



PARAFİN/OLEFİN SİSTEMİNDƏ POST-POLİMERİZASIYA PROSESİNİN TƏDQIQATLARI

Ramin Yaqub oğlu Əkbərov^{1,2}

¹Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti

²Radiasiya Problemləri İnstitutu, AMEA

E-mail: akberovramin.azmiu@gmail.com

Tədqiqatlar parafin/olefin sisteminin müxtəlif konsentrasiyalarda qarışığının radiolizi təmsalında aparılmışdır. Baş verən proseslərin kinetikasi otaq temperaturunda, doza gücünün $P=0.07$ Gy/s, udulan dozanın $D=27-78$ kGy qiymətlərində, binar tərkibdə olefinin 5, 10, 20 və 40 % qatılıqlarında yod ədədinin dəyişməsi öyrənilmişdir. Karbohidrogen qarışıqlarının radiolizini öyrənmək əsas radiasiya-kimyəvi proseslərin təbiəti, nisbi sürəti və nəticədə yaranan məhsullar barədə nəticə çıxarmağa imkan verir. Üzvü yanacaqların xüsusiyyətlərində dönməz dəyişikliklər udulmuş dozadan, temperaturdan asılıdır və şüalanmadan sonra davam edir, molekulların kimyəvi çevrilməsinə səbəb olur. Alkenlərin ən xarakterik reaksiyaları ikiqat bağıın yüksək reaktivliyi ilə izah olunur. Alkenlərin şüalanması polimerləşmə reaksiyalarına səbəb olur. Alkanların radiolizi zamanı isə bəzi məhsulların çıxımı dozadan asılı deyil, artan doza ilə onlar arta da bilər və ya azala da bilər. Bu çıxımlar şüalanma zamanı toplanan doymamış karbohidrogenlərin ikincil reaksiyalarının baş verməsi ilə əlaqədardır. Yanacağın sabitliyi onlarda qeyri-sabit məhsulların tərkibi ilə müəyyən edilir – yod ədədinin və həqiqi qatranların dəyəri ilə qiymətləndirilir.

Açar sözlər: parafin,olefin, radioliz, karbohidrogen, qarışıqlar, konsentrasiya, doza, yod ədədi

GİRİŞ

Mühərrik yanacaqlarının tərkibində olefinlərin konsentrasiyası ilkin xammalın xassələrindən və tərkibindən, habelə alınma texnologiyasından asılı olaraq 10-30% intervalında dəyişir. Bu tərkibə malik olan mürəkkəb sistemlər radiasiya təsirinə məruz qaldıqda müəyyən şərtlər daxilində olefinlərin polimerləşməsi baş verir ki, bu da yanacaqların keyfiyyət xarakteristikasına təsir göstərir. Yaranan polimerin həllolma dərəcəsindən asılı olaraq şüalanmanın təsiri kəsildikdən sonra belə polimerləşmə davam edir, post-polimerizasiya prosesi baş verir. Radiasiya polimerləşmə prosesinin nəzəriyyəsiindən məlumdur ki, bu prosesin sürəti və istiqaməti şüalanan sistemdə olefinin qatılığı, mühitin temperaturu, şüalanma dozası və doza gücündən asılı olur. Neft karbohidrogenlərinin qarışığı, xüsusilə yanacaqlar üçün bu məsələ tədqiq olunmamışdır. Radiasiyanın karbohidrogenlərə təsiri əvvəlki işlərdə təqdim edilmişdir [1-5]. Tədqiqatlar model karbohidrogen qarışığının – heksan/heksen sisteminin radiolizi təmsalında aparılmışdır.

