsində heç bir dəyişikliyin (dağılma, qabarma və yığışma halları) baş vermədiyini müəyyən olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR

1. Laboratoriya və mədən sınaqlarının nəticələrinə əsaslanaraq qeyd etmək olar ki, təklif olunan örtük materiallarının tətbiqi ilə mühafisə olunan boru kəmərlərinin vizual müşahidəsi zamanı heç bir dəyişikliklər (dağılma, qabarma və yığışma halları) baş verməmişdir;

2. Modifikasiya olunmuş və aminli birləşmələrdən istifadə etməklə təklif olunan bitum-polimer əsaslı kompozisiya materialı metal boru kəmərlərinin korroziyadan qorunmasında istifadəsi məqsədəuyğundur;
3. K-5 kompozisiyasının tərkibində matrisə və bərkidici nisbətinin 85:15 % qəbulu tövsiyə olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Габибов И.А., Ираванлы К.Б. Разработка покрытия для защиты наружных поверхностей газопроводов от почвенной коррозии/ Материалы XIII МНПК «Научное обозрение физико-математических и технических наук в XXI веке», 2015, М., с.8-11.
2. Габибов И.А., Наджафкулиева К.С., Ираванлы К.Б. Оценка состояния магистрального газопровода // Особенности развития российского общества: наука, производство, культура: Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, преподавателей, посвященной 60-летию Армавирского механико-технологического института Армавир: РИО АГПУ, 2019. Ч.1. с.126-132.
3. Габибов И.А., Джамалов А.Т., Алиев Э.Г. Оценка риска выхода из строя газопроводов на подводных переходах/ Инновационные технологии в науке и образовании: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». Ч.1. 2017, с.27-32.
4. İsmayılov Ə.M., Səfərov N.V. Qaz xidməti işçisinin sorğu kitabı. Bakı: ARDNŞ-nin Mərkəzləşdirilmiş mətbəəsi, 2013, 344s.
5. Seyfullayev Q.H. Azərbaycanca fəaliyyət göstərən magistral və şəbəkə qaz kəmərlərinin istismar xüsusiyyətləri / Azərbaycan Neft Təsərrüfatı, №4, 2018, s.22-26.
6. Mirələmov H.F. İsmayılov Q.Q., 2009. Neftin və qazın boru kəmərləri ilə nəqli. - Bakı: NQETLİ, s. 50-65.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОТРУБОПРОВОДОВ

К.Б.Ираванлы, И.А.Габибов

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
h.ibo@mail.ru*

Разработаны новые композиционные материалы на основе битумной матрицы и полимерных добавок эластомер-олигомерных смесей. Для испытаний приготовлены пять образцов с вариацией состава и соотношений добавок к матрице. Изучены их физико-механические характеристики, на основе анализа полученных результатов выбраны оптимальные образцы. Проведены испытания свойств различных композиций в разных агрессивных средах. Выявлены корреляционные зависимости между составом композиций и степенью адгезии, твердостью и показателями пенетрации. Установлено, что образец К5 с соотношением матрица/добавка, равном 85/15(%) показал наилучшие результаты по возможности длительного использования в качестве антикоррозионного покрытия и может быть рекомендован для широкого использования в условиях промысловых и морских вод.

Ключевые слова: Трубопровод, покрытия, коррозия, нефть, газ, битум, эпоксидная смола, адгезия, гидроизоляция.

DEVELOPMENT OF POLYMER COATINGS FOR ANTI-CORROSION PROTECTION OF OIL AND GAS PIPELINES

K.B.Iravanli, I.A. Habibov
Azerbaijan State Oil and Industry University
h.ibo@mail.ru

New composition materials based on bituminous matrix and polymer additives of elastomer-oligomer mixture have been developed.

Five samples with composition variations and matrix/additive ratio have been prepared for testing. Their physical-mechanical characteristics have been studied, optimal samples have been chosen on the basis of the analysis of the obtained results. Testings of the properties of various compositions in different aggressive environments have been carried out. Correlation dependences between composition content and adhesion degree, strength and penetration data have been revealed. It has been determined that sample K 5 with ratio of matrix/additive equal to 85 /15 (%) showed the best results on the possible long term use as anti-corrosion coating and it can be recommended for wide application in sea and field waters conditions.

Keywords: Pipeline, coatings, corrosion, oil, gas, bitumen, epoxy resin, adhesion, waterproofing.

УДК:665.644.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

И.А Халафова, Н.В. Аббасова

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и
Промышленности*

narminaabbasova1@gmail.com

Исследованы показатели эффективности, выхода и физико-химических свойств целевых продуктов процесса каталитического крекинга при воздействии магнитного поля как на катализатор гранулированный ОМНИКАТ-210П, так и на применяемое в процессе сырье. В результате эксперимента было выявлено, что при намагничивании сырья и катализатора процесса каталитического крекинга происходит изменение их строения и структуры, что способствует повышению эффективности процесса, а также увеличению выхода и улучшения качества получаемых светлых нефтепродуктов и газов в значительном порядке.

Ключевые слова: *каталитический крекинг, светлые нефтепродукты, вакуумный газойль, катализатор, мазут, ОМНИКАТ-210П, бензиновая фракция, жирные газы, газы крекинга, магнитное поле, селективность, индуктивность.*

ВВЕДЕНИЕ

Нынешней индустрии нефтепереработки присуще чрезмерное потребление традиционных ресурсов сырья, в результате чего, становится неминуемым дефицит подходящего сырья и непрерывное увеличение спроса на светлые нефтепродукты. Вследствие этого, с целью увеличения выхода необходимых промышленности моторных топлив, находит актуальность решение проблемы процессов переработки тяжелых остатков нефти [1,2].

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности, с значительной долей производства моторных топлив является процесс каталитического крекинга. Наиболее распространенный вариант проведения процесса каталитического крекинга базируется на применении псевдооживленного слоя катализатора. Главная цель процесса заключается в производстве высокооктанового бензинового компонента и ценных углеводородных газов, для применения в качестве сырья в нефтехимическом синтезе [3,5].

Важный аспект для обеспечения промышленности соответствующими топливными ресурсами имеет интенсификация процесса каталитического крекинга. Интенсификация процесса в основном осуществляется путями совершенствования или разработки новых технологий, катализаторов высокой активности и селективности. Тем не менее, перечисленные способы требуют больших вложений и не всегда оправдывают себя в эксплуатируемых установках [4,5].

В последнее время, для интенсификации процесса, наибольшее внимание привлекает применение энергетических и физических воздействий, таких как электрическое, магнитное, электромагнитное, акустическое или вибрационное поле [6]. В данной работе, нами было исследовано воздействие постоянного магнитного поля на выход и свойства получаемых продуктов в процессе каталитического крекинга. Главная цель исследования заключается в интенсификации процесса каталитического крекинга путем предварительной обработки катализатора ОМНИКАТ-210П и сырья магнитным полем, тем самым достигнуть увеличения выхода светлых нефтепродуктов и улучшения качественного состава получаемых газов.

Для реализации заданной цели требовалось решение следующих задач:

- исследование влияния на процесс каталитического крекинга постоянного магнитного поля при:

- a) Предварительной магнитной обработке катализатора;
- b) Предварительной магнитной обработке сырья;
- c) Совместной предварительной обработке и катализатора, и сырья;

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования нами были взяты в качестве сырья - фракция вакуумного газойля 350 – 500⁰С, мазут, являющийся остатком переработки нефти, в то время как, катализатором служил гранулированный ОМНИКАТ-210П. Нами были исследованы качества продуктов полученных в процессе каталитического крекинга как чистого вакуумного газойля, так и смеси ВГ с 10% мазута при воздействии магнитного поля и в обычных условиях. В эксперименте, под влиянием постоянного магнитного поля напряженностью 0,3 Тл, проводилась обработка образцов сырья и катализатора, как в отдельном порядке, так и совместно.

В таблицах 1, 2, 3 даны физико-химические показатели используемых в процессе сырья и катализатора соответственно.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика вакуумного газойля

Наименование показателей	Вакуумный отгон
Плотность при 20 °С, кг/м ³	900
Фракционный состав, % об.	
н.к.	290
10 %	310
20 %	330
30 %	350
40 %	380
50 %	410
60 %	425
70 %	440
80 %	455
90 %	470

продолжение таблицы 1

к.к.	500
перегнано всего, % об.	
до 350 °С	7.0
до 400 °С	45.0
до 450 °С	86.0
до 500 °С	98
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	21.64
Содержание серы, % масс.	0.7
Температура вспышки (в открытом тигле), °С	175
Температура замерзания, °С	(+)18
Кислотность, мг КОН/100 мл сырья	–
Йодное число, г J ₂ /100 мл сырья	–
Коксуемость, % масс.	0.4
Содержание золы, % масс.	отс.
Содержание механических примесей, % масс.	отс.
Содержание воды, % масс.	0.2
Содержание акцизных смол, % масс.	10
Групповой углеводородный состав адсорбционным методом, % масс.	
нафтно-парафиновые	70.7
легкая ароматика	9.3
средняя ароматика	17.1
тяжелая ароматика	18.2
Смолы	3.0

Таблица 2

Качественная характеристика мазута

Показатели	Значения
Плотность при 20°С, кг/м ³	939.4
Фракционный состав, % масс.:	
≤ 350°С	2
350-400°С	5
400-450°С	18
450-500°С	23
≥ 500°С	52
Температура, °С:	
начала кипения	346
Застывания	+ 22
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	17.9
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	5.7

продолжение таблицы 2

Содержание, % масс.	
Серы	0.4
Золы	0.0658
Асфальтенов	2.8
Смол	10.28
Молекулярная масса	475
Содержание металлов, % масс.:	
V	$8 \cdot 10^{-4}$
Ni	$13.2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4.0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$0.54 \cdot 10^{-4}$
Na	$3.2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Качественная характеристика катализатора ОМНИКАТ-210П

Показатели	Значение
Микроструктура после термообработки при 750 °С в течение 5 часов, мкм	150-180
Средний размер частиц, мк	65-70
Средний диаметр пор, мм	0.4-0.45
Насыпная плотность, г/мл	0.61-0.65
Химический состав, % масс:	
Si	15.41
Al	11.7
Ti	1.08
Fe	0.711
V	0.402
S	0.199
Cl	0.196
K	0.154
Mn	0.069
Cr	0.057
Ba	0.026
Sr	0.015
Zr	0.009
Pb	0.009

продолжение таблицы 3

Zn	0.006
Ni	0.04
Co	0.003
Nb	0.002
Bi	0.001
Sn	0.001
Rn	0.001

Опыты были осуществлены при 500 °С и скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, на лабораторной установке, показанной на рис. 1.

Перед пуском установка продувается азотом, предварительно пропускаемым через реактор с медными стружками, помещенный в печь, для удаления кислорода. Реактор 1 установки изготовлен из кварца, объем реакционной зоны составляет 30 см³, а внутренний диаметр 30 мм. Системой автоматического регулирования и автотрансформатором 7 обеспечивалась необходимая температура процесса. Опыты осуществлялись при температуре 460-510 °С. В реакционную зону сырьевую смесь подавали с помощью специального жидкостного насоса.

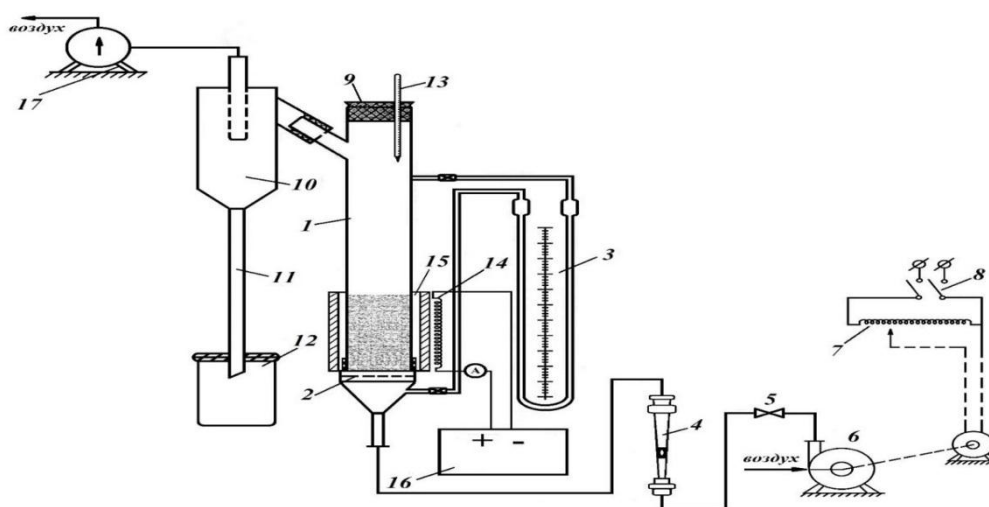


Рис.1. Схема лабораторной установки для изучения действия магнитного поля на процесс каталитического крекинга: 1 – реактор, 2 – металлическая сетка, 3 – дифференциальный манометр, 4 – ротаметр, 5 – регулирующий вентиль, 6 – воздушный вентилятор, 7 – автотрансформатор, 8 – потенциометр, 9 – пробка, 10 – циклон, 11 – стояк, 12 – накопительная емкость, 13 – термометр, 14 – магнитная катушка, 15 – магнит провод (сердечник), 16 – регулируемый источник питания, 17 – газовый счетчик

Объемная скорость подачи сырья составляла 1 ч⁻¹. В кварцевый реактор помещали заранее приготовленный гранулированный катализатор Омникат-210П в объеме 15-20 см³ (средний диаметр гранул составлял 2 мм), предварительно загружая в нижнюю часть кварцевую насадку в объеме 1-2 см³, поверх

катализатора также размещали кварцевую насадку в объеме 2-3 см³. Средний диаметр гранул кварцевого контакта составлял 2 мм.

Далее, реактор с катализатором помещали в цилиндрическую кварцевую печь 2, при этом температура процесса контролировалась термопарами в трех точках: нижнем, среднем и верхнем слоях катализатора. Для измерения температуры применялась хромель-копелевая термопара, которую помещали в термопарный карман реактора. Температуру реактора доводили до режимной постепенно при помощи регулятора температуры 3.

При необходимости работы в магнитном поле, реактор вместе с печкой помещали между полюсами электромагнита 15 напряженностью магнитного поля в 0,25-0,30 Тл, поток магнитной индукции которого регулировался изменением силы постоянного тока от выпрямителя 16.

При достижении заданной температуры в реактор 1 подавали с помощью жидкостного насоса из емкости сырье, предварительно нагретое в испарителе, в парожидкостном состоянии. Автотрансформатором регулируется температура испарителя, а с логометра снимаются показания температуры реакции.

В реакторе осуществляется реакция каталитического крекинга при заданных режимных параметрах: температуры и объемной скорости подачи сырья. Продукты реакции из реакционной зоны поступают в конденсационно-холодильную систему. После конденсации катализат направляется в приемник, а углеводородные газы, пройдя газовый счетчик, сбрасываются в атмосферу, с предварительным отбором пробы газа для анализа.

После завершения опыта реактор продувают воздухом при температуре 600 °С для реализации окислительной регенерации катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 4 и 5 представлены результаты экспериментов процесса каталитического крекинга под влиянием постоянного магнитного поля, как на сырьё, так и на катализатор ОМНИКАТ-210П. Анализируя выходные показатели данные в таблицах, следует вывод, что добавлением к вакуумному газойлю 10% мазута, выход светлых топлив стало возможно увеличить на 7%. Вероятно, что это связано с наличием поликонденсированных (фенантроновые и нафталиновые) ароматических углеводородов в составе прямогонного мазута. Вышеуказанные углеводороды могут быть отнесены к специальным добавкам активаторам, влияющим на формирование нефтяных дисперсных систем, а также на их свойства и фазовые переходы.

Объяснение увеличения выхода продуктов процесса крекинга с добавлением к вакуумному газойлю 10% прямогонного мазута, заключается в большой адсорбционной способности углеводородов входящих в состав мазута, которые со скоростью хемосорбируясь на поверхности катализатора, играют роль инициаторов формирования карбоний-ионов, т.е. являются инициаторами крекинга. Дополнительно, данный эффект иницирования можно объяснить тем, что течения термических реакций усиливаются с утяжелением сырья.

Как видно из данных таблиц 4 и 5, наилучшие показатели выхода светлых нефтепродуктов (бензиновой и дизельной фракций) были получены при обработке МП только катализатора: при крекинге чистого вакуумного газойля выход увеличился на 10,5 %, а при крекинге сырьевой смеси ВГ + мазут – на 17,7

% масс. Выход газов получаемых в процессе крекинга при влиянии МП, уменьшается примерно на 4,7%.

Таблица 4
Влияние МП на процесс каталитического крекинга чистого вакуумного газойля

Показатели	ВГ без МП	Магнитная обработка (0,3 Тл)		
		сырьё (-) катализатор (+)	сырьё (+) катализа тор (-)	сырьё (+) катализатор (+)
Взято:				
Вакуумный газойль	100	100	100	100
Получено, % масс.				
Газ крекинга	14. 8	10.1	10.4	13.8
Жидкие продукты, в т.ч.	80. 0	85.0	83.5	81.0
Фр. н.к.-190 °С	32. 3	40.5	41.7	35
Фр. 190-350 °С	21. 4	23.7	22.3	19.2
Фр. выше 350 °С	26. 3	20.8	24.0	26.8
Кокс	3.2	3.0	3.0	3.2
Потери	2.0	1.9	2.0	2.0
Сумма светлых фракций	53. 7	64.2	64.0	54.2
Конверсия	73. 7	79.2	79.0	71.2

Примечание: (+) – обработано МП; (-) – не обработано МП

Таблица 5
Влияние МП на процесс каталитического крекинга сырьевой смеси

Показатели, % масс.	Сырьё: ВГ + 10 % мазут без МП	Магнитная обработка (0,3 Тл)		
		сырьё (-) катализатор (+)	сырьё (+) катализатор (-)	сырьё (+) катализато р (+)
Получено, %				
Газ крекинга	17.5	4.6	4.5	17.8
Жидкие продукты, в т.ч.	77.2	90.3	89.7	76.9
Фр. н.к.-190 °С	29.3	26.8	26.6	28.6
Фр. 190-350 °С	35.1	55.3	55.1	36.2
Фр. выше 350 °С	12.8	8.2	8.0	12.1
Кокс	3.3	3.0	3.2	3.2

продолжение таблицы 5

Потери	2.0	2.1	2.6	2.1
Итого:	100	100	100	100
Конверсия	87.2	91.8	91.7	88.4
Сумма светлых н/п	64.4	82.1	81.7	64.8

Примечание: (+) – обработано МП; (-) – не обработано МП

Однако, качественный состав продуктов каталитического крекинга при воздействии МП на процесс весьма улучшился. Согласно данным таблицы 6, при сравнении качественных показателей продуктов каталитического крекинга проведенного как под влиянием магнитного поля, так и при обычных условиях, в основном наблюдается уменьшение содержания серы в составе целевых продуктов крекинга, октановое число бензиновой фракции повысилось до 83 пунктов, в составе получаемых газов возросло содержание ценных ППФ и ББФ до 45,0% и 37,6% соответственно.

Таблица 6

Сравнение качества продуктов крекинга вакуумного газойля под действием магнитного поля и в обычных условиях

Показатели продуктов	В магнитном поле	Без магнитной обработки
Бензин		
Плотность при 20 °С, кг/м ³	732.8	744.5
Содержание серы, %масс.	0.9	0.11
Октановое число	83	81
ППФ		
Содержание пропилена	45.0	43.2
Содержание С ₄ %масс.	7.0	6.5
Содержание серы, % масс.	0.018	0.02
ББФ		
Содержание С ₃ , %масс.	4.8	3.6
Содержание С ₄ , %масс.	37.6	29.9
Содержание С ₅ и выше, %масс.	3.2	2.8
Содержание серы, %масс.	0.016	0.02
Сухой газ		
Содержание серы, %об.	0.7	1.0
С ₃ и С ₄ , % масс.	8	10
Содержание СО	0.30	0.32

Дополнительно, на спектрофотометре «SPECORD M40» в области 30000-10000 см⁻¹ были сняты электронные спектры диффузного отражения исходного образца катализатора и образца, обработанного МП.

