

Qərbi Abşeron neftində radikalların mövcudluğu

M.A. Nəcəfova, k.e.d.,

R.Ə. Cəfərova, k.e.d.,

Y.A. Abdullayeva, t.e.n., N.A. Rzaeva,

N.Q. Ələkrərova, M.A. Bayramov

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: UB və EPR metodları, neft, aromatik karbohidrogenlər, asfalten, fraksiya, metal.

e-mail: maisa.najafova@gmail.com

DOI.10.37474/0365-8554/2023-10-41-45

Радикалы в Западно-Абшеронской нефти

M.A. Наджафова, д.х.н., Р.А. Джафарова, д.х.н., Ю.А. Абдуллаева, к.т.н., Н.А. Рзаева, Н.Г. Алекперова, М.А. Байрамов
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: методы УФ и ЭПР, нефть, ароматические углеводороды, асфальтены, фракции, металлы.

Методами ЭПР и УФ спектроскопии исследованы фракции I-IV групп ароматических углеводородов (АУ) Западно-Абшеронской нефти. В I группе АУ парамагнетизм не обнаружен. В I-III группах АУ обнаружено присутствие гомологов бензола, нафталина, фенантрена и антрацена. Во фракциях нефти 120–230 °С, 150–280 °С регистрируются спектры ЭПР $\Delta H_{\text{max}} = 7.5$ мТл, $g = 2.3$. Подобные радикалы обнаружены в III группе АУ, в которых также в малых количествах обнаружены Mn^{2+} . Во фракциях нефти 140–350 °С, 180–350 °С обнаружены сигналы ЭПР $\Delta H_{\text{max}} = 1.1$ мТл, $g = 2.002$, которые регистрируются также во II группе АУ. В данной группе обнаружены также Со, Mn^{2+} . В IV группе АУ наблюдаются Со и асфальтеновые радикалы.

Radicals in West Absheron oil

M.A. Najafova, Dr. in Ch. Sc., R.A. Jafarova, Dr. in Ch. Sc., Yu.Ə. Abdullayeva, Cand. in Tech., N.A. Rzaeva, N.G. Alekperova, M.A. Bairamov
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: UV and EPR methods, oil, aromatic hydrocarbons, asphaltene, fractions, metals.

Fractions of I-IV groups of aromatic hydrocarbons (AH) of West Absheron oil were studied by EPR and UV spectroscopy. Paramagnetism was not detected in the I group of AH. The presence of homologues of benzene, naphthalene, phenanthrene and anthracene was found in AC groups I-III. In oil fractions 120–230 °C, 150–280 °C EPR spectra are recorded $\Delta H_{\text{max}} = 7.5$ mT, $g = 2.3$. Mn^{2+} were found in small amounts. In oil fractions 140–350 °C, 180–350 °C EPR signals were found $\Delta H_{\text{max}} = 1.1$ mT, $g = 2.002$, which are also recorded in group II AC. Co, Mn^{2+} were also found in this group. In AC group IV, Co and asphaltene radicals are observed.

Yüngül və orta neftlərin ehtiyatı bütün dünyada azaldıqca istehsalat ağır neftlərin cəlb edilməsi günü-gündən artmaqdadır, buna böyük maraq və üstünlük verilir. Bu baxımdan tədqiq etdiyimiz Abşeron və Qərbi Abşeron neftləri ağır neftlər qrupuna daxil olduğu üçün onlara maraq artır. Ağır neftlərdən yeni maddələr almaq üçün müasir texnologiyalar yaradılmalıdır ki, təkrar emal zamanı müxtəlif neft məhsulları alınarkən onların tərkibi, komponentlərin spesifik xassələri öyrənilsin. Bu baxımdan asfalten-qatran maddəsi əsas yer tutur, hansı ki, neft və neft məhsullarında paramaqnetizmi müəyyən edir. Digər tərəfdən, neftin əsas komponentlərində aromatik karbohidrogenlər (AK) mövcuddur. Neftlərdə aromatik karbohidrogenlər radikal şəklində (metilperinaften) 1957-ci ildə P.B. Soqo, M. Naqasaki və 1960-cı ildə Q. Ferdinand [1, 2], sonralar bir sıra müəlliflər tərəfindən müəyyən edilmişdir [3–7]. Karbohidrogen xammalının tərkib və keyfiyyətinin dəridən öyrənilməsi, xammalın əldə edilməsi və emalı effektiv texnologiyaların elmi əsasının yaradılmasında çox aktual məsələdir. Müasir sənaye istehsalı, ketonların, aldehidlərin, aromatik sırası turşularının alınması üçün xammal kimi işlədilən fraksiyalardan AK-lərin alınmasına əsaslanır. Müxtəlif təyinatlı lüminoforlar, işıq stabilizatorları, fototermik oksidləşmənin inhibitorları, üzvi birləşmələrin parçalanmasından alınan fotosensibilizatorların alınması üçün işlədilən karbohidrogen xammalının səmərəli istifadəsi müəyyən marağa səbəb olur.