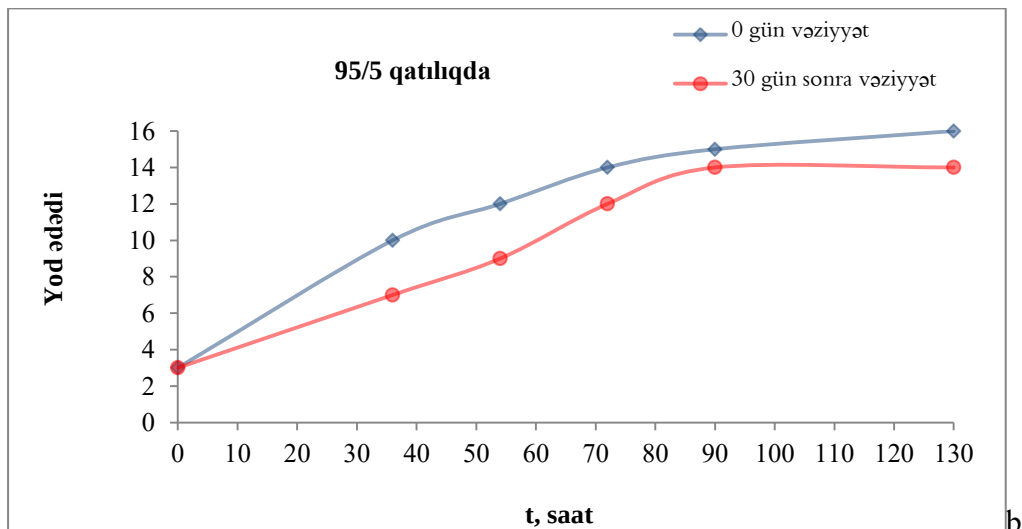
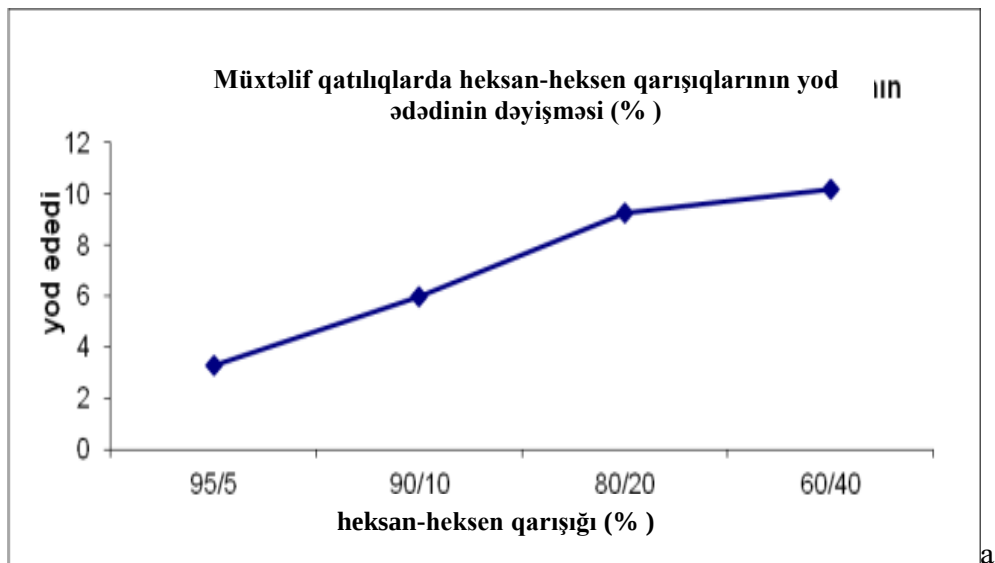
MATERIAL VƏ METODLAR

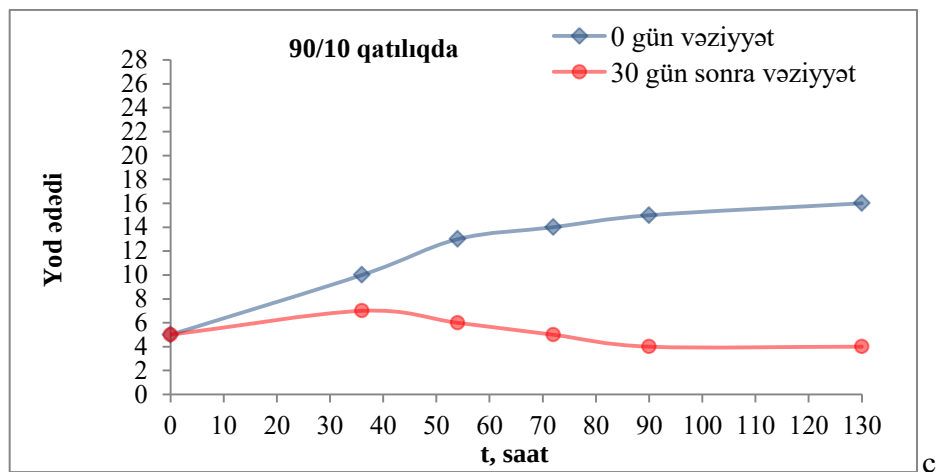
Heksan/heksen sistemində post-polimerizasiya prosesinin sürətinin olefinin konsentrasiyasından və dozadan asılılığı tədqiqatların sonrakı inkişafına istiqamət verəcəkdir. Tədqiqatlar zamanı model karbohidrogen qarışığının – heksan/heksen sisteminin radiolizi nəticəsində şüalanmadan əvvəl və bir ay sonrakı post-radiasiya effektlərinə baxılmışdır. Yod ədədi BRUKER MPA spektromet-rində müəyyən edilmişdir.