Спектры обработанного и исходного катализатора имеют между собой значительные отличия. Следовательно, на фоне широкого поглощения отмечается

п.п. при 25500 и 20000 см^{-1} . Отмечаемые п.п. в спектрах обработанного катализатора при 25500 и 20000 см^{-1} могут быть охарактеризованы с поглощением ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической координации.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что в нашем случае в системе, возможно присутствие ионов Fe^{3+} , в некоторых случаях с п.п. совпадающими с полосами Fe^{2+} , либо маскирующимися более интенсивным фоновым поглощением.

Исходя из проведенных спектральных исследований выясняется, что после обработки катализатора магнитным полем в системе стабилизируются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической координации.

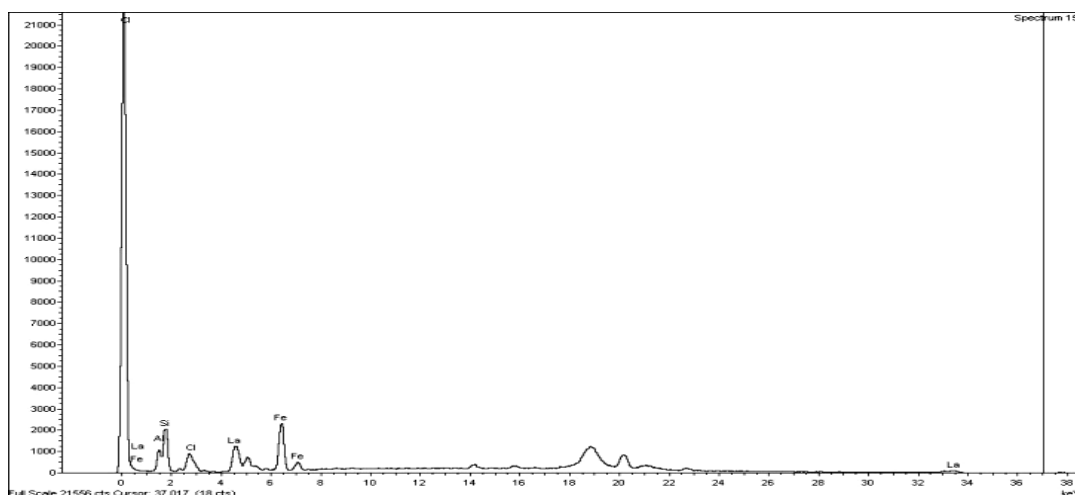


Рис.2. Спектры элементного состава образцов катализатора Омникат-210П, до обработки магнитным полем

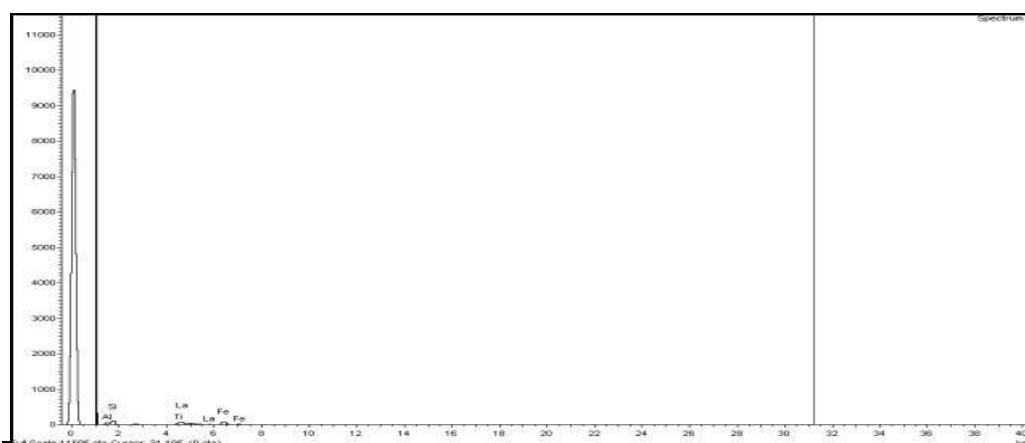


Рис.3. Спектры элементного состава образцов катализатора Омникат-210П после обработки магнитным полем

Было также изучено воздействие МП напряженностью 0,3 Тл на дисперсность и строение нефтяного сырья – вакуумного газойля и его смеси с мазутом методами динамического рассеяния света (ДРС) и УФ-спектроскопии. По приведенным в таблице 7 данным, видно, что в образцах смеси ВГ с мазутом без магнитного воздействия размер определяемых частиц колеблется от 36,9 до 5541,7 нм.

Таблица 7

Размер частиц для исходных (-) и прошедших магнитную обработку (+) образцов мазута и его смесей с ВГ в растворах гексана и толуола

Название	Median, nm	Mode, nm	Geo mean, nm	Geo var., nm ²	Dif. Coef., m ² /s	q, %
Мазут (-) : гексан	639.5	624.7	740.5	1.17	2.12 · 10 ⁻¹²	25
Мазут (-) : толуол	1.3	1.1	1.4	1.05	1.21 · 10 ⁻⁹	30
Мазут (+) : гексан	474.3	472.9	575.4	1.3179	2.89 · 10 ⁻¹²	16
Мазут (+) : толуол	1.3	1.1	1.4	1.05	1.21 · 10 ⁻⁹	55
ВГ + мазут (-) : гексан	37.7	36.9	38.6	1.07	3.59 · 10 ⁻¹¹	30
ВГ + мазут (-) : гексан, через 10 мин.	5541.7	«—»	5540.0	1.00	2.45 · 10 ⁻¹³	110
ВГ + мазут (+) : гексан, через 30 мин.	1.1	1.1	1.2	1.004	1.20 · 10 ⁻⁹	55

Магнитное воздействие на сырье приводит к диспергированию частиц до 1,2 нм и это состояние системы стабильно во времени. УФ исследования показали, что наблюдаемые в спектре полосы характерны для π-π переходов в структуре асфальтенов, а изменения в образцах, подвергнутых магнитному воздействию (сдвиг в длинноволновую сторону), обусловлены дроблением кластеров асфальтеновых структур. Засчет дробления кластеров асфальтенов достигается уменьшение вязкости мазута, благодаря чему происходит его разжижение в вакуумном газойле, что позволяет понизить температуру проведения процесса каталитического крекинга примерно на 50°C, доходя до 450°C.

Таблица 8

Сравнение состава жирного газа полученного в процессе каталитического крекинга под действием магнитного поля и в обычных условиях

№55 установка каталитического крекинга НПЗ имени Г.Алиева		По проведенному исследованию	
Без действия магнитного поля		При влиянии магнитного поля	
Название	Объем %	Название	Объем %
Водород	3.1	Водород	31.2
Кислород	0.4	Кислород	1.5
Азот	0.3	Азот	15.2
Метан	5.7	Метан	1.7
СО	0.6	СО	38.0
СО ₂	1.1	СО ₂	0.3
Н ₂ S	0.6	Н ₂ S	0.2
Этилен	4.7	Этилен	0.9

продолжение таблицы 8

Этан	2.7	Этан	2.0
Пропилен	15.2	Пропилен	2.2
Пропан	5.9	Пропан	1.3
И.бутан	16.2	И.бутан	1.2
И.бутилен	4.6	И.бутилен	1.0
Н.бутан	6.6	Н.бутан	0.5
Т.бутилен	5.7	Тр.бутилен	0.7
С.бутилен	4.7	С.бутилен	0.5
3-метил бутен-1	0.4	3-метил бутен-1	0.0
И.пентан	11.9	И.пентан	1.1
2-метил бутен-1	2.2	2-метил бутен-1	0.1
Н.пентан	5.8	Н.пентан	0.2
2-метил бутен-2	1.6	2-метил бутен-2	0.2
Плотность 20°C	1.521	Плотность 20°C	1.261

В таблице 8 представлено сравнение качественного состава жирного газа полученного в установке каталитического крекинга №55 в НПЗ имени Г.Алиева и в результате проведенного нами процесса каталитического крекинга под влиянием постоянного МП. Исходя из приведенных данных, сразу заметно, уменьшение количества таких компонентов как CO₂, H₂S и увеличение содержания азота при влиянии на процесс постоянным магнитным полем. Для жирного газа уменьшение содержания в его составе кислых компонентов является большим преимуществом, позволяющим снизить вероятность коррозии аппаратов процесса.

В итоге, на основе проведенных исследований, выяснилось, что при влиянии на процесс каталитического крекинга постоянным МП, эффективность процесса, выход и качество целевых продуктов действительно повышается. Наиболее удовлетворительные показатели были получены при предварительной магнитной обработке только катализатора ввиду обеспечения высокого выхода светлых нефтепродуктов (бензиновой и дизельной фракций) и улучшения качественного состава получаемых газовых фракций, тем самым позволяя заметно повысить эффективность процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халафова И.А., Н.Т.Алиева, Т.М. Абул-Фотух Интенсификация процесса каталитического крекинга//Azərbaycan Kimya Jurnalı 2010, №1, с.161-165
2. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: Колос.2007, 334с.
3. Халафова И.А., Юсиф-заде А.А. Влияние магнитного поля на гидродинамику «кипящего слоя» промышленного катализатора каталитического крекинга//Вестник Науки и Образования 2018, № 3(39), с.6-12
4. Летцие У. «Совершенствование каталитического крекинга для выработки чистых топлив» //Нефтегазовые технологии 2005. №6, с.52
5. Халафова И.А., А.Д. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Ф.М.Поладов Использование постоянного магнитного поля для интенсификации процесса каталитического

- крекинга//Нефтепереработка и нефтехимия 2012, №6, с.20-21
6. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Мирззоева Л.М., Ахундов Э.А., Поладов Ф.М. Крекинг вакуумного отгона в смеси с мазутом на микросферическом катализаторе ДА-250// Известия Высших Технических Учебных Заведений Азербайджана 2012, №2, с.31-34

MAQNİT SAHƏSİNİN TƏSİRİ ALTINDA APARILAN KATALİTİK KREKİNG PROSESİNİN NƏTİCƏSİNDƏ ALINAN QAZLARIN TƏRKİBİNİN TƏDQIQI

I.A. Xələfova , N.V. Abbasova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
narminaabbasova1@gmail.com

Aparılan elmi tədqiqat işi katalitik kreking prosesinin katalizatoru qranul formalı OMNİKAT-210P və xammalına maqnit sahəsi ilə təsir etdikdə prosesin effektivlik, alınan məhsulların çıxım və fiziki-kimyəvi xassələrinin göstəricilərinin araşdırılmasına həsr edilmişdir. Eksperimentlərin nəticəsində, katalitik kreking prosesinin katalizator və xammalına maqnit sahəsi ilə təsir etdikdə, onların struktur və quruluşunda dəyişikliyin baş verməsi aşkar edilmişdir, hansı ki, prosesin effektivliyinin, həmçinin, alınan yüngül neft məhsullarının və qazların əhəmiyyətli dərəcədə çıxımının artmasına və keyfiyyət göstərcilərinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

Açar sözlər: *katalitik kreking, yüngül neft məhsulları, vakuum qazoyl, katalizator, mazut, OMNİKAT-210P, benzin fraksiyası, yağlı qazlar, kreking qazları, maqnit sahəsi, selektivlik, induktivlik.*

RESEARCH OF THE COMPOSITION OF GASES PRODUCED IN THE PROCESS OF CATALYTIC CRACKING UNDER THE INFLUENCE MAGNETIC FIELD

I.A. Khalafova , N.V. Abbasova

Azerbaijan State Oil and Industrial University
narminaabbasova1@gmail.com

In the conducted research were studied indicators of process efficiency, yield and physico-chemical properties of catalytic cracking process products under the influence of magnetic field on both catalyst granulated OMNİKAT-210P and raw materials used in process. As a result of experiments, it was found that during magnetization of the feedstock and catalyst of the catalytic cracking process, their structure and configuration change, which helps to increase the efficiency of the process, as well as to increase the yield and improve the quality of light petroleum products and gases in a significant amount.

Keywords: *catalytic cracking, light petroleum products, vacuum gasoil, catalyst, atmospheric residue, OMNİKAT-210P, gasoline fraction, wet gases, cracking gases, magnetic field, selectivity, inductivity.*

UOT:551.311.8

BİNƏQƏDİ ƏRAZISINDƏN GÖTÜRÜLMÜŞ VULKAN PALÇIĞINDA RADIOAKTİVLİYİN TƏYİNİ

N.M.Şahnəzərova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

shahnazarovanarmina@gmail.com

Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçıqı nümunəsinin tərkibindəki təbii və süni radionuklidlərin miqdarı araşdırılmışdır. Nümunə analizləri əsasında nümunənin tərkibində təbii radionuklidlərin ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{228}Ac , ^{40}K , ^{210}Pb həndəsi və daxili effektivliyə görə miqdarı hesablanmış və xüsusi effektiv miqdarı müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticəyə əsasən təbii radionuklidlərə görə effektiv aktivliyi $A_{\text{eff}} < 370 \text{ Bk/kq}$ –dan kiçik olduğundan nümunə tərkibində süni radionuklidlər müəyyən olunmamışdır.

***Açar sözlər:** radionuklid, izotop, həndəsi effektivlik, daxili effektivlik, effektiv aktivlik, minimum detektə oluna bilən aktivlik.*

GİRİŞ

Ətraf mühitdə baş verən əlavə təsirlər və radioaktiv çirklənmə bir çox təbiət hadisələrinə öz təsirini göstərmişdir. Azərbaycanda palçıq vulkanlarının son püskürmə dövrünü, püskürmə məhsulları və eləcə də ətraf ərazilərdə yerləşən bitki örtüyü tədqiq edilərkən məlum olmuşdur ki, bu radioaktivlik palçıq vulkanlarına da yan təsirsiz ötürməyib. Binəqədi ərazisində püskürən palçıq vulkanının radiometrik və spektrometrik tədqiqi əsasında vulkan palçıqı nümunəsində radionuklidlərin miqdarı, xüsusi və effektiv aktivliyi müəyyən edilmişdir [1,2].

Palçıq nümunəsindəki radioaktivliyin miqdarını öyrənmək üçün əsasən yüksək və aşağı radioaktivliyi olan nöqtələrdən palçıq vulkanının püskürmə məhsulları toplanmışdır. Palçıq vulkanının püskürmə dövrünü, fəaliyyətindən asılı olaraq vulkanik məhsulların tərkibində mövcud olan ağır metallar, zəhərli qazlar və radioaktiv elementlər Yer səthinə atılır və bunlar da radioaktiv elementlərin təbiətlə birbaşa təmasına səbəb olur [3].

Palçıq vulkanlarının püskürdüyü ərazinin nəzərdən keçirilməsi palçıq vulkanının əhatə olduğu torpaq örtüyünün təbii və süni radioaktiv elementlərlə çirklənmiş olmasını sübut edir. Bu qrupa izotopları bir-birinə ardıcıl surətdə çevrilə bilən üç radioaktiv elementlər ailəsi aid edilir: birinci ailəyə uran, torium, radium və aktinium sırası daxildir. Bu radioaktiv elementlər içərisində ən əhəmiyyətli uran sırası radioaktiv elementlər (^{238}U , ^{235}U), radium (^{226}Ra), torium (^{232}Th) və radondur (^{222}Rn , ^{220}Rn). İkinci radioaktiv elementlər qrupuna radioaktivlik xassəsinə malik olan “adi” element atomlarının izotopları daxildir. “Adi” element atomlarının izotopları sırasına əsasən kalium (^{40}K), kalsium (^{48}Ca), sirkonium (^{96}Zr), rubidium (^{87}Rb) aid edilir. Bu sırada daha mühüm əhəmiyyət kəsb edən əsasən təbii radioaktivliyi yüksək olan kaliumdur. Üçüncü radioaktiv elementlər qrupuna tritium (^3H), karbon (^{14}C), berillium (^7Be , ^{10}Be) daxildir ki, bu radioaktiv izotoplar da atmosferdə xüsusən də kosmik şüaların təsiri altında əmələ gəlir. Bütün mövcud olan təbii radioaktiv elementlərin əksəriyyəti uzunömürlü izotoplardır. Onların təbiətdə parçalanma müddəti 108 – 1017 il arasında dəyişir. Bu radioaktiv elementlər α -, β - və γ - şüalar buraxırlar. Təbii

radioaktivlik uran, radium, kalium, torium izotoplarının miqdarı ilə müəyyən olunur. Bu izotoplar daha çox təbiətdə səpələnmiş şəkildə mövcud olurlar.[4,5,6].

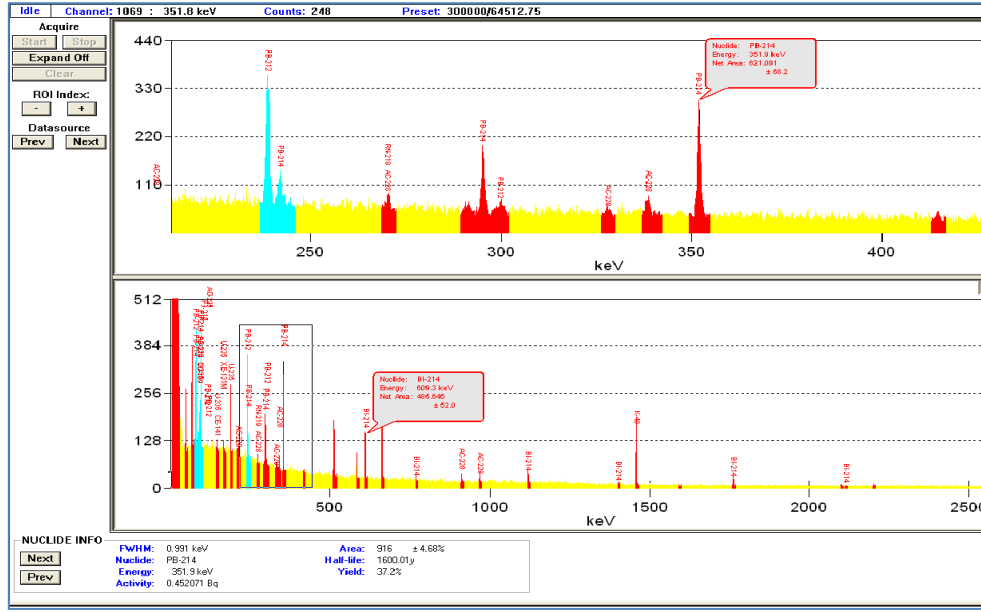
EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Binəqədi ərazisində püskürmüş “Mud” vulkan palçığından analiz üçün nümunə götürülmüşdür [7]. Səthdən və dərinlikdən götürülmüş nümunələrdə radionuklidlərin aktivliklərini müəyyən etmək üçün Canberra (ABŞ) firmasına məxsus yüksək təmizlikli germanium detektorlu HPGe qamma-spektrometrində analiz aparılmışdır. Analizdə istifadə olunan HPGe qamma-spektrometri aşağıdakı hissələrdən ibarətdir: effektivliyi 30% olan germanium detektoru; ilkin gücləndirici; gücləndirici; yüksək gərginlik bloku və DSA 1000 rəqəmsal analizatoru. Cihaz işə başlamazdan əvvəl germanium kristalının soyudulması aparılır və maye azot temperaturuna (77 K) qədər soyudulmasına diqqət edilir. İlk öncə “Genie 2000” paneli açılır və sistemi işə salmaq üçün “Gamma Acquisition & Analysis” operator proqramı qoşulur. GX 3020 tipli germanium detektoru seçilərək analizatora qoşulur və sistem yüklənir. Çox kanallı rəqəmsal analizator olan DSA 1000 vasitəsilə yüksək gərginlik blokundan 3000 V sabit gərginlik germanium kristalına qoşulur. Yardımcı proqram olan QA/QC işə salınır və aparılan analizin keyfiyyətinə nəzarət etmək məqsədilə “Chek Sours 22Na/155Eu” 1 μ Ki aktivliyi olan standart radioaktiv mənbə vasitəsilə qamma-spektrometrin bütün parametrlərinə nəzarət edilir. Əgər yoxladığımız parametrlərdə hər hansı kənarçıxma və ya sürüşmələr aşkar edilərsə “Energy Recalibration” yardımcı proqramı vasitəsilə standart nöqtəvi radioaktiv mənbələr yenidən HPGe spektrometrində kalibrə olunur. Nümunədə təyin etdiyimiz radionuklidlərin xüsusi effektiv aktivliklərini təyin etmək üçün “Simple Information” panelinin köməyiylə nümunə haqqında bütün informasiya sistemə daxil edilir. Bu məlumatlara əsasən (analizi apardığımız nümunənin kütləsi, nümunənin həcmi, İD kodu, nümunənin analizində istifadə olunan qabın həndəsi ölçüləri, kalibrə faylının İD kodu və analizin aparıldığı tarix) daxildir. Analiz etdiyimiz vulkan palçığı nümunəsi detektorun üzərinə yerləşdirilir və “Analyze” panelindən istifadə edərək “Acquisition” əmri vasitəsilə spektrin çəkiləcək vaxtı sistemə daxil edilir $t_{acquistion}=86400$ san. Son olaraq “Start düyməsi sıxılmaqla “Genie 2000 proqramında götürülmüş nümunənin qamma spektrinin çəkilişinə başlanılır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçığı nümunəsinin qamma spektri çəkilmişdir (şəkil 1).