Neftin əsas komponenti olan AK-lər benzol və onun homoloqlarıdır. Lüminessensiya qabiliyyə-

tinə malik olan üç, daha çox halqalı kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlər mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Neftin ilkin emal prosesindən əsasən əvəzlənmiş lüminessensiya verən üç və daha çox halqalı aromatik karbohidrogenlər alındığı halda, təkrar emal prosesindən isə həm əvəzlənmiş, həm də əvəzlənməmiş aromatik karbohidrogenlərdən ibarət məhsul alınır [7].

Nəticələrin müzakirəsi

Qərbi Abşeron neftinin fraksiyalarına, ГОСТ 11858-66 metoduna əsasən nefti deasfaltlaşdırdıqdan sonra onun I-IV AK-in qruplarını ayrı-ayrılıqda onların paramaqnit xassələri EPR üsulu ilə tədqiq olunub.

EPR spektrlərinin qeyd olunması BRUKER BIO SPIN radiospektrometrin X diapazonunda (tezlik 9.85 Hz) minimum doymuşluq səviyyəsində (0.5 MVt), otaq temperaturunda (25 °C) çəkilmişdir. Şəkil 1-4-də onların EPR spektrləri verilmişdir.

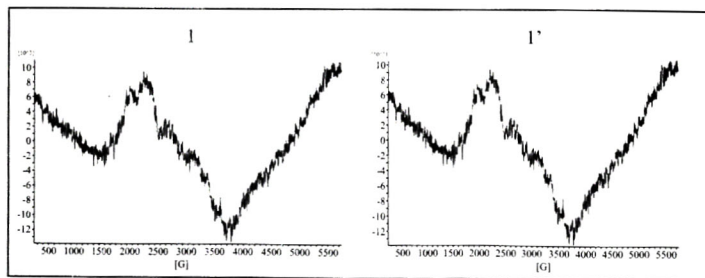
Nəzərə almaq lazımdır ki, radiospektrometrin həssaslığını artıranda EPR signalının xəttinin forması dəyişir (bax: şəkil 1).

I-AK qrupun EPR spektrində paramaqnetizm müəyyən edilməmişdir. II qrup aromatik karbohidrogenlər yüksək qatılığa malik olduqda şəkil

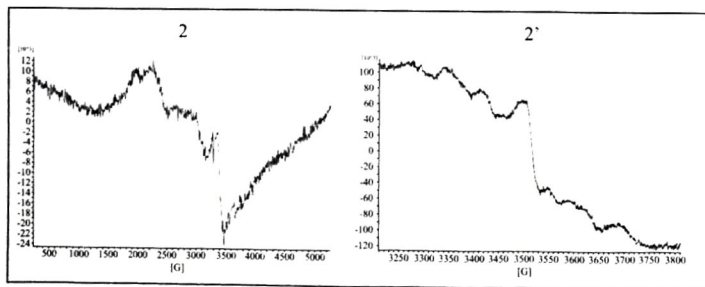
2-də Co ionları $\Delta H_{cm} = 5$ mTl, $g=4.26$, Mn^{+2} -nin komponentləri və tək asfalten signalına çox yaxın EPR signalı ($\Delta H_{cm} = 1.1$ mTl, $g=2.002$) müşahidə olunur. III-qrup AK-də Co, Mn^{+2} – ionların və başqa bir radikal da ($H_{cm} = 7.5$ mTl, $g=2.4$) aşkar edilir (şəkil 3). Bu radikal haqqında aşağıda məlumat verilib. Şəkil 4-də neftin qalığının (IV qrupunun AK-ni) EPR spektri göstərilib. Aydın olur ki, qalıqda Co və asfalten radikalı mövcuddur. Asfalten radikalının çoxluğu hətta Co metalını ekranlaşdırır və onun EPR spektri şəkil 4-də çox zəif müşahidə olunur.