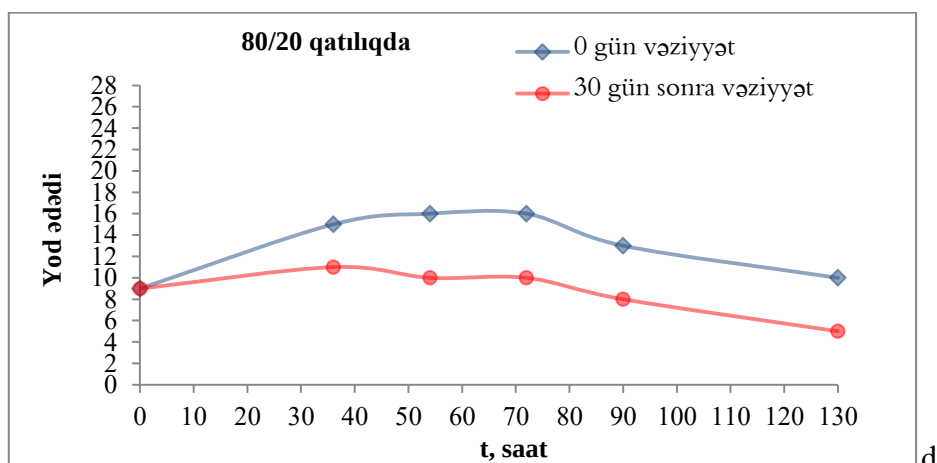
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Model karbohidrogen (müxtəlif qatılıqlarda heksan-heksen qarışığının) fiziki xarakteristikasının dəyişməsinin radiasiya-stimullaşdırılmış polimerləşmə prosesi ilə əlaqədar olmasını əminliklə demək üçün sistemdə ikiqat rabitələrin dəyişməsi prosesini eksperimental olaraq tədqiq etmək lazımdır. Bu baxımdan yod ədədinin ölçülməsi və molekulyar strukturunu tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Yod ədədi yanacaqların kimyəvi qeyri-sabitliyini təyin edən doymamış karbohidrogenlərin mövcudluğunun göstəricisidir. Müxtəlif konsentrasiyalarda heksan-heksen qarışıqlarının şüalanmamış və şüalanmadan 1 ay sonra (şəkil 1-də) nümunələrinin yod ədədinin dəyişməsi göstərilmişdir.