Alınmış qamma spektr emal olunmuş və müşahidə olunan radionuklidlərin xüsusi aktivliyi “Genie 2000” proqramı vasitəsilə tərəfimizdən hesablanmışdır (cədvəl 1).



Şəkil 1. Vulkan palçıqından götürülmüş nümunənin qamma spektri

Cədvəl 1

Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçıqının radionuklid tərkibi

Radionuklidin adı	Radionuklidlərin tapılan miqdarı
Ra-228 (Ac-228)	27.1 ± 1.8
Ra – 226, Bk/kq	27.1 ± 1.2
Th – 234, Bk/kq	38.2±9.4
U-235 Bk/kq	MDA=12.6
Pb-234m (U-238)	MDA=291
K- 40	506 ± 20
A _{eff} , Bk/kq	< 370
Şüalanmaya görə materialın sinfi	I

Qeyd: *MDA-minimum detektə oluna bilən aktivlik

Cədvəl 1-də Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçıqının radionuklid tərkibinin analizinin nəticələri göstərilmişdir. Alınmış nəticəyə əsasən ²²⁸Ra, ²²⁶Ra, ²³⁴Th, ²³⁵U, ⁴⁰K, ²¹⁰Pb izotoplarına əsasən radioaktiv aktivlik və effektiv aktivlik hesablanmışdır. ²²⁶Ra izotopu ²¹⁴Pb izotopunun 351,6 keV-lu fotopikinə əsasən, ²²⁸Ra izotopu isə ²²⁸Ac izotopunun 911 keV-lu fotopikinə əsasən təyin edilmişdir.

Götürülmüş vulkan palçıqı nümunəsində A_{eff} təbii radionuklidlərə görə effektiv aktivliyi A_{eff} < 370 Bk/kq-dan kiçik olduğundan onun tərkibində süni radionuklidlər müəyyən olunmamışdır [8,9].

Təbiət daima təbii və süni radioaktiv maddələrlə çirklənməyə məruz qalmaqdadır. Bu çirklənmənin məhz palçıq vulkanına göstərdiyi təsiri araşdırmaq üçün Binəqədi ərazisindən götürdüyümüz vulkan palçıqı nümunəsində hansı radionuklidlərin olması və miqdarı analiz edilmişdir. Tapılan nəticəyə əsasən deyə bilərik ki, palçıq vulkanında süni radioaktivlik aşkar olunmamış, təbii radioaktivlik və radionuklidlərin miqdarı yol verilə bilən qatılıq həddindən (Y.V.Q.H.) çox deyildir.

NƏTİCƏ

Binəqədi ərazisindən götürülmüş vulkan palçıqı nümunəsinin qamma spektrinə əsasən radionuklidlərin xüsusi aktivliyi hesablanmış və alınan piklərin hansı radionuklidə aid olması müəyyən edilmişdir. Götürülmüş vulkan palçıqı nümunəsinin tərkibində süni radionuklidlər mövcudluğu təyin edilməmişdir. Material şüalanmaya görə I sinif material olub, radiasiya təhlükəsizliyi nöqtəyi nəzərindən tikinti materialı kimi bütün sahələrdə məhdudiyyətsiz istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Kadirov F. A., Mukhtarov A. Sh. Geophysical Fields, Deep Structure, and Dynamics of the Lokbatan Mud Volcano // *İzvestiya, physics of the solid earth*, Vol. 40, No. 4, 2004, pp.327-333.
2. Барановская Н.В. Тенденции накопления некоторых актинидов в живом веществе / Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции, 13-16 сентября 2016 г., г. Томск. Томск : Изд-во ТПУ, 2016, с. 93-98.
3. Baloglanov E.E., Abbasov O.R., Akhundov R.V. Mud Volcanoes of the world: Classifications, activities and environmental hazard (Informational-Analytical Review) // *European Journal of Natural History*, 2018, №5, pp.12-26.
4. Rəhimov V.İ., İsgəndərova T.H. Radiasiya ekologiyası, Bakı, “Çıraq” nəşriyyatı, 2012, s. 448.
5. Cəfərov E.S. Radiobiologiya, Bakı, “Elm” nəşriyyatı, 2014, s.324
6. Michael F.Lannuziata, Radioactivity: Introduction and History, 1st edition, Elsevier Science, 2007, pp.652.
7. Degerlier M. Assessment of natural radioactivity and radiation hazard in volcanic tuff stones used as building and decoration materials in the Cappadocia region, Turkey // *Radioprotection*, v.48, №2, 2013, pp.215-229.
8. Done L., Loan M-R. Minimum Detectable Activity in gamma spectrometry and its use in low level activity measurements // *Applied Radiation and isotopes*, №114, 2016, pp.28-32.
9. Алиев Ч.С., Фейзуллаев А.А., Багири Р.Д., Махмудова Ф.Ф. Результаты измерения объемной активности радона в Азербайджане // *Геофизические процессы и Биосфера*, №3, 2017, с.43-54.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА В РАЙОНЕ БИНАГАДИ

Н.М.Шахназарова

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
shahnazarovanarmina@gmail.com

Количество естественных и искусственных радионуклидов в пробе вулканической грязи, взятой из района Бинагади, было исследовано. Из анализа образцов было установлено, что количество естественных радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{228}Ac , ^{40}K , ^{210}Pb в образце было рассчитано в соответствии с геометрической и внутренней эффективностью, и было определено конкретное эффективное количество. Согласно

полученным результатам, искусственные радионуклиды не были идентифицированы в образце, так как эффективная активность A_{eff} для естественных радионуклидов меньше, чем $A_{eff} < 370$ Бк / кг.

Ключевые слова: радионуклид, изотоп, геометрический эффект, внутренний эффект, эффективная активность, минимально обнаруживаемая активность.

DETERMINATION OF RADIOACTIVITY IN MUD VOLCANO TAKEN FROM BINAGADI AREA

N.M.Shakhnazarova

Azerbaijan State Oil and Industry University

shahnazarovanarmina@gmail.com

The amount of natural and artificial radionuclides in the sample of volcanic mud taken from Binagadi area was investigated. Based on the sample analysis, the amount of natural radionuclides ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{228}Ac , ^{40}K , ^{210}Pb in the sample was calculated according to the geometric and internal efficiency and the specific effective amount was determined. According to the results, artificial radionuclides were not identified in the sample, as the effective activity for natural radionuclides is less than $A_{eff} < 370$ Bq / kg.

Keywords: radionuclide, isotope, geometric effect, internal effect, effective activity, minimum detectable activity.

UOT:665.612.2-027.22

SİNTEKİK NEFT TURŞULARININ ETİLENQLİKOL NAFTİL EFİRİNİN SİNTEZİ VƏ ONUN TƏTBİQ SAHƏSİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

N.N.Babanlı

AMEA Y.H. Məmmədaliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu
babanlinermin@gmail.com

Məqalədə sintetik neft turşularının mürəkkəb efirlərinin yüksək çıxımla alınması sahəsində aparılan işlərin elmi nəticələri verilir. Alınan efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və tərkibi İQ- spektroskopiyasının köməyi ilə öyrənilmişdir. Sintez edilmiş efirin dizel yanacağında antioksidant xassəsi yoxlanılmışdır.

Açar sözlər: sintetik neft turşuları, etilenqlikol, mürəkkəb efir, ion mayesi, dizel yanacağı, antioksidant.

GİRİŞ

Neft kimyası və neft emalı üçün kimyəvi çevrilmələri sürətləndirən effektiv katalizatorların seçilməsi, geniş tətbiq sahələrinə malik kimyəvi maddələrin yerli və ucuz resurslar əsasında sintezi elmin maraqlı sahələrindən olub, hər zaman aktualdır. Neft və neft məhsullarından alınan təbii neft turşuları (TNT) və naften-parafin karbohidrogenlərinin müxtəlif katalitik sistemlər iştirakında oksidləşməsindən alınan sintetik neft turşuları (SNT) sənayenin müxtəlif sahələrində istifadəsi ucuz xammal mənbəyi hesab olunduğundan onların törəmələrinin- mürəkkəb efirlərin alınması da məqsədəuyğundur.

Belə ki, SNT-nin mürəkkəb efirləri həlledici, polimer materiallarına plastifikator, dizel yanacağına istismar xassələrini yaxşılaşdıran antioksidant olub, sintezi əlverişli üsulla tələb olunan lazımlı maddələr sırasına daxildir [1,2]. Müasir dövrdə dizel yanacaqlarının istər kimya sahəsində, istərsə də nəqliyyat yanacağı kimi tətbiqi gündəngünə artmaqdadır və onun neftin tərkibindən ekoloji cəhətdən təmiz üsulla ayrılması hər zaman aktual problem olaraq qalmaqdadır. Bunun üçün oksigen tərkibli müxtəlif sistemlərin sintezi daha əlverişlidir.

Neft turşuları əsasında bir- və çoxatomlu spirtlərin mürəkkəb efirlərinin müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə alınması istiqamətində geniş elmi-tədqiqat işlərinin aparılmasına baxmayaraq onların sintezi və tətbiqi istiqamətində elmi-tədqiqat işləri hələ ki, davam etdirilir [3,4].

Elmi-tədqiqat işləri yerinə yetirilməmişdən əvvəl bəzi ədəbiyyat materiaları toplanmış və aşağıda təqdim olunmuşdur.

Neft turşularının mürəkkəb efirlərinə olan tələbatı nəzərə alaraq tədqiqatçılar sənayeyə çıxış məqsədilə laboratoriya şəraitində manqan dibrombenzoatın iştirakı ilə Azərbaycan neftləri qarışığından ayrılan dizel fraksiyasını oksidləşdirməklə alınan SNT əsasında nano-TiO₂ (PC-500)-nin iştirakı ilə SNT-nin dietilenqlikol (DEQ) diefirini sintez etmişlər. Laboratoriya şəraitində diefirin sintezinin optimal şəraiti tapıldıqdan sonra reqressiv tənlik şəklində prosesin riyazi modeli işlənib hazırlanmış, prosesin göstəricilərinə təsir edən əsas faktorların miqdarı nisbətləri müəyyən edilmiş, məqsədli məhsulun miqdarını tapmağa imkan verən dəyişən giriş kəmiyyətinin qiymətlərini müəyyən etməklə prosesin optimallaşdırılması həll edilmişdir. Nəticədə SNT-nin DEQ diefirinin laboratoriya şəraitində sintezi zamanı katalizatorların miqdarı, komponentlərin

molyar nisbəti, aparılma müddəti və çıxımın kompüter proqramları ilə hesablanması aparılmış və həmin göstəricilərlə adekvat olduğu təsdiqlənmişdir [5].

Təqdim olunmuş iş polimer materiallarına plastifikator və dizel yanacağına antioksidant kimi tətbiq olunan SNT-nin mürəkkəb efirlərinin çeşidlərinin artırılması məqsədi ilə Balaxanı yüngül neftinin 50°C-li dizel fraksiyasının katalitik oksidləşməsindən alınan SNT əsasında 1,4-butandiolun diefirinin sintezinə və tətbiq sahələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. SNT-nin 1,4-butandiol diefirinin alınmasının optimal şəraiti seçilmiş və çıxımın 90% təşkil etdiyi müəyyənəşdirilmişdir. Laboratoriya şəraitində sintez olunmuş diefirin polivinilxloridə qarışma həddi və dizel yanacağına antioksidant xassələri öyrənilmişdir [6].

Plastifikatorlara olan tələbatı nəzərə alaraq tədqiqatçılar heterogen katalizatorların iştirakı ilə dietilenqlikolun SNT və valerian turşuları əsasında qarışıq diefirlərini sintez etmiş, xassələrini və polivinilxloridə qarışma həddini öyrənmişlər [7].

Müəlliflər neft turşuları əsasında sintez edilmiş etilen- və dietilenqlikol efirlərinin heterogen katalizator olan - təbii neft turşusunun (sirkonium (IV), sirkonil (II)) duzlarının katalitik iştirakı ilə alınmasını həyata keçirmişlər [8].

Heterogen tipli nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilolpropanın neft- və α-naftil sirkə turşuları əsasında mürəkkəb efirləri yüksək çıxımla sintez edilmişdir. Efirlərin göstəriciləri analitik və spektral üsullarla öyrənilmişdir. Sintez olunmuş efirlərin polivinilxlorid materialları üçün plastifikator maddəsi kimi tətbiq olunma imkanları müəyyən olunmuşdur [9].

Toplanmış ədəbiyyat materiallarından görünür ki, polimer materiallarına plastifikator və dizel yanacağına antioksidant kimi tətbiq oluna bilən mürəkkəb efirlərin sintezi aktualdır.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Tədqiqatçılar tərəfindən aparılan işlərə istinad edərək [9,11] SNT-nin etilenqlikol α-naftil efirinin sintezi 110°C-də katalizatorun turşuya nəzərən 2.0 kütlə% miqdarında götürülməklə aşağıdakı şəraitdə aparılmışdır:

-suayırıcı, əks soyuducu, qızdırıcı, qarışdırıcı və termometrlə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına 28.0 qram sintetik neft turşusu, 22.6 qram α-naftolun monoetilenqlikol efiri, 0.56 qram N-metilpirralidonhidrosulfat katalizatoru (turşuya görə 2% kütlə) və 100 ml toluol yerləşdirilir. Reaksiya 5-6 saat müddətində 110°C temperaturda aparılmışdır. Bu zaman müddətində 2.0 qrama yaxın reaksiya suyu ayrılmışdır. Xam efir emal olunduqdan sonra həlledici distillə edilir, vakkum altında qovulur və fiziki- kimyəvi göstəriciləri-qaynama temperaturu=170-265°C/5.32·10⁻⁴ MPa, n_D²⁰ =1.4790, ρ₄²⁰ =965.5 kq/m³, turşu ədədi=0.70 mqKOH/q təyin edilir. Efirin çıxımı 80% (nəzəriyyəyə görə) təşkil edir.SNT-nin etilenqlikol α-naftil efirinin İQ-spektri çəkilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 1734 sm⁻¹ tezlikli xətlər mürəkkəb efirin karbonil qrupunun varlığını əks etdirir.

Sintez olunmuş SNT-nin etilenqlikol α-naftil efirindən sınaq nümunəsi hazırlanmış və onun dizel yanacağına antioksidant və antidepressant xassələri yoxlanılmışdır.

Dizel yanacağına termooksidləşmə stabilliyinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə hazırlanmış nümunə 120°C-də 4 saat müddətində JICAPT aparatında sınaqdan keçirilmiş və məlum olmuşdur ki, sintez olunmuş efiri 0,004% qatılıqda 100ml hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə etdikdə çöküntünün miqdarı 2,4 mq-dan 0-a qədər enmişdir. Efirin sıxlığı bu zaman 20°C-də 846,6 kq/m³ təşkil etmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

İşin əsas məqsədi dizel yanacağıının (D/Y) termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran antioksidant çeşidlərinin artırılması və bunun üçün laboratoriya şəraitində [10] SNT əsasında mümkün olan yeni antioksidantın səmərəli katalizatorun iştirakı ilə alınmasından ibarətdir.

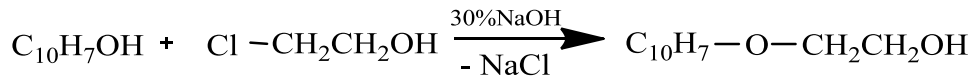
SNT-nin etilenqlikol α -naftil efirinin sintezi üçün istifadə olunan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Xammal	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq 20°C, kq/m ³	Şüasındırma əmsalı, n _D ²⁰	Turşu ədədi, mq KOH/q
SNT	80-155	987.2	1.4670	200
α -naftol	279-283	1224.0	1.6200	38
Etilenqlorhidrin	129-130	1202.0	1.4415	17.2

Naftollar turşu xassəyə malik olub, benzoy turşusu və onun törəmələrinə bənzədiyi üçün α - və β - naftolları da naftokarbol turşuları adlandırmaq olar. Lakin, α - və β -naftollar birbaşa efirləşmə reaksiyalarına daxil ola bilməz. Naftolları spirtlərə aid xüsusiyyətlərə gətirmək üçün yanzəncirli hidrosil tərkibli efirlər sintez etmək lazımdır. Bunu nəzərə alaraq α -naftol, qələvi məhlulu və etilenqlorhidrin əsasında aşağıdakı reaksiya aparılmış və α -naftoksietanol efiri sintez edilmişdir.

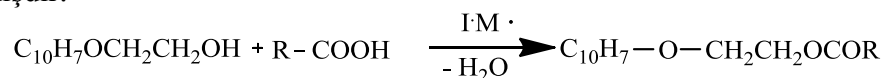


Sintez edilmiş α -naftolun monoetilenqlikol efiri (α -naftoksietanol) bərk kristal maddədir. Onun struktur-qrup tərkibi İQ- spektroskopiyanın köməyi ilə təsdiq edilmişdir.

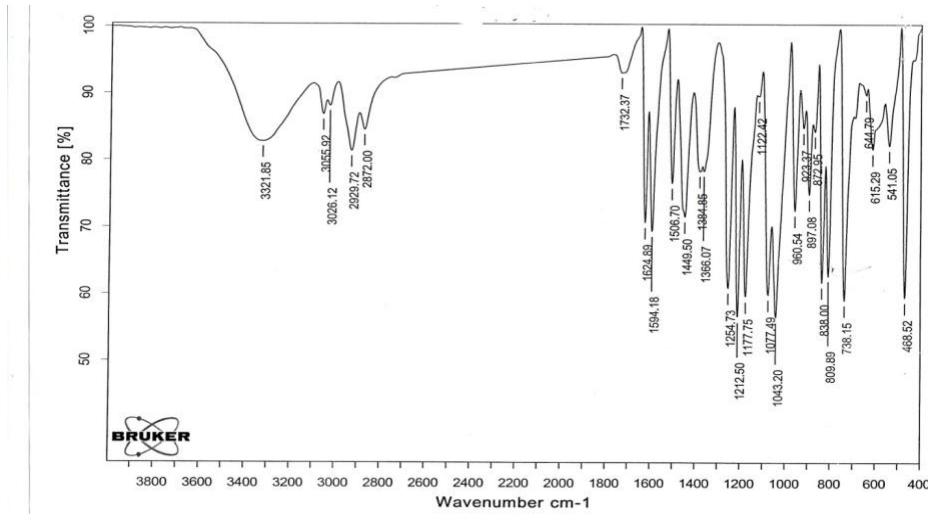
α -naftolun monoetilenqlikol efirinin spektri Almaniyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometrində çəkilmiş və aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuşdur (şəkil 1):

Spektral analiz nəticəsində alınan udulma zolaqları sintez olunmuş efirin tərkibinin doğruluğuna təminat verir.

N-metilpirralidon hidrosulfat (ion mayesi) katalizatorunun iştirakı ilə α - naftolun monoetilenqlikol efiri və SNT əsasında qeyri-simmetrik diefirin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



R – SNT-nin radikalıdır.