EPR signallarını daha yaxşı görmək üçün şəkil 2 və 3-də 3550–3650 qS maqnit sahəsində böyüdülmüş ölçüdə də verilib. Oxşar radikal Qərbi Sibir neftinin 350–450 °C fraksiyasında Rusiya alimləri tərəfindən kəşf edilib [5]. Bizim apardığımız təcrübələrdə həmin radikal Qərbi Abşeron neftinin 140–350 °C, 180–350 °C fraksiyalarında müşahidə olunur [8].

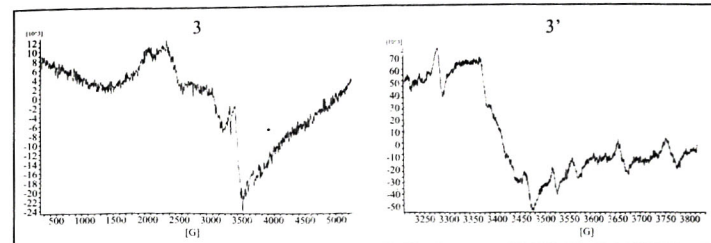
Nativ Qərbi Abşeron neftində asfalten radikalının EPR spektri çox intensivdir $\Delta H_{cm} = 0.8$ mTl, $g=2.0023$, qatılığı – 10^{18} spin./q. Lakin 0–200 °C fraksiyasından başlayaraq EPR spektrinin intensivliyi nisbətən azalır. 85–100 °C fraksiyasından başlayaraq, asfaltenlərin qatılığının kəskin düşməsi qeyd olunur. Bu zaman 120–230 °C, 150–280 °C fraksi-



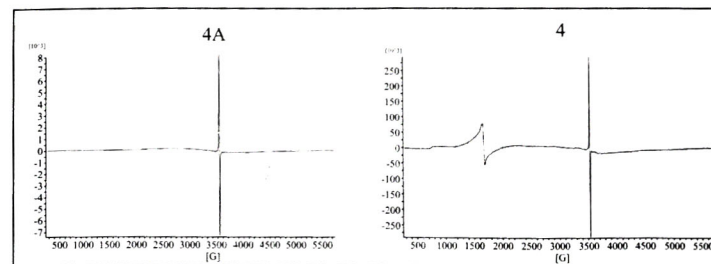
Şəkil 1. Boş rezonatorun (1) və I qrup AK (1') EPR spektrləri



Şəkil 2. II qrup AK-nin (2) və onun böyüdülmüş fragmentinin EPR spektrləri (2')



Şəkil 3. III qrup AK-nin (3) və onun böyüdülmüş fragmentinin EPR spektrləri (3')



Şəkil 4. Qərbi Abşeron neftinin (4A) və IV qrup AK-nin – (4) EPR spektrləri

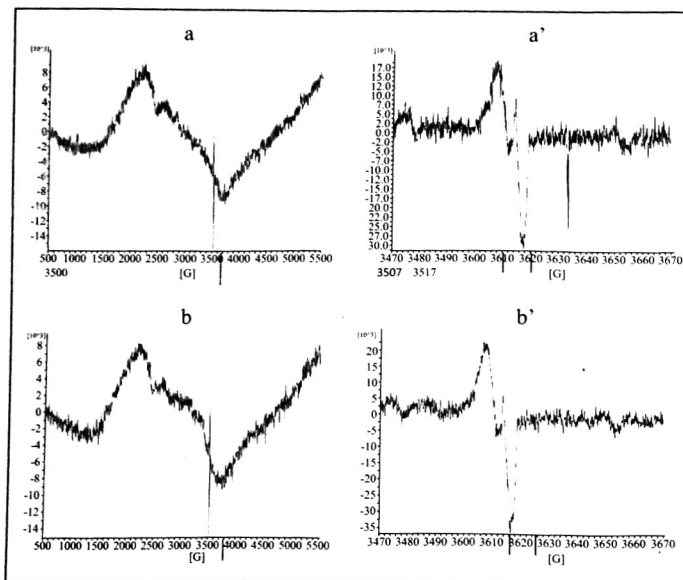
yalarda aydın EPR sinqlet signalı ($\Delta H_{cm} = 7.5$ mTl, $g=2.4$) aşkar edilir. Bu xətt ilk dəfə Qərbi Abşeron neftinin 120–320 °C, 150–280 °C fraksiyalarında kəşf edilib. Qeyd edək ki, signalın eni göstərir ki, bu EPR xətti metal-kompleks birləşmələrinə məxsus ola bilməz. Ehtimal olunur ki, alınan EPR spektri dörd halqalı aromatik karbohidrogenlərə aiddir. Həmin xətt III qrup AK-də də müşahidə olunur. Qərbi Abşeron neftinin 140–350 °C, 180–350 °C fraksiyalarının EPR spektrlərində $\Delta H_{cm} = 1.1$ mTl, $g=1.9$ EPR xətləri qeyd olunmuşdur [8]. Göstərilən xətlər asfalten radikalının spektrinə yaxın yerləşir. Həmin EPR signalı neftin II-qrup AK-a da (radiospektrometrin həssaslığını artıranda) qeyd olunub (bax: şəkil 2). Bu iki fraksiyanın lüminessent rəngi (mavi-bənövşəyi antrasenə və fenantrenə məxsusdur) subut edir ki, onlar yuxarıda adları çəkilən fraksiyalarda əvəz edilmiş aromatik karbohidrogenlərə aiddir. Yəqin, bu həmin haldır ki, asfalten radikalının qatılığı kəskin düşür (onların ekranlaşdırma qabiliyyəti yox olur) və digər radikallar müşahidə olunur.