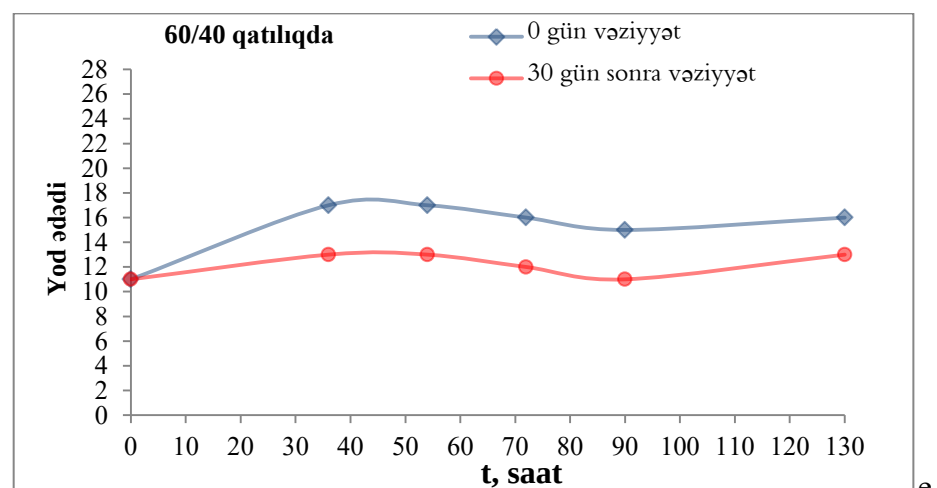




c

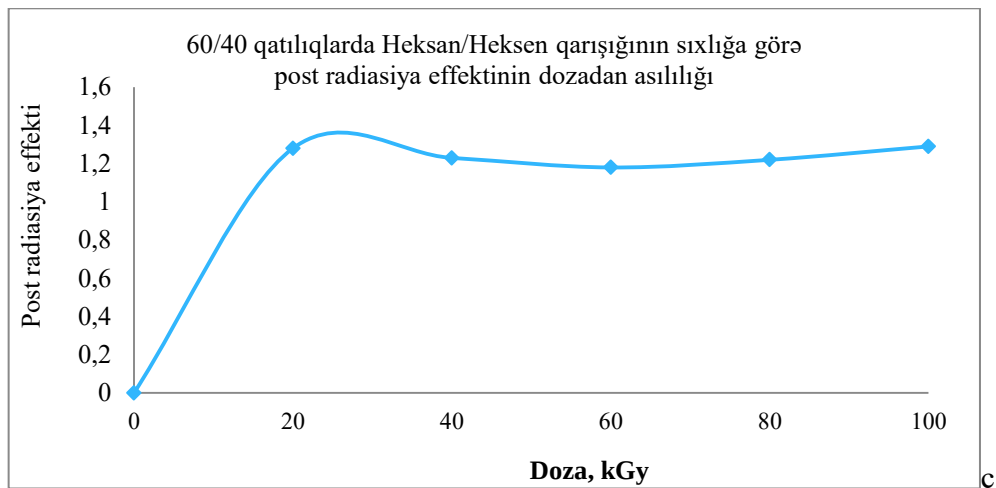
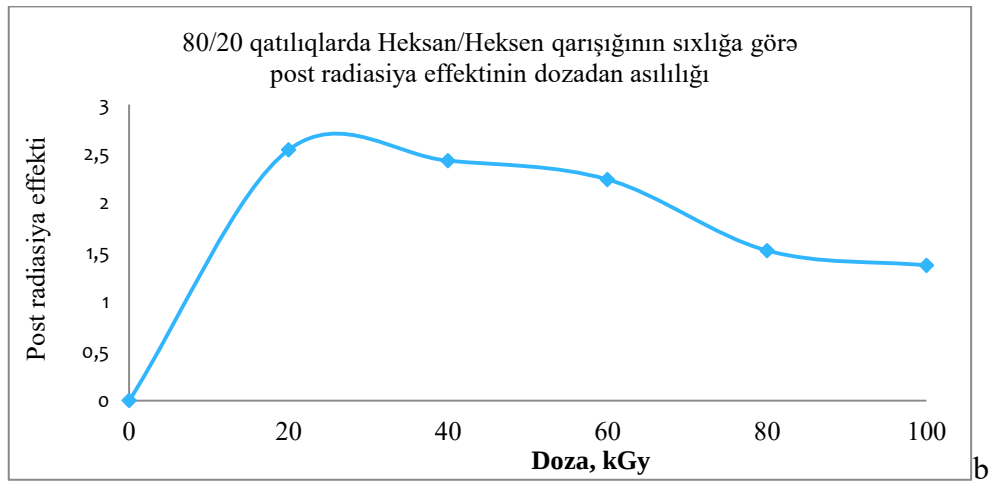
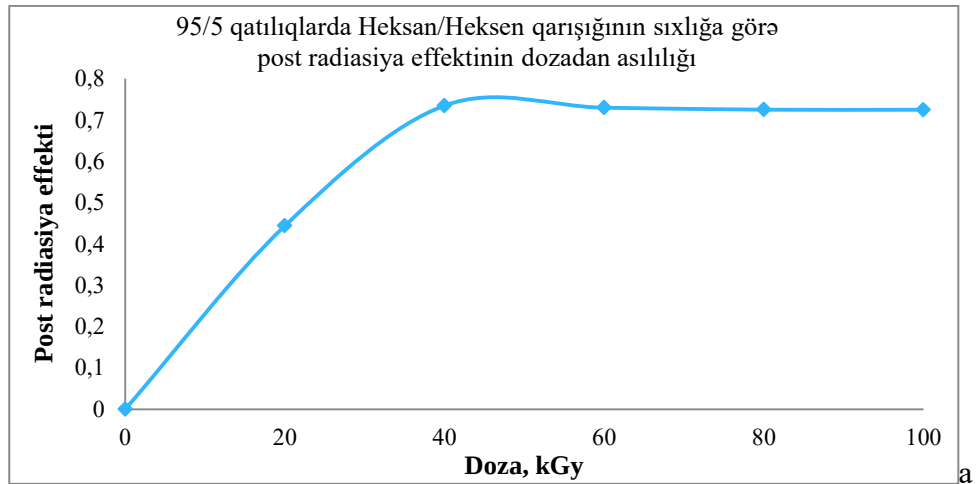