Şəkil 1. α -naftolun monoetilenqlikol efirinin İQ-spektri

738, 809, 838 sm^{-1}

872, 897, 923, 960 sm^{-1}

1043, 1077 sm^{-1}

1177, 1212, 1254 sm^{-1}

1366, 1384, 1449, 2872, 2929 sm^{-1}

1506 sm^{-1}

1694, 1624 sm^{-1}

1732 sm^{-1}

3026, 3055 sm^{-1}

- əvəz olunmuş aromatik karbohidrogen;
- $-\text{HC}=\text{C}-$ qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi;
- $-\text{COH}$ (spirtin) qrupunun C-O əlaqəsi;
- C-O-C əlaqəsi;
- CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya və valent rəqsi;
- benzol həlqəsi (naftalin həlqəsi);
- $-\text{HC}=\text{C}-$ qrupunun C=C əlaqəsi;
- mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
- $-\text{CH}=\text{C}-$ qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsi.

NƏTİCƏ

İlk dəfə olaraq, ion mayesi (N-metilpirralidon hidrosulfat) katalizatorunun iştirakı ilə SNT-nin etilenqlikol α -naftil efiri sintez edilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və İQ spektrinə əsasən alınan maddədə karbonil qrupunun varlığı sübut olunmuşdur. Sintez edilmiş efirin 0,004% qatılıqda 100ml hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə edilməsi ilə çöküntünün miqdarı 2,4 mq-dan 0,00-a qədər azalmışdır. Nəticədə, sintez olunmuş efiri dizel yanacağının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran səmərəli antioksidant kimi istifadə etmək olar.

Beləliklə, apardığımız tədqiqatlara əsasən qeyd edə bilərik ki, katalizatorların, reaksiya komponentlərinin nisbətinin və aparılma müddətinin düzgün seçilməsi şəraitində sənaye üçün yararlı olan efirlərin sintezini həyata keçirmək olar.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. и др. Области применения нефтяных кислот, их солей и эфиров // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИНХП НАНА), Баку: Элм, 2010, с. 92-10

2. Məhərrəmov Ş.N. Mürəkkəb efirlərin alınması: Kimya üzrə fəlsəfə doktoru. Dis. Bakı 2017, 159 s.
3. Sədiyeva N.F. TiO₂ -nin katalitik iştirakı ilə 1,3-butandiol əsasında təbii və sintetik neft turşularının mürəkkəb monoefirlərinin alınması və onların tədqiqi / Azərb. MEA Aspirantlarının elmi konfransının materialları. I hissə, Bakı: Elm, 2006, s. 143-148
4. Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Aliyeva R.B. et al. The new esterification catalysis and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their // Applied Catalysis A: General, 2011, v. 396 (1-2), pp. 20-33
5. Джафаров Р.П., Насибова Г.Г., Зейналов Э.Б., Эфендиева Л.М., Искендерова С.А., Садиева Н.Ф., Асадова Ш.Н.: Исследование процесса получения диэтиленгликолевого диэфира синтетических нефтяных кислот на математической модели. // Мир Нефтепродуктов, №4, 2018, с.9-34.
6. Асадова Ш.Н., Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Черепнова Ю.П.. Синтез 1,4-бутандиоловых диэфиров нефтяных кислот в присутствии нано-TiO₂ (PC-105) и области их применение. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, №2, с.37-40.
7. Sədiyeva N.F., Əfəndiyeva L.M., İsgəndərova S.A., Babanlı N.N., Ağayev B.K., Əsədova Ş.N., Musayeva A.P.. ZnO katalizatorunun iştirakı ilə dietilenqlikolun qarışıq efirlərinin sintezi / Тезисы докладов, Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии» 9-10 октября 2018, с. 34
8. İsgəndərova S.A., Əzizov A.H., Nuriyev L.H. və b. Sirkonium duzlarının iştirakı ilə etilenqlikolun, dietilenqlikolun və təbii neft turşularının mürəkkəb efirlərinin alınması və onların təbii sahələrinin öyrənilməsi / Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş “Zərif üzvi sintez və kataliz” III Beynəlxalq elmi konfransının materialları, Bakı, 2005, s. 305-307
9. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K., Zeynalov E.B., Quliyeva E.M.. Nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilolpropanın neft və α-naftil sirkə turşuları əsasında monoefirlərin sintezi və tədqiqi / Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, 2014, 03 mart, s. 46
10. Babanlı N.N. Naften karbohidrogenlərinin maye fazada Mn-, Cr-, Ni-, Co-asetilasetonatların iştirakı ilə katalitikmoksidləşməsindən sintetik oksi- və neft turşularının alınması // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, Bakı 2019, s.35-41
11. Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Salmanova Ç.Q.. 1,4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun benzonafthenat və sintetik neft turşusunun etilenqlikolnaftil efirlərinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, 2019,03 mart, s.41-44

СИНТЕЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО НАФТИЛОВОГО ЭФИРА СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Н.Н. Бабанлы

*Институт Нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальной
академии наук Азербайджана
babanlinermin@gmail.com*

В статье приводятся научные результаты в области получения сложных эфиров синтетических нефтяных кислот с высоким выходом. Определены физико-химические показатели полученных эфиров и с помощью ИК- спектроскопии изучен их состав. Синтезированный эфир испытан в качестве антиоксиданта дизельного топлива.

Ключевые слова: синтетические нефтяные кислоты, этиленгликоль, сложный эфир, ионные жидкости, дизельное топливо, антиоксидант.

SYNTHESIS OF ETHYLENE GLYCOL NAPHTHYL ETHER OF SYNTHETIC PETROLEUM ACIDS AND STUDY OF ITS APPLICATIONS

N.N.Babanli

*Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National
Academy of Sciences
babanlinermin@gmail.com*

The article presents scientific results in the production of esters of synthetic petroleum acids in high yield. The physicochemical parameters of the obtained esters were determined and their composition was studied by using IR spectroscopy. The synthesized ester is tested as an antioxidant of diesel fuel.

Keywords: synthetic petroleum acids, ethylene glycol, ester, ionic liquids, diesel fuel, antioxidant.



УДК:66.011: 535.71

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Э.А.Гусейнова

Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Определены кинетические параметры процесса образования кислородсодержащих соединений в пяти целевых углеводородных фракциях в условиях окискрекинга: константы скорости, порядок реакции, энергии активации. Значения энергий активации позволяют сделать однозначный вывод о вкладе поверхности катализатора и установить, что при 500 °С в присутствии цеолитсодержащего катализатора образование кислородсодержащих соединений в C₁-C₄ реализуется в чисто кинетической области, в C₅-C₉, C₁₃-C₁₆ и C₁₇-C₂₁ – во внешней переходной области; в C₁₀-C₁₂ – на границе между внутренне- и внешнекинетической области. Наблюдаемое падение скоростей реакций и отрицательные значения энергий активации процесса образования кислородсодержащих соединений для всех исследуемых углеводородных фракций при температуре 550°С, реализуется исключительно во внешнекинетической области.

Ключевые слова: кинетика, кислородсодержащие соединения, окискрекинг, вакуумный газойль.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] на основе сравнительного анализа влияния технологических параметров на концентрацию кислородсодержащих соединений в пяти целевых углеводородных фракциях – продуктах окискрекинга вакуумного газойля, было установлено влияние температуры, степени окисления и времени контакта. Наибольшая суммарная концентрация кислородсодержащих соединений (КСС) была установлена в условиях: 500°С, 1%-ная степень окисления, время контакта – 2.6 сек, длительность процесса - 900 сек, а среди индивидуальных фракций – в C₁₇-C₂₁ при тех же условиях. Наличие длительного периода индукции свидетельствовало о том, что образование КСС во фракции C₁-C₄ происходило по цепному неразветвленному механизму, а C₅-C₉ - C₂₂-C₃₀ – по цепному с вырожденным разветвлением.

В этой связи несомненный научный и практический интерес вызывает расчет кинетических параметров образования кислородсодержащих соединений (КСС) в процессе окискрекинга вакуумного газойля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований было выбрано традиционное сырье процесса каталитического крекинга – ВГ, а используемый в процессе цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ 210 (табл.1) является промышленным катализатором крекинга (GRACE DAVISON, США), эксплуатируемым на НПЗ им Г.Алиева (Баку, Азербайджан) на установке каталитического крекинга с кипящим слоем.

Методика проведения кинетических исследований и анализа получаемых продуктов подробно приведена в работе [1,2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая сложность компонентного состава сырья и продуктов окислительного вакуумного газойля все углеводороды в ходе проведения анализа были поделены на 8 узких углеводородных фракций в соответствии с числом атомов углерода: C_1-C_4 , C_5-C_9 , $C_{10}-C_{12}$, $C_{13}-C_{16}$, $C_{17}-C_{21}$, $C_{22}-C_{30}$, $C_{31}-C_{35}$ и $C_{36}-C_{40}$. Принимая во внимание, что фракции с C_1 до C_{26} входят в состав целевых легких нефтепродуктов, то 3 последние фракции: $C_{22}-C_{30}$, $C_{31}-C_{35}$ и $C_{36}-C_{40}$ приняты в качестве сырьевых.

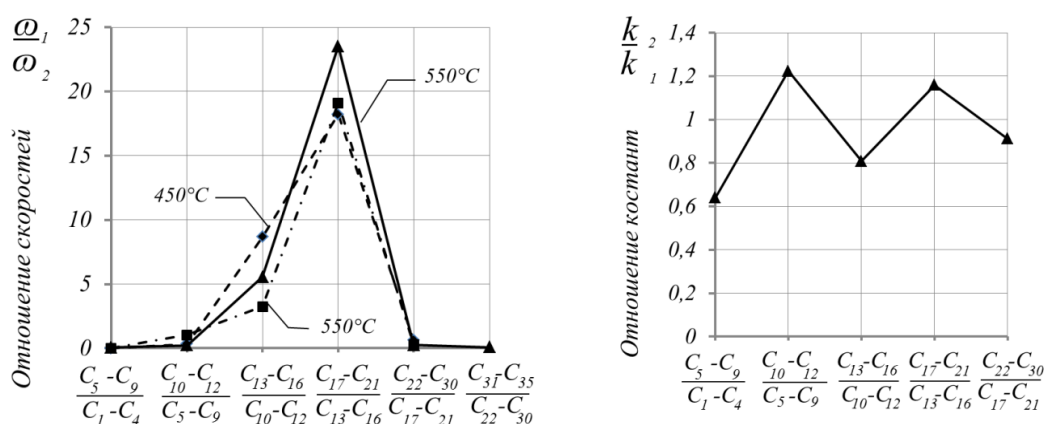


Рис. 1. Зависимость отношения скоростей (а) и констант скоростей (б) образования КСС от фракционного состава.

Сравнивая соотношения скоростей реакций окисления до КСС (рис.1, а), отчетливо заметен рост скорости окисления с увеличением длины углеводородной цепи. В целом, отмечено, что с увеличением длины молекул углеводородов происходит рост скорости окисления до КСС, а повышенный температурный режим ведения процесса сопровождается более высоким соотношением скоростей образования КСС во фракциях C_{17+} .

Исходя из величин скорости реакции в различные моменты времени, дифференциальным методом были определены кажущиеся временные частные порядки и эффективные константы скорости реакций (исходя из цепного характера процесса, последняя представляет собой комбинацию констант скоростей зарождения, продолжения и обрыва цепей) образования КСС в процессе окислительного вакуумного газойля (таблица 1).

Так как зависимости логарифма скорости от логарифма концентрации в различные промежутки процесса не укладывались на одну прямую, а состояли из различных отрезков на соответствующих временных участках, было принято решение определять порядки и константы скорости реакций образования КСС для каждого периода. Значения эффективных констант скоростей реакций образования КСС от длительности процесса позволяют распределить фракции по убыванию реакционной способности:

$C_{10}-C_{12} > C_5-C_9 \gg C_1-C_4 > C_{22}-C_{30} > C_{13}-C_{16} > C_{17}-C_{21}$ (от 0 до 300 сек)
 $C_{13}-C_{16} > C_5-C_9 > C_{22}-C_{30} > C_{10}-C_{12} > C_1-C_4 > C_{17}-C_{21}$ (от 300 до 600 сек)
 $C_1-C_4 > C_{10}-C_{12} > C_{17}-C_{21} > C_{22}-C_{30} > C_5-C_9, C_{13}-C_{16}$ (от 600 до 900 сек)
 $C_1-C_4 > C_5-C_9 > C_{10}-C_{12} > C_{13}-C_{16} > C_{22}-C_{30} > C_{17}-C_{21}$ (от 900 до 1800 сек)

Таблица 1
Кинетические параметры реакции образования КСС

Углеводородные фракции	Промежутки времени			
	$\tau_0 - \tau_1$	$\tau_1 - \tau_2$	$\tau_2 - \tau_3$	$\tau_3 - \tau_4$
	0-300 сек	0-300 сек	0-300 сек	0-300 сек
Константы скорости реакции, c^{-1}				
C_1-C_4	0,63	0,59	0,699	1,047
C_5-C_9	2,113	1,458	0,447	0,862
$C_{10}-C_{12}$	3,09	1,071	0,547	0,856
$C_{13}-C_{16}$	0,536	1,587	0,442	0,8
$C_{17}-C_{21}$	0,148	ISSN: 2663-7006	0,512	0,714
$C_{22}-C_{30}$	0,572	1,225	0,467	0,765
Порядок реакции по промежуткам времени				
	$\tau_1 - \tau_2$	$\tau_2 - \tau_3$	$\tau_3 - \tau_4$	
C_1-C_4	1,39	1,28	1,73	
C_5-C_9	-0,06	-0,39	0,97	
$C_{10}-C_{12}$	0,01	0,33	1,16	
$C_{13}-C_{16}$	1,15	-0,23	0,95	
$C_{17}-C_{21}$	0,61	0,91	1,15	
$C_{22}-C_{30}$	1,23	-0,74	1	

Высокие значения констант реакции образования КСС во фракциях $C_{10}-C_{12}$ и C_5-C_9 , во много раз превышающие прочие, означают, что данные компоненты отличаются повышенной химической активностью, а сама реакция протекает в квазистационарном режиме [3].

Как видно из рис.1, а скорость образования КСС $C_{17}-C_{21}$ в 23,52 раза выше, чем $C_{13}-C_{16}$. Соотношение констант скорости реакций (рис.1, б) этих двух фракций составляло 1.16. Такое уменьшение объясняется более высокой реакционной способностью $C_{10}-C_{12}$.

Определение временных частных порядков реакции образования КСС показало, что они не являются целыми числами, что указывает на сложность протекающих превращений: в начальной стадии для фракций C_1-C_4 , $C_{13}-C_{16}$, $C_{22}-C_{30}$ n колеблется от 1.15 до 1.23 (т.е. близок к 1), для C_5-C_9 , $C_{10}-C_{12}$ – нулевой (0,01-0,06), а для $C_{17}-C_{21}$ – вообще отрицательный (-0,6). Здесь и далее отрицательные значения порядка реакции также указывают на цепной автоиницированный характер процесса [4]. При длительном ведении процесса порядки реакции для всех фракций приближаются к 1, за исключением C_1-C_4 – здесь он увеличился до 2, что связано с изменением констант во времени. На рис.2 приведены сравнительные данные об эффективных энергиях активации реакций образования КСС при температуре 500 и 550°C для всех целевых фракций. Из этих данных следует, что при 500°C наибольшее значение энергии активации было отмечено у $C_{10}-C_{12}$. Кажущиеся отрицательные энергии активации являются особенностью

данного критерия при повышенной температуре процесса (550°C), что справедливо, так как скорость реакций образования КСС падает при данной температуре. Подобный «эффект» ранее был экспериментально установлен в реакциях хлорирования олефинов [4]. Физически это объясняется авторами сдвигом равновесия в сторону исходных компонентов, т.е. в случае реакций, протекающих по сложному, последовательному механизму связано со снижением концентрации промежуточных соединений, образующихся в ходе стадий с отрицательным тепловым эффектом, а также вкладом стерического фактора [5].

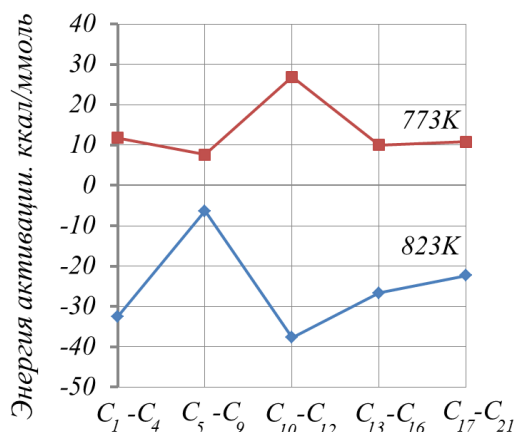


Рис.2. Зависимость эффективной энергии активации образования КСС от углеводородного фракционного состава.

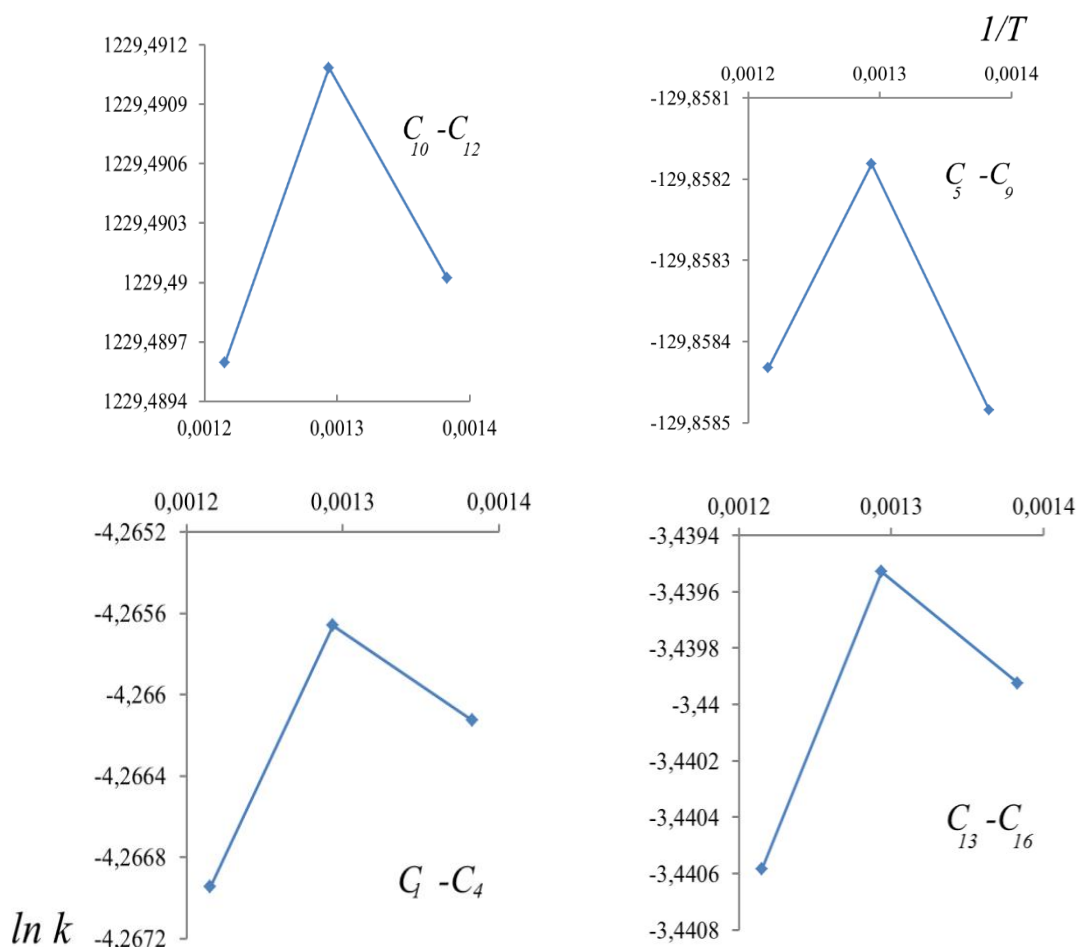
Анализ наших экспериментальных данных, показывает, что температурный коэффициент более отрицателен (понижился на 64.4 ккал/моль) для C₁₀-C₁₂ фракции, которая также характеризуется наивысшей константой скорости. Квазистационарный режим протекания реакции приводит к тому, что вероятность распада промежуточного комплекса растет с увеличением температуры быстрее, чем вероятности межмолекулярных соударений в обеих стадиях процесса [6]. Качественно отрицательное значение энергии активации в литературе объясняют в помощь 2-х механизмов рекомбинации атомов: ET (energy transfer) и RMC (радикально-молекулярного комплекса).