ППК-4 cıvə lampasının (fırları $\lambda_{ФС} > 200$ nm) müşahidəsi nəticəsində neft məhlulu ləkəsinin lüminessensiyasının açıq-sarımtıl rəngi müəyyən olunmuşdur ki, bunun əsas səbəbi I qrup karbohidrogenlərin tərkibində qatran-asfalten birləşmələri

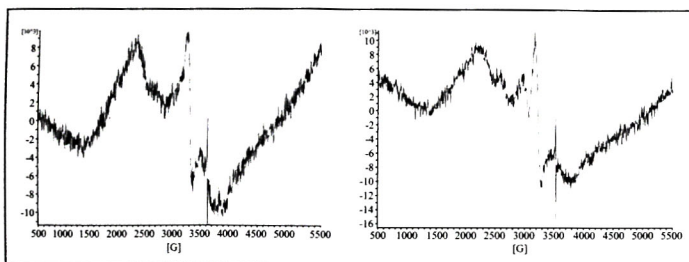
nin ekranlaşaraq AK-in lüminessensiya olunmasına mane olmasıdır. Lakin II və III qruplarda bu birləşmələrin miqdarı azaldıqca AK və onların alkil ilə əvəzlənmiş törəmələri olan naftalin və fenantren bənövşəyi rəngli flüoressensiyası müşahidə edilmişdir.

AK-lərin struktur-qrup tərkibini kəmiyyət baxımından öyrənmək məqsədilə JENWAY firma spektrofotometrindən istifadə olunmuşdur. Bu yüksək həssaslıqlı, müasir ikişüallı spektrofotometrin işlək diapazonu 190–1100 nm-dir. Göstərilən cihaz ölçmələrin dəqiqliyini optimallaşdırmaq məqsədilə tədqiq edilən nümunə və etalon maddədə eyni zamanda ölçmələr aparmağa imkan verən yüksək dayanıqlı optik sistem və sayğaclar təchiz olunmuşdur. Cihazın optik buraxma qabiliyyəti 0.1 nm-dir, ölçmələr və optik spektrlərə aid bütün məlumatların identifikasiyası kompüter vasitəsilə həyata keçirilir. Həyəcənlanma mənbəyi kimi cıvə və közərmə (nakal) lampalarından istifadə edilir. Tədqiqatlar otaq temperaturunda yerinə yetirilir.

AK-in hər birinin ayrı-ayrılıqda miqdarlarının təyin edilməsi üçün əvvəlcə tədqiq edilən nümunə çəkisi 0.01 q-dan çox olmamaqla elektron tərəzidə çəkilir. Həlləddici kimi etalon maddələrdən – heksan, izooktan və s. istifadə olunur ki, bu həlləddicilər tədqiqatların aparıldığı spektral sahələrdə



Şəkil 5. Qərbi Abşeron neftinin (140–350 °C), (180–350 °C) fraksiyaları



Şəkil 6. Qərbi Abşeron neftinin (120–230 °C) və (150–280 °C) fraksiyalarının EPR spektrləri

ışıq kvantlarını udub həyəcənlanmamalıdır.