d



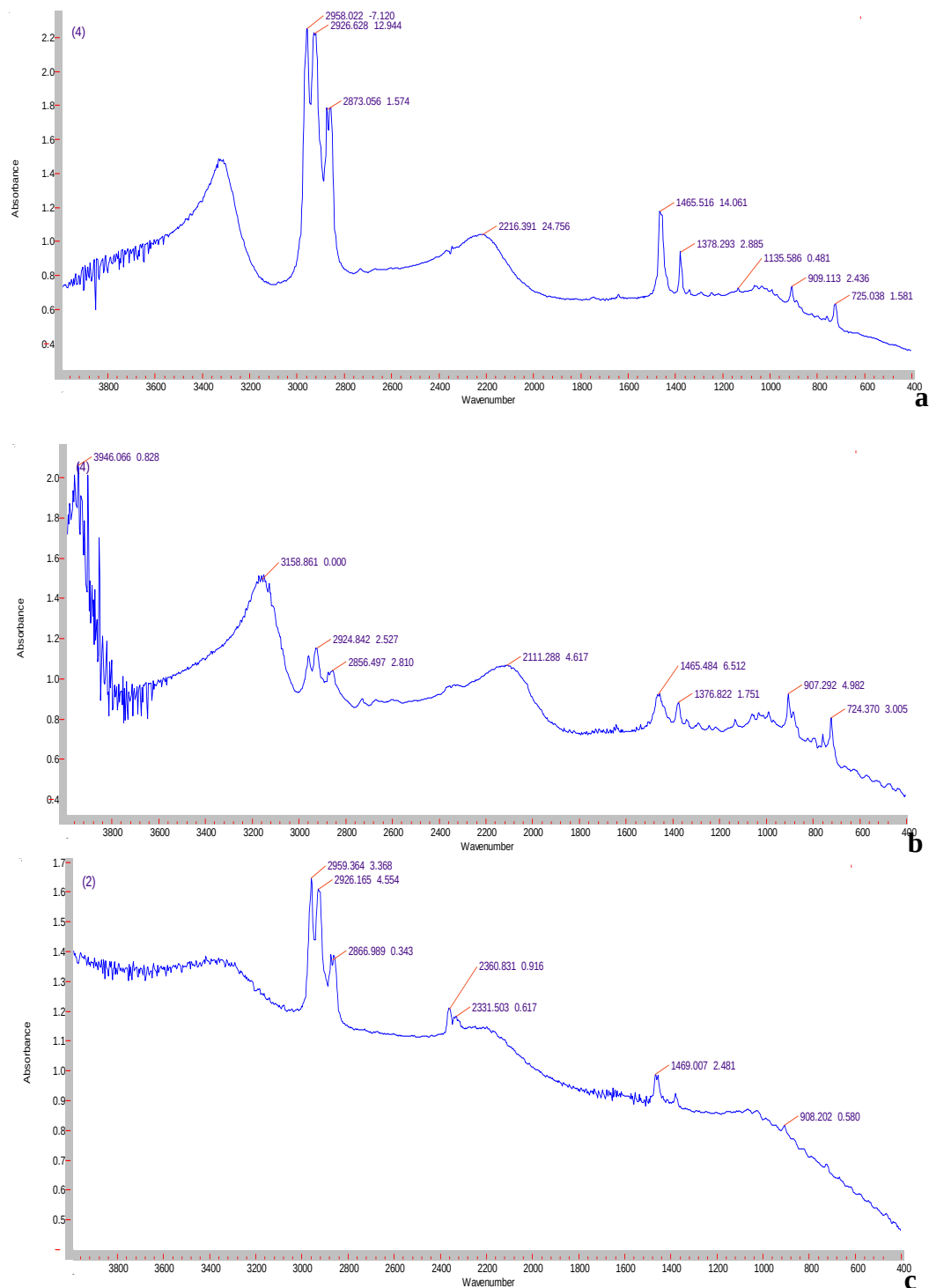
e

Şəkil 1 (a,b,c,d,e). Müxtəlif qatılıqlarda Heksan/Heksen qarışığının Yod ədədinin dəyişməsinə qamma şüalanmanın əvvəlki və 30 gün sonra təsiri.



Şəkil 2 (a,b,c). Müxtəlif qatılıqlarda Heksan/Heksen qarışığının sıxlığa görə post radiasiya effektinin dozadan asılılığı

Binar sistemin molekulyar quruluşunun şüalanmanın təsirindən dəyişməsi İQ-spektroskopiya üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Müxtəlif qatılıq nisbətləri və müxtəlif şüalanma dozalarına aid İQ-spektri çəkilmişdir. Əsas diqqət spektrlərdə olefinlərin valent rəqslərinə uyğun 910 sm^{-1} və deformasiya rəqslərinə uyğun olan 1640 sm^{-1} zolaqlarının dəyişməsinə yetirilmişdir.



Şəkil 3 (a,b,c). a- 95% ilkin heksan + 5% ilkin heksen qarışığının İQ- spektri; b- 95% heksan + 5% heksen qarışığının 240 saat şüalanmadan dərhal sonra İQ –spektri, c-95% heksan/ 5% heksen qarışığının İQ- spektri 240 saat şüalanmadan 1 ay sonra.