По данным различных исследователей энергия активации термического крекинга газойлей составляет 55,21 ккал/моль и 35 ккал/моль при термическом или инициированном окислении [7], что значительно превышает полученные в настоящей работе расчетные значения. Следовательно, сильное снижение энергии активации связано с катализатором. Полученные в ходе расчетов значения хорошо согласуются с литературными данными о энергии активации каталитического крекинга тяжелых газойлей [8,9], и позволяют установить следующие области протекания процесса окискрекинга ВГ при 500 °С в присутствии цеолитсодержащего катализатора:

- образование КСС в C₁-C₄ реализуется в чисто кинетической области; энергия активации составляет 11.79 ккал/моль;
- образование КСС в C₅-C₉, C₁₃-C₁₆ и C₁₇-C₂₁ реализуется во внешней переходной области; энергия активации при этом изменяется от 7.67 до 10.12 ккал/моль;

- образование КСС в C_{10} - C_{12} происходит на границе между внутренне- и внешнекинетической области; энергия активации характеризуется наибольшими значениями – более 26 ккал/моль.

Наблюдаемое падение скоростей реакций и низкие энергии активации процесса образования КСС для всех исследуемых фракций при температуре 550°C , как было отмечено выше, может быть связано со снижением концентрации промежуточных соединений последовательных реакций, конденсацией их в высокомолекулярных ПОУ [10,11], создании вследствие этого внутридиффузионных осложнений и переходом образования КСС во внешнекинетическую область. Подобный «сценарий» согласно Зельдовичу реализуется при повышении температуры, когда внутридиффузионное торможение настолько велико, что им можно пренебречь, реакция происходит только на поверхности, а скорость реакции в внешнекинетической области уменьшается во столько раз, во сколько геометрическая поверхность зерен меньше их удельной поверхности [12,13]. Представленная на рис.3, так называемая «кривая Зельдовича» подтвердила справедливость вышесказанного – отсутствие диффузионных областей для всех фракций, указывает на совместный гомогенно-гетерогенный механизм, исключая однозначный вклад только объема или только поверхности катализатора.



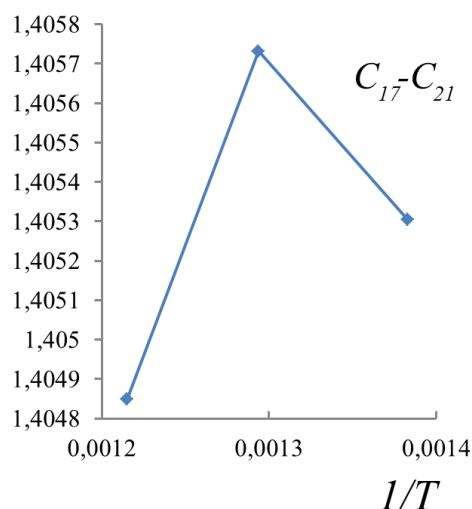


Рис.3. Зависимость констант скоростей реакции образования КСС от обратной температуры.

ВЫВОДЫ

Установлены кинетические параметры образования КСС: скорость, порядок, константы скорости, энергия активации. значения энергии активации при 500°C позволило установить области протекания процессов образования КСС: в C₁-C₄ реализуется в чисто кинетической области; в C₅-C₉, C₁₃-C₁₆ и C₁₇-C₂₁ реализуется во внешней переходной области; образование КСС в C₁₀-C₁₂ происходит на границе между внутренне- и внешнекинетической области. падение скоростей реакции и отрицательные энергии активации процесса образования КСС для всех исследуемых фракций при температуре 550°C, как было отмечено выше, может быть связано со снижением концентрации промежуточных соединений последовательных реакций, конденсацией их в высокомолекулярных ПОУ, создании вследствие этого внутридиффузионных осложнений и переходом образования КСС во внешнекинетическую область.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Guseinova, K. Yu. Adzhamov & S. R. Safarova Kinetic parameters of the formation of oxygen-containing compounds in the vacuum gas oil oxycracking process // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol.129,2020, pp.925–939. DOI <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01725-8>
2. E. A. Guseinova, L. A. Mursalova, N. N. Bagirova & K. Yu. Adzhamov Computational Determination of Conditions for the Vacuum Gas Oil Oxycracking Process // Petroleum Chemistry volume 59,2019, pp.80–185. DOI <https://doi.org/10.1134/S0965544119020075>
3. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979,52 с.
4. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика – М.: Химия, 2000,568 с.

5. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики / А.П. Пурмаль. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, 277 с.
6. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга М.: Химия, 1975, 256 с.
7. Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки М.: Химия, 1973, 216 с.
8. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014, 102 с.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, «Академкнига», 2004, 679 с.
10. Гусейнова Э.А. Групповой состав ароматических углеводородов в продуктах оксикрекинга вакуумного газойля // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии, 2019, №2, с.70-76
11. Гусейнова Э.А. Влияние условий оксикрекинга вакуумного газойля на показатели процесса Вестник Азербайджанской Инженерной Академии, 2018, Т.10, №4, с. 82-89 <http://ama.com.az/volum/Volume-10-N4-2018.pdf>
12. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики Избранные труды. — Новосибирск: Наука, 1987, 537с.
13. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений - М.: Наука, 1966.

OKSİGEN TƏRKİBLİ KARBOHİDROGENLƏRİN ALINMASININ KİNETİK PARAMETRLƏRİNİN HESABLAMASI

E.Ə.Hüseynova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

elvira_huseynova@mail.ru

Oksikrekinq şəraitində beş məqsədli fraksiyada oksigen tərkibli birləşmələrin yaranma prosesinin kinetik parametrləri müəyyən edilmişdir: sürətin sabitləri, reaksiyanın sırası, aktivləşmə enerjiləri. Aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri katalizatorun səthinin təhəssüsü haqqında birmənalı nəticəni etməyə və təyin etməyə imkan verir ki, 500°C seolitərkibli katalizatorun iştirakı ilə C₁-C₄ yaranması sırf kinetik sahəsində reallaşır, C₅-C₉, C₁₃-C₁₆ və C₁₇-C₂₁ – xarici keçid sahəsində; C₁₀-C₁₂ – daxili- və zahiri- kinetic, sərhəd sahədə baş verir. 550°C temperaturda reaksiyaların sürətlərinin müşahidə edilən düşməsi və aktivləşmə enerjilərinin mənfi qiymətləri, bütün tədqiq edilən fraksiyalar üçün oksigen tərkibli birləşmələrin yaranması prosesinin zahiri kinetik sahədə baş verməsini sübut edir.

***Açar sözlər:** kinetika, oksigen tərkibli birləşmələr, oksikrekinq, vakuum qazoylu.*

CALCULATION OF KINETIC PARAMETERS FORMATION OF OXYGEN-CONTAINING HYDROCARBONS

E.A. Guseinova

Azerbaijan State Oil and Industry University

elvira_huseynova@mail.ru

The kinetic parameters of the process of formation of oxygen-containing compounds in five

target fractions under the conditions of oxycracking are determined: rate constants, reaction order, activation energy. The values of activation energies allow us to draw an unambiguous conclusion about the contribution of the catalyst surface and to establish that at 500 °C in the presence of a zeolite-containing catalyst, the formation of oxygen-containing compounds in C₁-C₄ occurs in the purely kinetic region, in C₅-C₉, C₁₃-C₁₆ and C₁₇-C₂₁ - in external transition area; in C₁₀-C₁₂ - on the border between the internal and external kinetic region. The observed decrease in reaction rates and negative values of the activation energies of the process of formation of oxygen-containing compounds for all studied fractions at a temperature of 550 °C is realized exclusively in the external kinetic region.

Keywords: kinetics, oxygen-containing compounds, oxcracking, vacuum gas oil.



UOT:622.276.5

NEFTİN İLKİN HAZIRLANMASI ŞƏRAİTİNDƏ LAY SULARININ NEFTDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ ÜÇÜN NANODEEMULQATORLARIN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI VƏ TƏTBİQİ

T.K.Daşdiyeva

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

turanamammadova15@gmail.com

Məqalədə NİH şəraitində neftin lay sularından, lay sularının isə neftdən təmizlənməsi və bütün növ neft nanokolloidlərinə qarşı mübarizə ilə bağlı ekoloji, texnoloji və iqtisadi əhəmiyyət daşıyan aktual elmi problemin innovativ nanotexnologiyalar vasitəsi ilə həlli məsələlərinə baxılmışdır. Deemulqatorlara qarşı qoyulan əsas tələblər, neft emulsiyalarının yeni parçalanma mexanizmi şərh edilmiş, tətbiq nəticələrinin iqtisadi səmərələri diqqətə gətirilmişdir.

***Açar sözlər:** nanodeemulqatorlar, neftin lay suyundan, lay suyunun isə neftdən təmizlənməsi, deemulqatorlara qarşı qoyulan tələblər, neft emulsiyalarının yeni parçalanma mexanizmi.*

GİRİŞ

İstismar quyularından hasil edilən flüid (neft+su+qaz+mexaniki qarışıqlar) neftin ilkin hazırlanması (NİH) və ötürülməsi şəraitində qazdan ayrılaraq, termo-kimyəvi üsul vasitəsi ilə su, duz və mexaniki qarışıqlardan mövcud normalara uyğun səviyyədə təmizləndikdən sonra əmtəə nefti çeşidi ilə emal zavodlarına nəql edilir, ayrılan lay suları isə boru kəmərləri ilə lay təzyiqinin saxlanılması (LTS) sistemlərinə utilizasiya edilir. LTS sistemlərində digər tələblərlə yanaşı, suda neft və neft məhsullarının miqdarı 50 mq/dm^3 -dan çox olmalı deyil [1]. Lay sularının neftdən təmizlənməsi üçün dünya təcrübəsində təklif edilən tərs deemulqatorlar [2] neft-mədən texnologiyalarında tətbiq baxımından öz təsdiqini tapmamışdır. Odur ki, NİH şəraitində neftin lay sularından, lay sularının isə neftdən təmizlənməsi məqsədi ilə nanodeemulqatorların işlənilib hazırlanması və tətbiqi müasir neft-mədən nanotexnologiyalarının prioritet istiqamətlərindən biridir. İş ADNSU ilə "International Oil Services Kazakhstan" MMT arasında olan elmi-texniki əməkdaşlıq müqaviləsi əsasında yerinə yetirilmişdir. İşin məqsədinə nail olunması baxımından, nəzəri və təcrübi tədqiqatlar aşağıdakı əsas məsələlərin həllinə yönəldilmişdir:

- İnnovativ nanodeemulqatorların işlənilib hazırlanması;
- NİH şəraitində neftin lay sularından və lay sularının isə neftdən təmizlənməsi üçün istifadə edilən nanodeemulqatorların sinergetik tərkib komponentlərinin əsaslandırılması məqsədi ilə tədqiqatların aparılması;
- n-alifatik spirtlər üçün bəzi göstəricilər üzrə xassə-quruluş əlaqələrinin və adsorbsiya xassələrinin tədqiqi;
- Oksialkilen blok sopolimerləri əsasında maye-kristal nanodeemulqatorlar üçün bəzi kolloid-kimyəvi xassələrin tədqiqi;
- Neft emulsiyalarının yeni parçalanma mexanizminin verilməsi;
- Deemulqatorlara qarşı qoyulan tələblərin neft-mədən nanotexnologiyaları səviyyəsində yenidən işlənilib hazırlanması;
- Nanodeemulqatorlar vasitəsi ilə NİH şəraitində neftin lay sularından, lay sularının isə neftdən təmizlənməsi istiqamətində müxtəlif neft yataq emulsiyaları ilə laboratoriya və

təcrübi-sənaye sınaqlarının aparılması, sınaq və tətbiq nəticələri əsasında işə iqtisadi səmərənin hesablanması.

EXPERİMENTAL HİSSƏ

Alifatik spirtlərin normal quruluşlu nümunələrinin tədqiqat obyektı olaraq diqqətə götürülməsi, müəyyən kolloid qeyri-ionogen səthi-fəal maddələrin (KQSFM) bəzi qeyri-kolloid qeyri-ionogen səthi-fəal maddələrlə (QKQSFM) sinerji imkanları çərçivəsində nanoquruluşlu emulsiyaların formalaşmasında mühüm rol oynayır [3, 4]. Bu baxımdan istər KQSFM və istərsə də QKQSFM-lər üçün xassə-quruluş və xassə-xassə korrelyasiya əlaqələrinin öyrənilməsi müasir tətbiqi kolloid kimyasının müəyyən nəzəri və praktiki aktuallığa malik məsələlərindən biridir.

Tədqiqat obyektı olaraq, normal biratomlu spirtlərdən (C₁-C₁₂) istifadə edilmişdir. Xassə-quruluş əlaqələrinin öyrənilməsi məqsədi ilə n-alifatik spirtlər üçün özlülük və ərimə temperaturu tədqiq edilmişdir. Spirtlər üçün dinamiki özlülüyn ədəbiyyat, təcrübi, nəzəri qiymətləri və müvafiq xətlər haqqında tədqiq edilən məlumatlar Cədvəl 1-də təqdim edilmişdir. İşdə spirtlərin dinamiki özlülüynü NDZ-8S markalı (Çin, Şanxay, Ping Xuan Scientific Instrument Co., Ltd şirkətinin istehsalı) viskozimetrdə həyata keçirilmişdir. NDZ-8S markalı viskozimetr müxtəlif təyinətli və müxtəlif təbiətli mayelər üçün özlülüynü təyin edilməsində geniş surətdə istifadə edilir. NDZ-8S viskozimetrinin ölçü intervalının çox geniş olması (1-2000000 mPa·s) nyuton mayeləri ilə yanaşı, qeyri-nyuton mayələrin özlülüklerini də kifayət qədər dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir.

Özlülüynü nəzəri qiymətlərinin hesablanması məqsədi ilə müxtəlif m qiymətləri üçün ən kiçik kvadratlar metodu ilə empirik ifadələr təklif edilmişdir:

$$\mu = -0,25 + 0,75m \quad m = 1 - 5 \quad (1)$$

$$\mu = -3,5 + 1,337m \quad m = 5 - 8 \quad (2)$$

$$\mu = -110 + 25m \quad m = 9 - 12 \quad (3)$$

(1)-(3) $\mu = f(m)$ korrelyasiya əlaqələri şəkil 1-də əks etdirilmişdir.

Cədvəl 1

n-alifatik spirtlərin dinamiki özlülük kəmiyyəti üçün ədəbiyyat, təcrübi, nəzəri qiymətlər və müvafiq xətlər haqqında məlumat

Spirtlər	Dinamik özlülük (25°C), mPa·s			kənara çıxmalar,%	
	ədəbiyyat	təcrübi	nəzəri	ədəbiyyat üzrə	təcrübi üzrə
CH ₃ OH	0,54	0,52	0,50	-7,4	-3,8
C ₂ H ₅ OH	1,1	1,2	1,2	+9,1	0
C ₃ H ₇ OH	1,95	1,98	2,0	+2,5	+1,0
C ₄ H ₉ OH	2,54	2,60	2,7	+6,3	+3,8
C ₅ H ₁₁ OH	3,5	3,6	3,5	0	-2,8
C ₆ H ₁₃ OH	4,5	4,5	4,5	0	0
C ₇ H ₁₅ OH	5,70	5,65	5,8	+1,7	+2,6
C ₈ H ₁₇ OH	7,3	7,3	7,2	-1,3	-1,3
C ₉ H ₁₉ OH	116	118	115	-0,8	-2,5
C ₁₀ H ₂₁ OH	138	137	140	+1,4	+2,2
C ₁₁ H ₂₃ OH	165	163	165	0	+1,2
C ₁₂ H ₂₅ OH	188	191	190	+1,0	-0,5

Ərimə temperaturu kəmiyyəti üçün ədəbiyyat və nəzəri qiymətlər cədvəl 2-də təqdim edilmişdir. Nəzəri qiymətlərin hesablanması məqsədi ilə müxtəlif m intervalları üçün özlülük kəmiyyətində olduğu kimi aşağıdakı xətti korrelyasiya tənlikləri təklif edilmişdir:

$$t_{ar} = -81 - 16m \quad m=1-3 \quad (4)$$

$$t_{ar} = -196,5 + 23,2m \quad m=3-8 \quad (5)$$

$$t_{ar} = -100 + 10,6m \quad m=8-12 \quad (6)$$

(4)-(6) $t_{ar}=f(m)$ korrelyasiya əlaqələri şəkil 2-də əks etdirilmişdir.

Cədvəl 2

Spirtlərin ərimə temperaturu üçün qiymətlər və müvafiq kənarçıxmalar haqqında məlumat

Spirtlər	ərimə temperaturu, °C		kənarçıxmalar, %
	ədəbiyyat	nəzəri	
CH ₃ OH	-97	-97	0
C ₂ H ₅ OH	-114,3	-113,0	+1,1
C ₃ H ₇ OH	-127	-126,9	+0,08
C ₄ H ₉ OH	-90,2	-103,7	+14,9
C ₅ H ₁₁ OH	-78,5	-80,5	-2,5
C ₆ H ₁₃ OH	-51,6	-57,3	-11,0
C ₇ H ₁₅ OH	-34,1	-34,1	0
C ₈ H ₁₇ OH	-15,0	-15,2	-1,3
C ₉ H ₁₉ OH	-5,0	-4,6	+8,0
C ₁₀ H ₂₁ OH	+6,0	+6,0	0
C ₁₁ H ₂₃ OH	+17,0	+16,6	-2,3
C ₁₂ H ₂₅ OH	+26,0	+27,2	+4,6

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

İşdə innovativ patentlə [3] müdafiə edilmiş ikiqat nano quruluşa malik maye-kristal tipli hibrid aqreqat halında olan polifunksional "IKHLAS" nanodeemulqatorları işlənilib hazırlanmış və tətbiq edilmişdir [4].