Alınmış məhlul və etalon həlledici 1 sm-lik düzbucaqlı kvarts küvetlərə tökülür və UB-spektrofotometrə uyğun pəncərələrin qarşısında yerləşdirilərək, nümunələrin spektrləri çəkilir. Alınan üzvi maddənin UB spektrlərindən (şəkil 5, 6)

göründüyü kimi, onların tərkibinə əsasən benzol (200–215 nm), naftalin (220–226 nm), fenantren (245–260), antrasen (272–290) karbohidrogenləri və onların ümumi miqdarı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldə verilmiş məlumatlardan görünür ki, bütün fraksiyalarda benzol törəmələri, alkilla əvəz

Qərbi Abşeron neftində aromatik karbohidrogenlər	AK-nın miqdarı, %				
	Benzolun törəmələri	Naftalin	Fenantren	Antrasen	Cəmi
Metan-naftən karbohidrogenləri	0.5	0.7	0.8	İzlər	2
I qrup AK	13.7	10.2	9.5	0.3	33.7
II qrup AK	20.1	17.	12.1	1.1	50.4
III qrup AK	24.0	28.2	17.1	1.3	70.6

edilmiş naftalin, fenantren və az miqdarda antrasenin olması aşkar edilmişdir ki, onların konsentrasiyası fraksiyalama ilə artır.

Nəticə

Hesab edirik ki, nəzərdə tutulan AK-lərin radikalının əmələ gəlməsi neftin özündə hidrogen atomunu saxlayan birləşmələrin hesabına olur. Belə neft məhsullarına izoparafin, alkilnaftənlər,

asetallar, efirlər, aldehidlər və s. aid etmək olar. Hidrogen atomunun ilkin əmələ gəlməsi fasiləsiz təsir edən ionlaşdırıcı radiasiyanın təbii fonu, Günəşin ultrabənövşəyi şüanın, istilik və s. təsiri nəticəsində əmələ gələ bilər [9–13]. Neftdə reaksia qabiliyyətli H atomunun olması aromatik karbohidrogenlərdə əvəz olunmuş CH_2 , CH_3 qruplarından hidrogen atomunun qopması ilə aromatik radikalın alınmasına gətirə bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Unger F.Q. Neft kimyasının fundamental aspektləri. Qatran və asfaltların təbiəti. – Novosibirsk: Elm, 1995. 187 s.
2. Soqo P.H., Nakazaki M. and Calvin M. Perinaftene Radikal // J Chem Phys., 1957, v. 26, p. 1343.
3. Ferdinand G., Stehling Kenneth, Bartz W. Letter to the editor Identification of Perinaftene Radical in Petroleum Product // J.Chem.Phys., 1960, № 35, p. 1076.
4. Rüstamov M.I., Məmmədov Ə.P. Neftin yüksək temperaturda karbohidrogenlərdə sərbəst radikalın termiki generasiyası // Neft kimyası, 1987, t. 27, № 4, s. 553-562.
5. Unger F.Q., Borodina L.V. Qalıqların paramagnetizminin zamanın asılılığının dəyişməsinin tətbiqi. ЦНИИХТ Нефтехим, 1982, s. 52.
6. Mərdəyev V.R., Məmmədov Ə.P. Neftin yüksək temperaturda karbohidrogenlərdə politsiklik aromatik radikalın varlığı və onların termiki sabilliyi // Neft kimyası, 1991, № 4, s. 528-532.
7. Yəliyeva U.C., Cəfərova R.Ə., Əhmədboyova S.F., Salmanaova C.Q. Suraxanı və Balaxanı quyu neftlərinin kimyəvi tərkibinin müasir İQ- və NMR- spektroskopik metodları ilə birgə tədqiqi // Qafqaz Universiteti, kimya, biologiya, 2016, № 14, № 1, s. 21-26.
8. Nəcəfova M.A., Abdullayeva Yu.F., Əhmədboyova S.F., Yəliyeva U.J., Balakışiyeva S.A., Bəyramov M.A. Qərbi Abşeron neftinin kerosin və dizel fraksiyalarında radikalın varlığı // Neft emalı və neft kimyası, 2019, № 4, s. 32-36.
9. Məmmədov Ə.P., Salmanaova C.Q., Nəcəfova M.A., Əhmədboyova S.F., Cəfərova R.Ə., Yəliyeva U.J. Balaxanı neftinin foto və termoluminesent metodları ilə tədqiqi (oksidləşmə dərəcəsi) // Neft emalı və neft kimyası, 2018, № 3, c. 12-16.
10. Məmmədov Ə.P., Nəcəfova M.A., Cəfərova R.Ə., Salmanaova C.Q., Əhmədboyova S.F. Abşeron regionunun mühitində neftin fotokimyası çevrilmələri // Avtoqaz kompleks+alternative yanacaq, 2018, № 8(68), s. 28-32.
11. Nəcəfova M.A., Məmmədov Ə.P., Mustafayev İ.L., Əhmədboyova S.F., Salimbəyli R.A., Əliyeva S.Z. Ətraf mühitin bəzi Abşeron neftlərinin paramagnetizminə təsiri // Kimya problemləri, 2007, № 2, s. 362-364.
12. Bərayevskiy V.A., Xolmogorov V.E., Terenin A.N. Udma spektrlərində qatılıq effekti və antrasendə adsorbsiya ionlarının EPR spektrləri // DAHCCP, 1963, n. 52, № 5, c. 1143-1146.
13. Potapenko O.K., Doronin V.P., Sorokin T.B. Katalitik kreking şəraitində tiolen birləşmələrinin çevrilməsinə karbohidrogenlərin [H] donor aktivliyinin təsiri // Neft kimyası, 2012, t. 52, № 1, s. 60-66.