İlkin (95% C_6H_{12} + 5% C_6H_{14}) İQ- spektrlərində 1225-950 cm^{-1} bölgədəki CH qrupunun deformasiya vibrasiyaları, 2880-2650; (1380-1370); 1465-1440 (2975-2950) cm^{-1} -alkanlarda CH qrupunun rəqsləri, 2260-2190 cm^{-1} -alkanlarda udma, 3400-3200 cm^{-1} -dimerlərdə və polimerlərdə molekulyar əlaqələr müşahidə olunur. 240 saat şüalanmadan dərhal sonra C-H qrupunun 1000-650 cm^{-1} diapozonunda xarakterik deformasiya rəqsləri müşahidə olunur. CH_3 -qrupunun (2860-2960) və (2975-2950) cm^{-1} – zolaqlarında intensivliyi iki dəfə azalır. $-CH_3$ –ün 1465-1440, 1380-1370 cm^{-1} -zolaqlarına uyğun deformasiya rəqslərinin də intensivliyi azalır. 240 saat şüalanmadan 1 ay sonra alkanlarda $-CH_3$ bağlarının (1385-1370, 1470-1435, 2885-2860, 2975-2950, 3400-3200) cm^{-1} titrəmələrinin udma zolaqlarında azalma müşahidə olunur.