Neft hasilatı üzrə çoxillik dünya təcrübəsi əsasında NİH şəraitində bəzi məlum ədəbiyyat məlumatları əsasında [5] deemulqatorlara qarşı qoyulan tələblər ilk dəfə olaraq, neft-mədən nanotexnologiyaları səviyyəsində yenidən işlənilib hazırlanmışdır [6]:

– Deemulqatorlar səmərəli olmalıdırlar, yəni minimal xüsusi sərf, minimal çökmə müddəti və minimal temperaturda hazırlanan neftin yüksək keyfiyyətini təmin etməlidirlər;

– Deemulqatorlar daxil edildiyi fazada (dispersion mühitdə) daha yüksək səthi fəallığa malik olmalıdırlar;

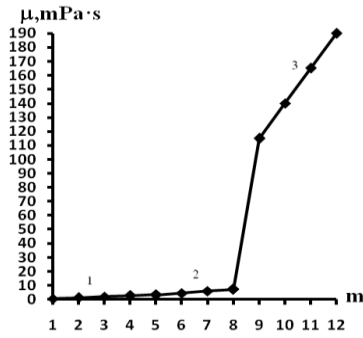
– Deemulqatorlar dispers faza hissəcikləri ilə [perimetri boyunca molekulyar adsorbsiya təbəqələri (MAT) olan müxtəlif ölçülü su damcıları] təmas səthinin artırılması məqsədi ilə dispersion mühitdə yaxşı dispersiya xassəsinə malik olmalıdırlar;

– Deemulqator molekulları dispers faza hissəcikləri ətrafında formalaşan “siper örtük”-ə (molekulyar adsorbsiya təbəqəsi, - MAT) adsorbsiya olunmaqla, onun boşalmasını təmin etmək üçün kifayət qədər peptizasiya (gel halından zol halına keçmə) xassəsinə malik olmalıdırlar;

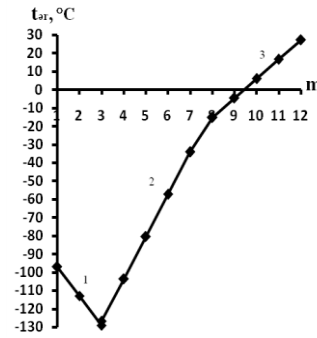
- Deemulqator molekulları dispers faza hissəcikləri ətrafında davamlı pilyonka əmələ gətirməməlidirlər;
- Deemulqatorlar uzun müddət (ən azı zəmanət müddətində, məsələn, 1-3 il) müxtəlif texniki, termiki, texnoloji və iqlim şəraitlərində faza ayrılmasına və aşağı temperaturalarda isə bərkiməyə məruz qalmayan aşağı özlülüyə (100 mPa·s-dən çox olmayaraq) malik olmalıdırlar;
- Deemulqatorlar lay sularında koagulyasiyaya məruz qalmamalıdırlar;
- Lay sularının LTS sistemində istifadəsi üçün yüksək keyfiyyəti təmin etməlidirlər;
- Antiköpük xassələrinə malik olmalıdırlar;
- Neftdə həll olan qeyri-ionogen səthi-fəal maddə (QSFM) olması, arzu olunan haldır;
- Yüksək təsir sürətinə malik olmalıdırlar;
- NİH şəraitində neft emulsiyalarının (S/N – tərs emulsiya; N/S – düz emulsiya; S/N/S – orta emulsiya) və digər neft nanokolloidlərinin [çətin parçalanan su neft emulsiyaları (ÇPSNE), çətin parçalanan su neft suspenziyaları (ÇPSNS), tələ nefti, ambar nefti, texnoloji və əmtəə çənlərinin dib çöküntüləri, neft şlamları, struktur-reoloji xassəli neftlər və s.] yüksək parçalanmasını təmin etmək məqsədi ilə istifadə edilən deemulqatorlar nanoquruluşa malik olan nanodeemulqator olmalıdırlar;
- Səth təzyiqi kəmiyyəti $40-42 \text{ mC/m}^2$ qiymətindən az olmalı deyil [6];
- Nanodeemulqatorların maddənin maye-kristal tipli hibrid aqreqat halında (üzvi maddələr üçün “hibrid aqreqat halı” anlayışı ilk dəfə olaraq istifadə edilir) olmaları məqsədəuyğundur [6];
- Fəal faza komponentləri tərs, düz və orta emulsiyaların parçalanması zamanı sinergetik effekt nümayiş etdirməlidirlər;
- Maksimal islatma xassəsinə malik olmalıdırlar;
- “Sipər örtük”-ə nəzərən həlledici-destruktur xassəsinə malik olmalıdırlar;
- Xüsusi sərfəndən asılı olmayaraq, emulqator xassəsi nümayiş etdirməməlidirlər;
- Layların neft vermə əmsalının artırılması üçün quyulara vurulan SFM-lərin deemulqator xassəli olması məqsədəuyğundur;
- Neft yataqlarında quyudaxili deemulsasiyaya keçməklə, neftin lay sularından və duzlardan, lay sularının isə neftdən maksimum səviyyədə təmizlənməsinə nail olmaq mümkündür;
- Fəal faza ilə sinergetik effekt verən böhran nanoemulsiyalar [7], nanodeemulqator üçün ən münasib həlledicilərdən biri hesab edilir;
- Deemulqatorların fəal fazası həlledici ilə özlü-elastic sistemlər verməməlidirlər;
- Deemulqatorların fəal faza molekulları dispersion mühit və dispers fazada mövcud olan nanoquruluşlu maneələri, sədləri asanlıqla dəf etməlidirlər;
- Deemulqator tərkiblərinə neft emulsiyalarının davamlılığının daha da artmasını təmin edə bilən nanotozların daxil edilməsi məqsədəuyğun deyil;
- Deemulqator tərkiblərində xlor üzvi birləşmələrin olması yol verilməzdir;
- Yalnız molekul-daxili səthi-fəallığa malik SFM-lər neft emulsiyalarına nəzərən yüksək səmərəli deemulqator ola bilirlər;
- Deemulqatorlar həmçinin ÇPSNE və ÇPSNS qarışığından ibarət çən dib çöküntülərinin təmizlənməsini yerinə yetirə bilən nanodesuspenzator (“nanodesuspenzator” və bütövlükdə “desuspenzator” terminləri ilk dəfə olaraq işlədilir) funksiyasını yerinə yetirə bilirlər;
- NİH şəraitində özlü-elastic sistemlər (ÖES) üçün inhibitor və həlledici funksiyalarını yerinə yetirə bilirlər;
- Qaz hidratları üçün inhibitor və həlledici funksiyalarını yerinə yetirə bilirlər;

- Soyuq deemulsasiya şəraitində də işləməlidirlər;
- Deemulqator həlledicilərinin qaynama temperaturu 50-60°C-dən aşağı olmalı deyil;
- Ən yeni nəsil deemulqatorlar polinanoquruluşlu, molekul daxili və komponentlərarası sinerjiyaya malik, polifunksional və universal təbiətli nanodeemulqator olmalıdırlar.

Spirtlər üçün $\mu=f(m)$ korrelyasiya əlaqəsi əsasında ilk dəfə olaraq, alifatik zəncirdə karbon atomları sayının böhran qiyməti ($m_b=9$) anlayışı daxil edilmişdir. $m_b=9$ qiymətində dinamik özlülük (μ , mPa·s) kəskin (~16 dəfə) artmış olur (şək.1), halbuki m_b -nin öncəki ($m_b<9$) hər bir vahid artım qiymətində özlülüyn orta artım qiyməti ~1,5 dəfə olmuşdur. $t_{\text{er}}=f(m)$ xassə-quruluş korrelyasiya qanunauyğunluqları əsasında neftin lay sularından və lay sularının isə neftdən təmizlənməsini təmin edə bilən yüksək səmərəli nanodeemulqatorlarda həlledici olaraq, $m=1-5$ tipli spirtlər məqsədəuyğun hesab edilir (şək.2). İlk dəfə olaraq, deemulqator səmərəliliyinin daha dolğun qiymətləndirilməsi üçün kolloid-kimyəvi meyar qismində səth təzyiqi (π) kəmiyyəti təklif edilmişdir [6]. Neft emulsiyalarının yeni parçalanma mexanizminin daha asan və anlaşılan təfəssilatla təqdim olunması üçün neftiyyəci reagentlərin (NYR) təsir mexanizmi ilə emulsiyaların deemulqatorla parçalanma mexanizmləri arasında analogiya yaradılmışdır:



Şək. 1. Dinamik özlülüyn karbon atomları sayından asılılığı



Şək. 2. Ərimə temperaturunun karbon atomları sayından asılılığı

- NYR və deemulqatorların hər ikisinin fəal fazaları əsasən QSFM-lərdən təşkil olunub;
- NYR və deemulqatorların hər ikisinin təsir mexanizmində başlıca kolloid-kimyəvi meyar göstəricisi səth təzyiqidir (neftiyyəci reagentlərin səth təzyiqi π_{nyr} ; deemulqatorların səth təzyiqi π_d);
- NYR üçün $\pi_{\text{nyr}} \geq 35$ mC/m² şərti [8], deemulqatorlar üçün isə $\pi_d \geq 40-42$ mC/m² şərti ödənilməlidir [6];
- Müasir nəsil NYR-in əsasını nanoemulsiyalar; müasir nəsil deemulqatorların əsasını isə maddənin maye kristal tipli yeni hibrid aqreqat halında olan və molekul-daxili səthi fəallığa malik "IKHLAS" markalı nanodeemulqatorlar təşkil edir [6];
- Hər iki təsir mexanizmində fazalararası gərilmə sıfıra qədər azalır;
- Hər iki təsir mexanizmində səth təzyiqi vektorial kəmiyyət olaraq çıxış edir;
- Su səthindəki neft təbəqələrinin mənşə etibararı ilə neft emulsiyalarına aid olduğu hallarda, neftiyyəci reagentlərin və deemulqatorların hədəfləri dördqat nanoquruluş [dispersion mühitdə asfaltənlərin hesabına mövcud olan mitselyar nanoquruluş; nanoölçülü dispers faza hissəcikləri (damcılar); dispers faza (damcılar) hissəcikləri ətrafında formalaşan halqaya bənzər nanoölçülü MAT, və ya "mühafizə örtüyü" və ya

“sipər örtük”, sonrakı mətnlərdə MAT termini ilə məhdudlaşmaq olar; MAT daxilindəki üzvi və qeyri-üzvi mənşəli nanohissəciklər] malik təbii neft emulsiyalarıdır;

- Hər iki halda təsirə məruz qalacaq hədəflər sırasında kolloid obyektlər adsorbsiya təbəqələridir; neftiyyəci variantında neftin tərkibində olan təbii SFM-lər (məsələn, naften turşuları, asfaltenlər, bəzi qətranlar və s.) hesabına su-hava səth bölgüsündə formalaşan MAT-dır; deemulqator variantlarında da hədəflər su-neft, neft-su və su-neft-su səth bölgülərində mövcud olan MAT-dır, bu halda MAT tərkibinə neftiyyəci variantında olan təbii neft SFM-ləri ilə yanaşı emulsiyaların davamlılığını daha da artıran üzvi və qeyri-üzvi nanohissəciklər də daxildir. Beləliklə, deemulqator variantında nanodeemulqatorlar dörd nanoquruluşa qarşı iş görməlidirlər;

- Hər iki təsir mexanizminin başlanğıc hadisəsi rəqabətli adsorbsiyadır;

- Hər iki təsir mexanizminin dialektikası ondan ibarətdir ki, başlanğıc rəqabətli adsorbsiya hadisəsi zəruridir, lakin kafi deyil. Hər iki təsir mexanizmlərini bir-birinə yaxınlaşdırın və yuxarıda sadalanan analogiyalar fonunda səth təzyiqini təsiredici qüvvənin mənbəyi kimi qəbul etmək olar. Neftiyyəci reagentlər üçün səth təzyiqinin təsiredici qüvvə mənbəyi olması dünya mütəxəssisləri tərəfindən qəbul edilib, indi isə analogiyaları davam etdirərək, neftin ilkin hazırlanması şəraitində bütün növ emulsiyaların mövcudluğunu təmin edən molekulyar adsorbsiya təbəqələrini dağıtmağa yetərli olan qüvvə mənbəyinin məhz səth təzyiqi olması ssenarisini sona çatdırmaq lazımdır. Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, səthi gərilmə (σ), fazalararası gərilmə (σ_M) və səth təzyiqi (π) kəmiyyətlərinin vahidləri həm enerji və həm də qüvvə ilə ifadə olunur: C/m^2 ; N/m . Hadisələrin mahiyyəti ilə bağlı olaraq, işdə σ , σ_M , π kəmiyyətlərinin vahidləri üçün mC/m^2 vahidindən istifadə edilmişdir. Deemulqatorların yeni təsir mexanizmində isə π üçün mN/m vahidindən istifadə edilməsi mexanizmin fiziki-kimyəvi şərhə baxımından daha münasibdir. Belə olan vəziyyətdə səth təzyiqinin qüvvə mənbəyi olması tamamilə anlaşılır;

- Hər iki təsir mexanizmində müvafiq səth bölgülərində rəqabətli adsorbsiyadan sonra rəqabətli yayılma, əvvəlki MAT komponentlərinin rəqabətli sıxışdırılması və bu səbəbdən də əvvəlki MAT-lərinin ləğv edilməsi baş verir. Məhz bu mərhələdə neftiyyəci reagentlərin və deemulqatorların final mərhələlərində analogiya ilə yanaşı fərqlər də özünü biruzə verir;

- Hər iki təsir mexanizminin final mərhələsində funksional reagent (neftiyyəci və deemulqator) molekullarının məkan məsələsinin açıqlanması zərurəti ortalığa çıxır. Bu məsələyə aydınlıq gətirilməsi məqsədi ilə həm neftiyyəci və həm də deemulqatorların üç halda həll olma variantlarına nəzər yetirək: neftdə həll olan; suda həll olan; neftdə və suda həll olan. Neftdə həll olan NYR-lərin təsir mexanizminin final mərhələsində reagentin bir hissəsi lokalizasiyaya məruz qalan neft kütləsinin tərkibinə keçməklə həmin kütlənin su səthində təkrar yayılmasına mane olur, reagent kütləsinin bir hissəsi isə su səthində MAT-rə qədər yayılır və bu təbəqələr də öz növbəsində su səthində lokallaşmış neft kütlələrinin təkrar yayılmasına mane olur. Neftdə həll olan deemulqatorlar mənbəyi səth təzyiqi olan rəqabətli qüvvələr hesabına su-neft; neft-su; su-neft-su bölgü sərhədlərində olan MAT-larda mövcud olan adsorbativ molekullarını sıxışdırıb çıxarmaqla dispers faza hissəcikləri (damcıları) ətrafında müvəqqəti sərbəst faza kimi mövcud olan “qoruyucu təbəqələri” və ya “sipər örtükləri” ləğv etməklə bütövlükdə bütün növ neft emulsiyalarının parçalanmasını təmin edir və deemulqator molekulları bu variantda neft dispersion mühitinə diffuziya edirlər. Suda həll olan neftiyyəci və deemulqatorların təsir mexanizmində isə müvafiq reagent molekulları su

fazasına diffuziya edirlər. Məhz bu səbəbdən su səthində lokallaşmış neft kütləsi təkrar yayılmaq imkanlarına malikdir. Suda həll olan deemulqator variantlarında isə deemulqator itkiləri baş verir. Hər iki təsir mexanizmində səth təzyiqi neftdə həll olan variantla müqayisədə nisbətən az olur və bu səbəbdən də müvafiq reagentlərin də səmərəsi yetərinə olmur. Məsələn, suda həll olan deemulqator su-neft emulsiyasını parçalamasına baxmayaraq, neft-su və su-neft-su emulsiyalarının və digər neft nanokolloidlərinin də parçalanmasını yetərinə təmin etmirlər. Neftdə və suda həll olan neftiyyəci reagentlər və deemulqatorlar aralıq mövqe tutur. Odur ki, neftiyyəci reagentlərin və deemulqatorların neftdə həll olmaları zəruri şərtlərdən biridir. Digər tərəfdən hər iki təsir mexanizmində reagentlərin nanoquruluşlu olması müvafiq kolloid hədəflərin bir mənalı olaraq ləğv edilməsinə real şanslar yaradır. Bu real şansların maksimal reallaşmasında yeni müasir nəsil deemulqatorlar sırasında maddənin maye kristal tipli yeni hibrid aqreqat halında olan və ikiqat nanoquruluşa (nanomitselyar və nanokristal) malik "IKHLAS" markalı nanodeemulqatorlar çoxsaylı təcrübi-sənaye sınaqlarında və tətbiq layihələrində yüksək səmərə nümayiş etdirməklə yanaşı, neft emulsiyalarının yeni parçalanma nəzəriyyəsinin (mexanizminin) praktikada birmənalı olaraq, təsdiq edilməsinin bariz nümunəsidir.

Yuxarıda qeyd edilən vəzifələrin yerinə yetirilməsi istiqamətində Qazaxstanın bir sıra neft yataq emulsiyaları üçün laboratoriya və sənaye sınaqları aparılmış və hal-hazırda 6 neft yatağında "IKHLAS" nanodeemulqatorları müvəffəqiyyətlə tətbiq edilir. Bu yataqlarda əvvəlcə tətbiq edilən ABŞ, Rusiya, Almaniyaya məxsus baza deemulqatorları ilə müqayisədə deemulqator sərfi əksər hallarda 2-3 dəfə azaldılmaqla yanaşı, lay sularında olan neftin ümumiləşdirilmiş şəkildə qatılıqları isə 73-1000 mq/dm³ səviyyəsindən 28-48 mq/dm³ səviyyəsinə qədər, orta hesabla 2,5-25 dəfə azaldılmışdır. İllik faktiki və gözlənilən iqtisadi səmərələr uyğun olaraq, 359 825 \$ və 2,5 mln \$ təşkil edir. Nəticələr, çoxsaylı elmi yeniliklərlə müşayiət olunmaqla yanaşı, 24 elmi əsərdə dərc edilmişdir.

NƏTİCƏ

İşin bir sıra elmi yeniliklərini və istiqamətin bəzi prioritet məsələlərini özündə cəmləşdirən deemulqatorlara qarşı qoyulan tələblər, neft-mədən nanotexnologiyaları səviyyəsində yenidən işlənilib hazırlanmışdır; ilk dəfə olaraq həm tərs və həm də düz emulsiyaları parçalayan "IKHLAS" markalı nanodeemulqatorlar işlənilib hazırlanmış, bu deemulqatorların neftin lay sularından və lay sularının isə neftdən təmizlənməsi məqsədi ilə aparılan laboratoriya sınaqları sənaye sınaqları və tətbiq nəticələri ilə təsdiq edilmişdir; işdə ilk dəfə olaraq neft emulsiyalarının yeni parçalanma mexanizmi təqdim edilmiş; SFM-nin yüksək səmərəli deemulqator olması üçün ilk dəfə olaraq molekul daxili səthi fəallığa malik olmaları və həmçinin ən yeni nəsil deemulqatorların polinanoquruluşlu, molekul daxili və komponentlərarası sinergyaya malik, polifunksional və universal təbiətli nanodeemulqator olmalarının vacibliyi diqqətə gətirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. OCT 39-225-88 (OCT 39-133-81). Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству.

2. Tan G., Zhang J. Reverse demulsifier and its preparation method / Patent CN102559246B, Chine, publ. 25.12.2013.
3. Нугманов А.К., Избасаров А.И., Дашдиева Т.К. и др. Деэмульгатор для разрушения водонефтяных и нефтеводяных эмульсий / Пат. 30960, РК, ТОО “International Oil Services Kazakhstan”, опубли. 15.03.2016.
4. Gasanov A.A., Dashdiyeva T.K., Dashdiyev R.A. Evaluation of novel nanodemulsifier based on colloidal and non-colloidal surfactants for the removal of hydrocarbons from wastewater // Journal of water chemistry and technology, 2019, v.41, No 6, p.377-383.
5. Требования к деэмульгаторам <https://studopedia.org/13-60853.html>
6. Nugmanov A.K., Gasanov A.A., Dashdiyeva T.K. New hybrid aggregat state of some organic substances and their prospects in oil-field nanotechnology // *International Journal of Multidisciplinary Research and Modern Education*, 2019, v. 5, issue 1, pp. 149-161.
7. Гасанов А.А., Дашдиева Т.К. Выделение и идентификация индивидуальных оксиэтильных эфиров n-алифатических кислот с помощью критических наноэмульсий // Журнал общей химии 2017.Т.87.Вып.8, с.1362-1366.
8. Нәсәнов Ә.А., Даşдйева Т.К. Neftyiğici nanoemulsiya komponentləri üçün xassə-quruluş əlaqələrinin tədqiqat nəticələri haqqında // Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində 8-13 dekabr 2016-cı il tarixində Azərbaycan Respublikası müstəqilliyinin 25 illiyinə həsr olunan Tələbələrin 65-ci Elmi-Texniki Konfransının tezislər toplusu. Bakı: 2016, s.84.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ НАНОДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД ОТ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ ПЕРВИЧНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Т.К.Дашдиева

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
turanamammadova15@gmail.com*

В статье рассматривается решение современной научной проблемы экологического, технологического и экономического значения, связанной с очисткой нефти от пластовой воды и пластовой воды от нефти и борьбой со всеми видами нефтяных нанокolloидов с помощью инновационных нанотехнологий. Были изложены основные требования к деэмульгаторам, новый механизм разложения нефтяных эмульсий, а также экономическая эффективность от результатов внедрения.

Ключевые слова: *нанодэмульгаторы, очистка нефти от пластовой воды и пластовой воды от нефти, требования к деэмульгаторам, новый механизм разрушения нефтяных эмульсий.*

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF NANODEMULSIFIERS FOR THE TREATMENT OF FORMATION WATER FROM OIL IN CONDITIONS PRIMARY PREPARATION OF OIL

T.K.Dashdiyeva

*Azerbaijan State Oil and Industry University
turanamammadova15@gmail.com*

The paper considers the solution of a modern scientific problem of environmental, technological

and economic importance related to the purification of oil from formation water and formation water from oil and the fight against all types of oil nanocolloids using innovative nanotechnology. The basic requirements for demulsifiers, a new mechanism for the decomposition of oil emulsions, as well as economic efficiency from the implementation results, were outlined.