References

1. Unger F.Q. Neft kimyasının fundamental aspektləri. Qatran və asfaltların təbiəti. – Novosibirsk: Elm, 1995. 187 s.
2. Soqo P.H., Nakazaki M. and Calvin M. Perinaftene Radikal // J Chem Phys, 1957, v. 26, p. 1343.
3. Ferdinand G., Stehling Kenneth, Bartz W. Letter to the editor Identification of Perinaftene Radical in Petroleum Product // J.Chem.Phys., 1960, № 35, p. 1076.
4. Rustamov M.I., Mamedov E.P. Neftin yuksek temperaturda karbohidrogenlerde sərbəst radikalın termiki generasiyası // Neftkimyası, 1987, t. 27, № 4, s. 553-562.
5. F Unger.Q., Borodina L.V. Galıqların paramagnetizminin zamanın asılılığının deyishmesinin tedbiqi, TSHNINGE Neftexim, 1982, s. 52.
6. Mərdəyev V.R., Mamedov A.P. Neftin yuksek temperaturda karbohidrogenlerde politisiklik aromatik radikalın varlığı və onların termiki sabilliyi // Neftkimyası, 1991, № 4, s. 528-532.
7. Yəliyeva U.C., Dzəfərova R.A., Ahmedboyova S.F., Salmanaova Ch.G. Suraxanı və Balaxanı quyu neftlərinin kimyəvi tərkibinin müasir İQ- və NMR- spektroskopik metodları ilə birgə tədqiqi // Qafqaz universiteti kimya, biologiya, 2016, n. 14, № 1, s. 21-26.
8. Yəliyeva U.J., Balakishiyeva S.A., Bayramov M.A. Qərbi-Abşeron neftinin kerosin və dizel fraksiyalarında radikalın varlığı // Neft emalı və neftkimyası, 2019, № 4, s. 32-36.
9. Mamedov A.P., Salmanaova Ch.Q., Najafova M.A., Ahmedboyova S.F., Jafarova R.A., Yolchuyeva U.J. Balaxanı neftinin foto və termoluminescent metodları ilə tədqiqi (oksidləşmə dərəcəsi) // Neft emalı və neftkimyası, 2018, № 3, s. 12-16.
10. Mamedov A.P., Najafova M.A., Jafarova R.A., Salmanaova Ch.Q., Ahmedboyova S.F. Abşeron regionu mühitində neftin fotokimyası çevrilmələri // Avtoqaz kompleks+alternative yanacaq, 2018, № 8(68), s. 28-32.
11. Najafova M.A., Mamedov A.P., Mustafayev İ.L., Ahmedboyova S.F., Salimbeyli R.A., Aliyeva S.Z. Ətraf mühitin bəzi Abşeron neftlərinin paramagnetizminə təsiri // Kimya problemləri, 2007, № 2, s. 362-364.
12. Barashevskiy V.A., Xolmogorov V.E., Terenin A.N. Udma spektrlərində qatılıq effekti və antrasendə adsorbsiya ionlarının EPR spektrləri // DANSSR, 1963, n. 52, № 5, s. 1143-1146.
13. Potapenko O.K., Doronin V.P., Sorokin T.B. Katalitik kreking şəraitində tiolen birləşmələrinin çevrilməsinə karbohidrogenlərin [H] donor aktivliyinin təsiri // Neftkimyası, 2012, T. 52, № 1, s. 60-66.