Keywords: *nanodeemulsifiers, oil purification from formation water and formation water from oil, the basic requirements for demulsifiers, a new mechanism for the decomposition of oil emulsions.*

UOT:542.943.665.766.2

KEÇİD METALLARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ NANO γ - Al_2O_3 KATALİTİK SİSTEMLƏRİNİN İŞTİRAKI İLƏ NEFTİN NAFTEN-PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİNİN AEROB OKSİDLƏŞMƏ PROSESİNİN TƏDQIQI

G.Y. Rüstəmli

AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
gulayrustemli.94@mail.ru

Məqalədə Azərbaycan neftləri qarışığının dizel fraksiyasından ayrılmış naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada havanın oksigeni ilə yeni, nanoölçülü heterogen katalitik sistemlərin iştirakı ilə oksidləşdirilməsindən bəhs olunmuşdur. Oksidləşmə prosesində katalizator kimi 10 və 20% kütlə miqdarında götürülmüş fərdi Cr-, Co-, Mn- duzları ilə modifikasiya olunmuş nano γ - Al_2O_3 -dən istifadə edilmişdir. Eyni zamanda, sübut edilmişdir ki, metal duzlarının müxtəlif nisbətlərdə qarışığının iştirakı ilə də oksidləşmə prosesi aparılıqda onların katalitik aktivliyi artır, sinergetik effekt yaranır, bu isə məqsədli məhsulların çıxımının yüksəlməsinə səbəb olur.

Açar sözlər: dizel fraksiyası, maye fazada oksidləşmə, sintetik neft turşuları, oksiturşular, zol-gel metodu, nano γ - Al_2O_3 .

GİRİŞ

Neftdən ayrılan karbohidrogenlərin qiymətli oksigenli məhsullara çevrilməsi neft-kimya sintezində aktual problemlərdən biridir. Ədəbiyyatlarda neft karbohidrogenlərinin müxtəlif tip katalizatorların iştirakı ilə oksidləşməsi yolu ilə kimya sənayesində və neft-kimya sintezində böyük praktiki əhəmiyyətə malik oksigenli birləşmələrin alınmasına dair silsilə məlumatlar verilmişdir [1,2]. Neft karbohidrogenlərinin oksigenli birləşmələrə oksidləşdirici konversiyası təbii karbohidrogen xammalının effektiv rəşional emal üsullarındandır. Xammal mənbəyi kimi neftin parafin fraksiyasını [3,4], naften karbohidrogenlərini [5], neft tullantılarını [6] və s. misal göstərmək olar. Neft karbohidrogenlərinin qiymətli oksigenli birləşmələrə oksidləşməsi artıq keçən əsrin ortalarından tədqiq olunur. Bu sahədə müxtəlif tərkibli və quruluşlu metal oksidləri, $KMnO_4$, təbii neft turşularının metal duzları (dəyişkən valentli), füllerenlər, metal saxlayan karbon nanoborular, qrafen və onun metal duzları ilə modifikasiya formaları və s. kimi katalizatorlardan istifadə etməklə bir çox tədqiqatlar aparılmışdır [4,7-11]. Tədqiq edilən işlərdə əsas məqsəd oksidləşmə prosesini selektiv olaraq sintetik neft- və oksiturşular (SNT və ONT) qarışığının yüksək çıxımla alınması istiqamətinə yönəltmək olmuşdur, çünki SNT və ONT neft-kimya sintezində daha çox tələb olunan məhsullardan sayılır.

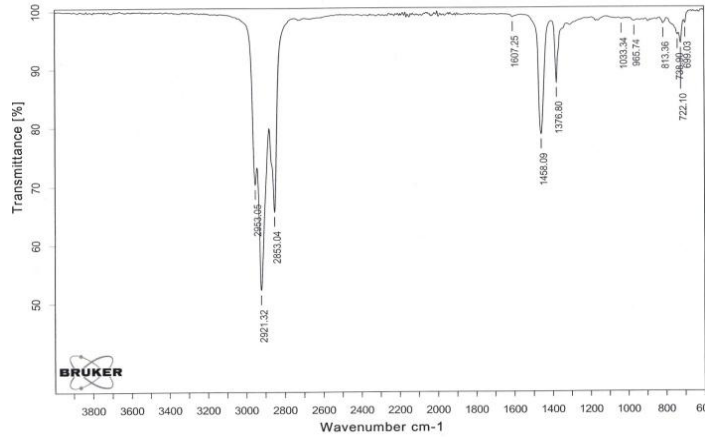
Beləliklə, neft-kimya sənayesinin başlıca sahələrindən biri neft karbohidrogenlərinin oksigenli birləşmələrə, xüsusilə sintetik neft turşularına oksidləşməsidir. Hazırda bu sahə bu mürəkkəb mexanizmə aid yeni təcrübi faktlar, tədqiqat metodları, katalitik və antikatalitik sistemlərin optimallaşması və modelləşməsi, tətbiq sahələri istiqamətində inkişaf etməkdədir. Qeyd etmək lazımdır ki, sintetik neft turşuları təbii neft turşularının ən optimal əvəzədiciləridir və onların törəmələri əsasında korroziya inhibitorları, yağ və yanacaqlara aşqarlar, bakterisidlər, homogen

katalizatorlar, plastifikatorlar və s. kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Deməli, neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsilə sintetik neft- və oksitürşular qarışığının alınması olduqca aktual problemdir və böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Təqdim edilmiş məqalənin əsas məqsədi Azərbaycan neftləri qarışığının dizel fraksiyasından ayrılmış naften-parafin fraksiyasını yeni, nanoölçülü katalitik sistemlərin iştirakı ilə maye fazada havanın oksigeninin iştirakında oksidləşdirməklə yüksək çıxımla sintetik neft- və oksitürşular qarışığının alınmasından ibarətdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Tədqiqat işinin yerinə yetirilməsi üçün xammal olaraq Azərbaycan neftləri qarışığının 190-330°C temperaturda qaynayan fraksiyası götürülmüşdür. Oksidləşmə prosesindən əvvəl fraksiya aromatiksizləşdirilmişdir. Aromatiksizləşmə prosesi 98%-li H₂SO₄ iştirakında aparılmış və prosesdən sonra fraksiyanın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı ~1% (sulfolaşma metodu ilə) təşkil etmişdir. Aromatiksizləşmədən sonra fraksiyanın İQ- spektri Almaniyanın BRUKER firmasının istehsalı olan ALPHA İQ-Furye spektrometrində 600-4000 sm⁻¹ dalğa tezliyi hüdudunda çəkilmiş və şəkil 1-də təqdim edilmişdir.



Şəkil 1. Dizel fraksiyasının aromatiksizləşmədən sonra İQ spektri

Şəkil 1-də verilən İQ- spektrinə əsasən aromatiksizləşmədən sonra alınan fraksiyanın aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə olunur: CH₃ və CH₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya (722, 1376, 1458 sm⁻¹) və valent (2853, 2921, 2953 sm⁻¹) rəqsləri; naftenlərin CH₂ qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya (965, 1033 sm⁻¹) rəqsləri; benzol həlqəsinin C-C rabitəsinin valent (1607 sm⁻¹) rəqsləri; benzol həlqəsinin C-H rabitəsinin deformasiya (699, 738, 813 sm⁻¹) rəqsləri. Müəyyən edilmişdir ki, aromatiksizləşmə prosesindən sonra fraksiyanın tərkibində 58.52% parafin, 39.98% naften, ~2%-ə qədər aromatik karbohidrogenlər vardır.

Aromatiksizləşdirilmiş dizel fraksiyası maye fazada havanın oksigeni ilə nanoölçülü γ -Al₂O₃ üzərində CVD metodu ilə keçid metallar (Cr, Co, Mn) yerləşdirilmiş katalitik sistemlərin iştirakı ilə oksidləşdirilmişdir. Qeyd edək ki, bu katalitik sistemlərin neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsi prosesində istifadəsi ilk dəfə olaraq bizim tərəfimizdən həyata keçirilmişdir. Oksidləşmə prosesi barbotaj qurğusunda, havanın verilmə sürəti 300 l/kq-saat, katalizatorun xammala görə miqdarı 0.2% kütlə olmaqla, 135-140°C-də, 5 saat müddətində aparılmışdır. Nano γ -Al₂O₃

sintezi zol-gel metodundan istifadə olunmaqla həyata keçirilmişdir [12,13]. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kristalhidratının suda məhlulu $40^\circ C$ -də 2 saat ərzində stabiləşdiricilərin (monoetanolamin (MEA) və ya dietanolamin (DEA)) iştirakı ilə hidrolizə uğradılmaqla zol alınmış, sonra temperaturu $90^\circ C$ -yə yüksəltməklə zoldan bemit geli əldə edilmiş və alınan gel ionsuzlaşdırılmış distillə suyu ilə bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra əvvəl $120-150^\circ C$ -də qurudulmuş, daha sonra mufel sobasında $800^\circ C$ temperaturda 6 saat qızdırılmaqla nano $\gamma-Al_2O_3$ hissəciklərinə çevrilmişdir. Növbəti mərhələdə nano $\gamma-Al_2O_3$ məsələlərinə hopdurulma metodu ilə 10% metal duzları ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) yerləşdirilmiş, sonda “Qaz fazada kimyəvi çökdürmə” (CVD) qurğusunda arqon və hidrogen qazlarının iştirakı ilə xüsusi şəraitdə emal olunmaqla nanokatalizatorlar sintez edilmişdir.

Rentgen faza analizi TD-3500 difraktometrində monoxromatik şüalanmada ($CuK_\alpha(\alpha=1,541 \text{ \AA}, Ni\text{-filtr})$) çəkilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Mn-, Cr-, Co-, duzları ilə modifikasiya olunmuş nano $\gamma-Al_2O_3$ iştirakı ilə naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşmə prosesinin nəticələri cədvəl 1 və cədvəl 2-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 1.

Naften-parafin karbohidrogenlərinin 10% kütlə miqdarında Mn-, Cr-, Co-duzları ilə modifikasiya olunmuş $\gamma-Al_2O_3$ -in katalitik iştirakı ilə maye fazada aerob oksidləşmə prosesinin nəticələri

Katalizator, 0.2% kütlə	Oksidat		Alınan məhsullar					
	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	SNT		ONT		SNT+ONT, %	Sabunlaşmayan hissə, %
			T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %		
A-1	53.4	97.5	150.0	17.5	140.0	13.0	30.5	69.5
A-2	66.5	98.2	174.4	12.5	155.0	9.5	22.0	78.0
A-3	60.9	97.0	131.0	14.0	124.1	15.0	29.0	71.0
B-1	56.9	98.1	125.4	22.1	122.1	16.6	38.7	61.22
B-2	41.3	95.2	119.8	12.8	106.2	11.9	24.7	75.3
B-3	51.1	95.4	126.3	16.0	122.9	13.7	29.7	70.3

Qeyd: A- stabiləşdiricisi kimi MEA-dan, B isə stabiləşdiricisi kimi DEA-dan istifadə edilməklə alınmış nano $\gamma-Al_2O_3$; A-1, A-2, A-3, uyğun olaraq, A-nın, B-1, B-2, B-3 isə B-nin, uyğun olaraq, Mn-, Cr- və Co duzları ilə modifikasiyalardır.

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, DEA-dan istifadə etməklə alınmış katalizatorların katalitik aktivliyi MEA-dan alınan katalizatorlara nisbətən daha yüksəkdir. Belə ki, A-1, A-2, A-3 katalizatorlarının iştirakı ilə naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşməsi zamanı alınan SNT+ONT-nin çıxımı, uyğun olaraq, 30.5%; 22%; 29% olduğu halda, B-1, B-2, B-3-ün iştirakı ilə bu göstəricilər 38.7%; 24.7% və 29.7% təşkil edir. Bu da MEA-dan və DEA-dan alınan nano γ -Al₂O₃-in məsələlərinin ümumi həcmələrinin fərqli olması ilə izah edilə bilər. Belə ki, DEA iştirakı ilə alınmış nano γ -Al₂O₃-in bu göstəricisi daha böyükdür. Heterogen katalizdə isə məlumdur ki, katalizatorun kimyəvi aktivliyi səthin həcmi ilə proporsionaldır. Belə ki, bu halda aktiv mərkəzlər səth boyu paylanaraq sərbəst radikalların əmələ gəlməsini sürətləndirir. Bu baxımdan “B” seriyadan olan katalizatorlar daha yüksək katalitik aktivlik göstərərək yüksək çıxımla SNT+ONT alınmasına şərait yaradır. Metal ionlarının prosesə təsirinə gəldikdə isə cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, hər iki hal üçün Mn duzu ilə modifikasiya olunmuş nano γ -Al₂O₃-in iştirakı ilə nəticələr daha yüksək olmuşdur: A-1 katalizatoru iştirakı ilə SNT+ONT-nin çıxımı 30.5; B-1 ilə isə 38.7% təşkil etmişdir.

Cədvəl 2.

Naften-parafin karbohidrogenlərinin 20% kütlə miqdarında Mn-, Cr-, Co- duzları ilə modifikasiya olunmuş γ -Al₂O₃-in katalitik iştirakı ilə maye fazada aerob oksidləşmə prosesinin nəticələri

Katalizator, 0.2% kütlə	Oksidat		Alınan məhsullar					
			SNT		ONT		SNT+ONT, %	Sabunlaşmayan hissə, %
	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %		
C-1	50	98.1	132	18.54	112.93	15.5	34.04	65.96
C-2	53.1	98.2	135.97	17.2	121.42	15	32.2	67.8
C-3	56.73	96	118	18.5	109.57	15.2	33.7	66.3
D-1	62	98	125.8	25.2	100.8	15.4	40.6	59.4
D-2	48	98.4	132.76	22.55	120.57	16.57	39.12	60.88
D-3	53.6	97	128.2	23	118	15	38	62

Qeyd: C- stabilşdiricisi kimi MEA-dan, D isə stabilşdiricisi kimi DEA-dan istifadə edilməklə alınmış nano γ -Al₂O₃; C-1, C-2, C-3, uyğun olaraq, C-nin, D-1, D-2, D-3 isə D-nin, uyğun olaraq, Mn-, Cr- və Co duzları ilə modifikasiyalarıdır.

Tədqiqatlar davam etdirilərək nano γ -Al₂O₃-in alınmasında stabilşdirici olaraq MEA və DEA istifadə edilsə də, cədvəl 1-də göstərilən A və B seriyasından olan katalizatorlardan fərqli olaraq cədvəl 2-də olan C və D seriyasından olan katalizatorlarda Mn-,Cr-,Co- duzlarından 10% deyil, 20% kütlə miqdarında götürülərək

nano γ - Al_2O_3 modifikasiya edilmiş və aromatisizləşdirilmiş dizel fraksiyasının havanın oksigeni ilə oksidləşdirilməsi prosesində heterogen katalizator kimi istifadə olunmuşdur. Əldə olunan nəticələrdən görüldüyü kimi, katalizatorlarda modifikasiya üçün istifadə olunan keçid metalları duzlarının faizlə miqdarı artırıldıqda sintetik neft və oksi turşular qarışığının çıxımının faizlə miqdarı daha yüksəkdir. Belə ki, cədvəl 1-də verilən SNT+ONT çıxımları üçün orta qiymət 29.1% olduğu halda, cədvəl 2-də qeyd olunan SNT+ONT-nin çıxımları üçün bu göstərici 36.28% təşkil edir. Heterogen katalizdə məlumdur ki, katalizatorun kimyəvi aktivliyi səthin həcmi ilə proporsionaldır. Belə ki, bu halda aktiv mərkəzlər səth boyu paylanaraq sərbəst radikalların əmələ gəlməsini sürətləndirir. Stabilləşdirici kimi MEA və DEA istifadə olunaraq sintez edilən nano γ - Al_2O_3 -in məsamələrinin ümumi həcmi nə qədər çox keçid metalları ilə modifikasiya olunarsa, oksidləşmə prosesində reaksiya gedişində bir o qədər sərbəst elektron yaranma ehtimalı artır. Modifikasiya zamanı götürülən metal duzlarının kütləcə miqdarının daha çox istifadəsi metal ionlarının miqdarının artması daha çox məsamələrə yerləşməyə və aktiv mərkəzlərin sayının artmasına səbəb olur. Nəticədə metal duzlarının kütləcə 10%-dən 20%-ə artırılması neft turşularının çıxımına da müsbət mənada təsir edir. Eyni zamanda, bizim tərəfimizdən naften-parafin karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesində adları çəkilən katalizatorların müxtəlif nisbətlərdə qarışığının katalitik təsiri də tədqiq edilmişdir. Nəticələr cədvəl 3-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 3.

Naften-parafin karbohidrogenlərinin 10% kütlə miqdarında Mn-, Cr-, Co- duzları ilə modifikasiya olunmuş γ - Al_2O_3 -in müxtəlif nisbətlərdə qarışığının katalitik iştirakı ilə maye fazada aerob oksidləşmə prosesinin nəticələri

Katalizator, 0.2% kütlə	Oksidat,		Alınan məhsullar							
	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	SNT			ONT			SNT+ONT, %	Sabunlaşmayan hissə, %
			T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %	T. ə., mqKOH/q	Çıxım, %				
A-1:A-2=1:3	59.0	97.6	130.0	18.5	125.1	16.0	34.5	65.5		
A-3:A-2=1:3	60.1	97.4	120.5	20.9	119.1	18.0	38.9	61.1		
B-1:B-2=1:3	52.2	97.6	132.0	23.0	117.0	17.9	40.9	59.1		
B-3:B-2=1:3	56.1	97.0	128.4	18.2	120.4	16.2	34.4	65.6		

Cədvəl 3-dən görünür ki, katalizatorlardan birgə istifadə edildikdə nəticələr nəzərəcarpacaq dərəcədə yüksəlir. Belə ki, katalizatorları ayrı-ayrılıqda istifadə etdikdə alınan turşular qarışığının çıxımı üçün orta qiymət 29.1% təşkil etdiyi halda, katalizatorları qarışıq şəkildə götürüldükdə bu qiymət 37.2% olmuşdur. Bu da bir daha katalizatorların birgə istifadəsi zamanı sinergetik effektin yaranmasını və bununla da, katalitik aktivliyin artmasını sübut edir.

NƏTİCƏ

Beləliklə, aparılan təcrübələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, naften-parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi prosesində 10% Mn-,Cr-,Co-la modifikasiya olunmuş (stabiləşdirici olaraq monoetanol götürməklə sintez edilmiş) nano γ -Al₂O₃ katalizatoru istifadə olunduqda oksi- və sintetik neft turşuları qarışığının çıxımı üçün orta qiymət 27.1%, stabiləşdirici kimi dietanolamin istifadə olunduqda isə bu qiymət 31.03% olmuşdur. Digər təcrübələrdə 20% Mn-,Cr-,Co-la modifikasiya olunmuş nano γ -Al₂O₃ katalizatorunda -stabiləşdirici kimi monoetanolamin götürüldükdə orta qiymət 33.31%, dietanolamin götürüldükdə isə uyğun olaraq 39.24% nəticə əldə edilmişdir.

Belə nəticəyə gəlinmişdir ki, təcrübələrdən hesablama yolu ilə alınan orta qiymətlərdə görünən bu fərqlərin əsas səbəbləri istifadə olunan katalizatorların alınmasında götürülən stabiləşdiricidən, metalların aktivlik dərəcəsi və oksidləşmə reaksiyalarında istifadə olunan katalizator miqdarından asılıdır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Литвинцев И.Ю. Процессы окисления в промышленной органической химии //Соросовский образовательный журнал, 2004, Т.8, № 1, с.24-31
2. Babanlı N.N., Əfəndiyeva L.M., Mahmudova L.A., Əzizbəyli A.R., Musalı V.X. Sintetik oksi-, neft turşuları əsasında alınmış amidoamin, imidazolinlər və onların komplekslərinin bakterisid-inhibitor xassələrinin tədqiqi. // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin xəbərləri jurnalı. 2018, cild 20. № 2 (112).Bakı, s.33-38
3. Maleville X., Faure D., Leqros A., et al. Oxidation of Mineral Base Stocks of Petroleum Origin-Relationship Between Chemical-Composition, Thickening and Oxidized Degradation Products. // Rev.I. Fr. Petrol, 1995, Vol. 50, № 3, pp.405-443
4. Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Соколова В.В. и др. Новые наноразмерные катализаторы окисления углеводородов кислородом на основе металлокомплексов. // Вестник КазНУ. Серия химическая, 2012, № 4(68), с.29-37
5. Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г. и др. Окислительная функционализация цикланов в присутствии солей переходных металлов. // Химия в интересах устойчивого развития, 2018, № 2, с.115-123
6. Antoshkin A.S. Liquid-Phase Oxidation of Petroleum Wastes. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1991, Vol. 27, № 11-12, pp. 596-599
7. Zeinalov E.B., Nasibova G.G. Peculiarities of the aerobic oxidation of oil hydrocarbons catalysed by carbon nanocompounds. // The reports of National Academy of Sciences of Azerbaijan, 2016, Vol. LXXII, №1, pp.44-48.
8. Yang J.H., Yang D., Tang P., Ma D. Liquid-Phase Heterogeneous Catalytic Reactions by Metal-Free Graphene-Based Catalysts. // Acta Phys. Chim. Sin., 2016, Vol. 32, is.1, pp.75-84
9. Efendiyeva L.M., Aliyeva L.I., Ismailov E.G. et all. Aerobic Oxidation of a Naphtene-Paraffin Concentrate in the Presence of Reduced Graphene Oxide. // Petroleum Chemistry, 2018, Vol. 58, is.7, pp.542-547
10. Abbasov V.M., Afandiyeva L.M., Rustamli G.Y, Babanlı N.N et all Liquid phase axidation of naphthene-paraffinic hydrocarbons of diesel fraction in the catalytic presence of reduced graphene oxide. / 7th Rostocker International Conference:

- “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” Thermam 2018 (26-27 July), Rostock, Germany, pp.59
11. Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M., Abbasov V.M. et all. Study of oxidation process of naphthene-paraffinic concentrate in the precense of the reduced graphene oxide modified by different Mn salts. // Processes of petrochemistry and oil-refining, 2017, Vol. 18, № 3 (65), pp. 202-214
 12. Толчев А.В. Фазовые и структурные превращения оксидных соединений алюминия с различной степенью дисперсности. // Вестник Чел. Гос Ун-та, 2011, №39 (254), Вып. 12, с.24-29
 13. Пай З.П., Бердникова П.В., Толстикова А.Г., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В. Межфазное каталитическое окисление органических соединений пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксометаллатов. // Катализ в промышленности, 2006, №5, с.12-23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАФТНО-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ - γ - Al_2O_3 МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Г.Ю. Рустамли

Институт Нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана
gulayrustemli.94@mail.ru

В статье описывается процесс жидкофазного окисления кислородом воздуха нафтно - парафиновых углеводородов, выделенных из дизельной фракции смеси Азербайджанских нефтей в присутствии новых наноразмерных гетерогенных каталитических систем. В качестве катализатора процесса окисления был использован нано γ - Al_2O_3 , модифицированный 10 и 20% солями Cr-, Co- и Mn. Было доказано, что при проведении процесса окисления в присутствии различных концентраций солей металлов их каталитическая активность увеличивается, и создается синергетический эффект, приводящий к увеличению выхода целевых продуктов.

***Ключевые слова:** дизельная фракция, жидкофазное окисление, синтетические нефтяные кислоты, оксикислоты, метод золь-геля, нано γ - Al_2O_3 .*

STUDY OF AEOROBIC OXIDATION PROCESS OF NAPHTHENE-PARAFFINIC HYDROCARBONS OF PETROLEUM IN THE PRESENCE OF NANO γ - Al_2O_3 CATALYTIC SYSTEMS MODIFIED BY TRANSITION METALS

G.Y. Rustamli

Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences
gulayrustemli.94@mail.ru

The paper deals on oxidation of naphthene-paraffinic hydrocarbons extracted from Azerbaijani petroleum mixtures diesel fraction by atmospheric oxygen in liquid phase in the presence of



new, nano-sized heterogeneous catalytic systems. Nano γ -Al₂O₃ modified by individual Cr-, Co-, Mn-salts in 10 and 20% mas. was used as a catalyst in the oxidation process. Simultaneously, it was proved, that carrying out oxidation process in the presence of metal salts in different ratios causes increase in catalytic activity, forming the synergetic effect and therefore, the rise in the target products yield.

Keywords: *diesel fraction, oxidation in liquid phase, synthetic petroleum acids, oxyacids, sol-gel method, nano γ -Al₂O₃.*

UOT:54:51

İZOTERMİK REAKSIYANIN SÜRƏTİNİN TƏYİNİNİN QEYRİ-SƏLİS MODELİ

M.M. Cəfərli

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
mehsetibabanli@gmail.com

Kimya elminin bugünkü inkişaf səviyyəsi Hesablama kimyasından istifadəni dəstəkləyir. Bu sahədə elmi ədəbiyyatlarda olan işlər kimyəvi reaksiyaların öyrənilməsinə yeni yanaşmaların tətbiq olunmasını bir zərurət olaraq ortaya çıxarıb. Bu işdə birinci tərtib izotermik reaksiyanın sürətinin qeyri-müəyyən mühitdə qiymətləndirilməsi modelinin təhlili məsələsinə baxılır. Modelin keyfiyyətliliyini ifadə edən parametrlərin təyini yanaşmaları təhlil edilib, müvafiq göstəricilərin hesablanması proseduru verilib. Yerinə yetirilən iş Hesablama kimyasına əsaslanır.

Açar sözlər: qeyri-səlis məntiq, qeyri-səlis model, kimyəvi reaksiya, reaksiyanın sürəti.

GİRİŞ

Kimya elminin sürətli inkişafı onun digər elmlərlə qarşılıqlı əlaqəsini şərtləndirir. İnformasiya emalı üsul və vasitələrindən kimyəvi proseslərin davranışının təhlilində istifadə olunur. İnformasiyanın təbiəti kimyəvi proseslərə nəzarət edilməsində zəruri olan faktorlardandır. Belə ki, kimyəvi proseslərin davranışı haqqında kifayət qədər məlumat olmadıqda ona nəzarət etmək çətindir. Buna səbəb prosesi xarakterizə edən parametrlərin dəqiq təyin olunma bilməməsidir.

Belə problemlər linqvistik ölçü əsasında qərarlar qəbul edən insan operatoru tərəfindən idarə olunur. Bu proseslər böyük həcmli verilənlərlə xarakterizə olunarsa, ona nəzarət etmək tədqiqatçıdan yeni təcrübi bilik tələb edir ki, bu da tətbiqi kimya və informasiya texnologiyaları ilə əlaqədardır. Belə hallarda verilənlərdən faydalı biliyin əldə edilməsi aktual məsələdir [1-2]. Digər tərəfdən uzun illər boyu aparılan eksperimentlər, kimyəvi reaksiyalar üzrə elmi ədəbiyyatlarda toplanmış verilənlər bazasında milyonlarla verilənlər yerləşdirilib. Təcrübə aparmaq əvəzinə o verilənlərdən müasir texnologiyalar əsasında yaradılan üsullardan istifadə ilə bilik çıxarmaq və kimyəvi reaksiyaların sürət sabitinin analizində istifadə etmək aktual məsələdir. Burada aktuallığı iki fakt sübut edir: birincisi qoyulan mövzunun işlənməsi kimyanın yeni sahəsi –Computational chemistry-dən istifadəni, ikincisi Soft computing texnologiyasının əsası sayılan qeyri-səlis məntiqdən istifadəni tələb edir. Bu iş hər iki sahəyə əsaslanır.

Kimyəvi reaksiyalar müxtəlif reaksiya sürətləri ilə aparıla bilər. Reaksiyanın sürəti temperatur, hissəciklərin ölçüsü və s asılı olmaqla, normal davam edə və partlayışla nəticələnə bilər. Kimyəvi reaksiyanın sürətinin qeyri-səlis məntiq və təxmini mühakimədən istifadə etməklə təhlilinə [3]-də baxılıb. Digər tərəfdən qeyri-müəyyən parametrlər və dəyişənlərlə kimyəvi reaksiyaların modelləşdirilməsi ilə bağlı tədqiqatlara elmi ədəbiyyatlarda az təsadüf olunur. Belə problemlərin həlli üçün qeyri-səlis məntiqə əsaslanan üsullardan istifadə edilir. Bu üsullar sözlə təsvirə imkan verir. Bildiyimiz kimi, sözlə təsvir olunan informasiya daha asan başa düşülür, lakin onun

emalı klassik riyazi üsullardan istifadə ilə mümkün deyil. Bu işdə izotermik kimyəvi reaksiyanın sürətinin təyininin qeyri-səlis modelinin təhlilinə baxılır.

EXPERİMENTAL HİSSƏ

Məqsəd [3]-də alınan qeyri-səlis model üzrə “Coverage-əhatəetmə”, “Transparency-şəffaflıq”, “Spesifity-spesifiklik” indekslərinin tapılmasıdır. Baxdığımız model[3] Fuzzy C-means qeyri-səlis klasterləşdirmə üsulu ilə statistik verilənlərdən alınmış, məntiqi çıxarılış üsulu əsasında sensitivliyi yoxlanılmışdır. Təhlil edilən qeyri-səlis model 5 qayda bir giriş və bir çıxışdan ibarətdir:

Əgər parçalanmış maddənin qatılığı azdırsa ONDA reaksiyanın sürət sabiti çox zəifdir;
Əgər parçalanmış maddənin qatılığı ortadırsa ONDA reaksiyanın sürət sabiti zəifdir;
Əgər parçalanmış maddənin qatılığı çox böyükdirsə ONDA reaksiyanın sürət yüksəkdir;
Əgər parçalanmış maddənin qatılığı yüksəkdirsə ONDA reaksiyanın sürət sabiti ortadır;
Əgər parçalanmış maddənin qatılığı çox kiçikdirsə ONDA reaksiyanın sürət sabiti lap çox zəifdir.

Yuxarıda əgər-onda tipli qaydalar göstərilmişdir. Göründüyü kimi qaydaların sol və sağ tərəfi (həm giriş, həm də çıxış) qeyri-səlis ədədlərdən təşkil olunub. Giriş və çıxış verilənlərinin təsviri cədvəl 1-də verilib:

Cədvəl 1

Giriş və çıxış verilənlərinin təsviri

Parçalanmış maddənin qatılığı	Qeyri-səlis ədəd	Sürət sabiti	Qeyri-səlis ədəd
Az	(0.3812,0.6152,0.998)	Çox zəif	(0.00011,0.0002,0.0011)
Orta	(0.3812,0.7768,0.998)	Zəif	(0.00011,0.0003,0.0011)
Çox yüksək	(0.3812,0.9867,0.998)	Yüksək	(0.00011,0.0008,0.0011)
Yüksək	(0.3812,0.9036,0.998)	Orta	(0.00011,0.0004,0.0011)
Çox az	(0.3812,0.427,0.998)	Lap çox zəif	(0.00011,0.0001,0.0011)

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

İlk öncə qaydalar bazası üçün “əhatəetmə” indeksinin tapılmasına baxaq. Giriş və çıxış dəyişənlərinin üçbucaq şəklində təsviri $Tr(a,b,c)$ cədvəl 2-də verilib.

Cədvəl 2

Çıxış dəyişənlərinin üçbucaq şəklində təsviri

$Tr(a,b,c)$	a	b	c
Az	0.3812	0.6152	0.998
Orta	0.3812	0.7768	0.998
Çox yüksək	0.3812	0.9867	0.998
Yüksək	0.3812	0.9036	0.998
Çox az	0.3812	0.427	0.998

“Əhatəetmə” əmsalının tapılması verilmiş qaydanın göstərilən intervalı nə dərəcədə əhatə etdiyini ifadə edir. “Əhatəetmə” əmsalı qaydaların giriş hissəsi üçün hesablanır. Giriş verilənlərini a, b və c ilə işarə edərək mənsubiyyət funksiyasının

tapılması ilə “Əhatəetmə” əmsalını müəyyənləşdirmək olar. Mənsubiyyət funksiyası (1) düsturunun köməyi ilə tapılır.

$$\mu = \begin{cases} \frac{x-a}{b-a}; & a \leq x < b \\ 1; & x = b \\ \frac{c-x}{c-b}; & b < x \leq c \end{cases} \quad (1)$$

Göstərilən düsturda x dəyişəni olaraq [0.3812 - 0.998] intervalında 22 nöqtə götürülür və hər bir qaydanın 22 nöqtə üzrə mənsubiyyət funksiyası tapılır. 22 nöqtə üzrə hər bir qaydanın mənsubiyyət funksiyasının qiyməti (2) düsturunun köməyi ilə təyin edilir:

$$h_i(x) = \sum_{k=1}^{p_i} \mu_i^{(k)}(x) \quad (2)$$

Ümumiləşmiş əmsal 3 düsturunun köməyi ilə normallaşdırılaraq [0-1] intervalına gətirilir. Yekun “əhatəetmə” əmsalını tapmaq üçün isə qeyd olunan 22 nöqtənin ədədi ortası tapılır (3).

$$\overline{cov} = \sum_{i=1}^r cov_i/n_i \quad (3)$$

Beləliklə 5 qaydanın girişi üzrə əhatəetmə əmsalı:

$$Cov = 0.545247117 \quad (4)$$

“Şəffaflıq” əmsalı qaydalar bazasının istifadəçi üçün nə dərəcədə anlaşıqlı, başa düşülən olmasını müəyyən edir. “Şəffaflıq” əmsalının tapılması üçün ən çox istifadə olunan üsullardan biri də “Nauck indeks”-inin tapılmasıdır. “Nauck indeksi” aşağıdakı düsturun köməyi ilə tapılır:

Beləliklə, “Nauck indeksi” komplekslik (complexity), əhatəlilik (əhatəetmə) və bölünmə (partition) əmsallarının hasilinə bərabərdir.

$$Nauck\ index = comp \times \overline{cov} \times \overline{part} \quad (5)$$

“Complexity” əmsalı qaydaların çıxış dəyişənlərinin mənsubiyyət funksiyalarının sayının (m) giriş dəyişənlərinin sayına (n) nisbəti ilə ölçülür.

Belə ki, bizdə qaydaların çıxışında 5 fərqli mənsubiyyət funksiyası vardır. Giriş dəyişənlərinin sayı isə hər bir qayda üçün 1 olaraq götürülür.

$$comp = m / \sum_{i=1}^r n_i \frac{5}{1+1+1+1+1} = 1 \quad (6)$$

“Partition” əmsalı hər bir giriş dəyişəni üçün mənsubiyyət funksiyalarının sayını 1 vahid azaldaraq inversinin tapılması ilə əldə olunur.

$$\overline{part} = \sum_{i=1}^r \frac{part_i}{n_i}$$

$$part_i = \frac{1}{p_i-1} = \frac{1}{5-1} = \frac{1}{4} = 0.25 \quad (7)$$

(4), (6)-(7) ifadələrinin nəticələrindən istifadə etməklə Nauck indeksinin qiyməti aşağıdakı kimi olacaqdır.

$$Nauck\ index = comp \times cov \times \overline{part} = 0.545247117 \times 1 \times 0.25 = 0.136311779 \quad (8)$$

“Spesifiklik” əmsalı “cardinality” əmsalı əsasında tapılır (9).

$$Sp(A) = \int_0^{hgt(A)} \frac{1}{|A^\mu|} d\mu \quad (9)$$

5 qaydanın girişi üzrə spesifiklik əmsalı bu şəkildə dəyərləndirilir:

$$Sp = 0.491760052735662 \quad (10)$$

Yuxarıda göstərilən (4), (8) və (10) ifadələri qaydalar bazasına daxil olan 5 qayda üçün müvafiq olaraq “əhatəetmə”, “şəffaflıq” və “spesifiklik” əmsallarını özündə əks etdirir. Əhatəlilik əmsalının hesablanması üçün fraqmenti (cədvəl 3), “spesifiklik” (cədvəl 4) əmsalının hesablanması üçün fraqmenti aşağıda verilib:

Cədvəl 3

Əhatəlilik əmsalının hesablanması üçün fraqmenti

	X	$\mu A1$	$\mu A2$	$\mu A3$	$\mu A4$	$\mu A5$	h	h [^]
x1	0,3812	0	0	0	0	0	0	0
x2	0,427	0,195726	0,115774	0,07564	0,087672	1	1,474812253	0,881296937
x3	0,457	0,323932	0,191608	0,125186	0,1451	0,947461	1,733285241	0,81667869
..
x20	0,9636	0,089864	0,155515	0,96185	0,364407	0,060245	1,631881204	0,842029699
x21	0,9867	0,029519	0,051085	1	0,119703	0,01979	1,220097554	0,944975611
x22	0,998	0	0	0	0	0	0	0
							SUM:	11,99543658
							Əhatəetmə:	0,545247117

Ümumi nəticə aşağıdakı kimidir:

Complexity:1; Coverage:0,545247117; Sp:0,491760053; Partition:0,25; Nauck index:0,136311779

Bu göstəricilər qeyri-səlis modelləri təhlil etməyə və onun yararlılığı haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

Cədvəl 4

Spesifiklik əmsalının hesablanması üçün fraqmenti

Xmin		Xmax		
0,3812		0,988		
a	b	c	Card	Sp
0,3812	0,6152	0,998	0,3084	0,491760053
0,3812	0,7768	0,998	0,3084	0,491760053
0,3812	0,9867	0,998	0,3084	0,491760053
0,3812	0,9036	0,998	0,3084	0,491760053
0,3812	0,427	0,998	0,3084	0,491760053
			Sp:	0,491760053

NƏTİCƏ

Bu işdə izotermik kimyəvi reaksiyanın sürətinin təyininin qeyri-səlis modelinin təhlili aparılmışdır. Modelin komplekslik, keyfiyyətlik, əhatəmə dərəcəsi, dəqiqlik və şəffaflıq xüsusiyyətlərini ifadə edən göstəricilərin qiymətləri təyin edilmişdir. Təklif olunan yanaşma qeyri-səlis modelləşmə ilə məşğul olan tədqiqatçılara modellərini analiz etmək və modelləşdirmə prosesindəki xətalara düzəltmək imkanı verir. Məsələn, qeyri-səlis modelləşdirmədə nəticə mənsubiyyət funksiyası, seçilən implikasiya və məntiqi nəticə çıxarış üsulundan asılı olduğuna görə bu mərhələlərdə seçimdə dəyişiklik etməklə yüksək keyfiyyətli model əldə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Aliev R.A., Aliev R.R., Soft Computing and its Application. World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2001, -444 p
2. Latafat Gardashova, Yunis Gahramanli, Mehseti Babanli. Fuzzy Neural Network Based analysis of the Process of Oil Product Sorption with Foam Polystyrene . Int. Journal of Engineering Research and Application. Vol. 7, Issue 9, (Part -7) September 2017, pp.85-90
3. Babanli M.M. Evaluation of desirable isothermal reactions rate in uncertain environment. Advances In Intelligent Systems And Computing Series, Springer, 2019, pp 366-372

НЕЧЕТКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

М.М.Джафарли

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
mehsetibabanli@gmail.com*

Современный уровень развития химической науки поддерживает использование

*Вычислительной химии. Имеющиеся в научной литературе работы в этой области, выявили необходимость новых подходов в изучении химических реакций. В работе рассматривается анализ модели оценивания скорости изотермической реакции первого порядка в неопределенной среде. Проанализированы подходы к определению параметров, отражающих качество модели, приведена процедура расчета соответствующих показателей. Прделанная работа основывается на применении Вычислительной химии. **Ключевые слова:** нечеткая логика, нечеткая модель, химическая реакция, скорость реакции.*

FUZZY MODEL FOR DETERMINING OF ISOTHERMAL REACTION RATE

M.M. Jafarli

Azerbaijan State Oil and Industry University

mehsetibabanli@gmail.com

The contemporary level of chemical science supports using of Computational chemistry. Researches existing on the scientific literature in this field has revealed the need for new approaches to the study of chemical reactions. In this study discusses the analysis of the model for estimating the rate of first order isothermal reaction in an uncertain environment. Methods of determining parameters representing model efficiency are analyzed and method of calculating corresponding parameters is given. Performed work is based on computational chemistry.

Keywords: *fuzzy logic, fuzzy model, chemical reaction, reaction rate.*