Radiasiya-stimullaşdırılmış polimerləşmə prosesinin sürəti isə əsasən sistemdə olefinin konsentrasiyasından və ionlaşdırıcı şüalanmanın intensivliyindən asılı olur. Sistemdə mövcud olan və əlavə olaraq radiasiyanın doymuş karbohidrogenə (heksana) təsirindən yaranan olefinlərin polimerləşməsi son nəticədə sistemdə ikiqat rabitələrin sayına, başqa sözlə yod ədədinə təsir göstərir. İonlaşdırıcı şüalanmanın üzvi materiallara təsirini öyrənərkən iki dövr fərqlənir- şüalanmadan dərhal sonra və radiasiyanın sonrakı təsiri. Radiolizə məruz qalma zamanı baş verən dəyişikliklər geri də qayıda bilər. Geri təsir effektləri doza nisbətindən asılıdır. Materialların xüsusiyyətlərində dönməz dəyişikliklər udulmuş dozadan, temperaturdan asılıdır və şüalanmadan sonra davam edir, molekulların kimyəvi çevrilməsinə səbəb olur. Alkanlarda və alkenlərdə radioliz zamanı əmələ gələn həyəcənlanmış molekulların ən vacib parçalanma reaksiyalarından biri, hidrogenin meydana gəlməsinə səbəb olan C-H bağlarının dağılmasıdır. Radioaktiv şüalanmanın təsiri altında karbohidrogenlərdə polimerləşmə molekulyar çəkinin artmasına və eyni vaxtda onların parçalanmasına səbəb olur [6]. Bütün üzvi maddələrin radiolizi zamanı qaz çıxdığı üçün parçalanma həmişə baş verir. Şüalanma zamanı alkenlərin dehidrogenləşmə mexanizmi alkanlardan fərqlənir, çünki π -rabitəsi çox yüksək seçici enerji qəbuledicisidir. Struktur quruluşunda, özlülük və sıxlıq dəyişikliyinə şüalanmanın təsiri üzvi mayelərdə özünü göstərir. Doymamış karbohidrogenlərin şüalanması polimerləşmə reaksiyalarına səbəb olur. Doymuş karbohidrogenlərin radiolizi zamanı isə bəzi məhsulların çıxımı dozadan asılı deyil, artan doza ilə onlar arta da bilər, azala da bilər. Bu çıxımlar şüalanma zamanı toplanan doymamış karbohidrogenlərin ikincil reaksiyalarının baş verməsi ilə əlaqədardır.

Təcrübələrimiz şəraitində, heksan/heksen qarışıqlarının heksenin (5,10,20,40%) Co^{60} qamma mənbəyində $P = 0.076$ Gy/s doza gücü, müxtəlif udulmuş dozalarda ($D = 25-78$ kGr) yod ədədi dəyişir. Göründüyü kimi, heksan-heksenin qatılığının 5%-dən 40%-dək dəyişməsi yod ədədini 3-dən 16-a qədər dəyişdirir və bu dəyişmə xətti asılılığa çox yaxındır. Binar qarışığın yod ədədinə dozanın təsiri olefinin qatılığının 5-40% intervalında dəyişməsi halları üçün öyrənilmişdir və nəticələr 1-ci şəkildə verilmişdir. Göründüyü kimi, demək olar ki, bütün hallarda dozadan asılılıq mürəkkəb ayrılrla xarakterizə olunur. Bunun səbəbi binar sistemdə olefinlərin yaranması və polimerləşməsi prosesləri arasında baş verən rəqabətdir. Radiasiya stimullaşdırılmış reaksiyalar üstünlüklə sistemdə qatılığı daha çox olan komponentdə başlayır.

Alkanların radiolizi zamanı isə bəzi məhsulların çıxımı dozadan asılı deyil, artan doza ilə onlar arta da bilər və ya azala da bilər. Bu çıxımlar şüalanma zamanı toplanan doymamış karbohidrogenlərin ikincil reaksiyalarının baş verməsi ilə əlaqədardır. Yanacağın stabilliyi onlarda qeyri-sabit məhsulların tərkibi ilə müəyyən edilir – yod ədədinin və həqiqi qətranların dəyəri ilə qiymətləndirilir. İQ-spektrlərin analizi göstərir ki, olefin az olan (5-10%) binar sistemlərdə radiasiya-kimyəvi proseslərin üstün başlanğıc istiqaməti dehidrogenləşmə və olefinin yaranmasından ibarət olur. Şüalanma zamanının 168 saatdan ($D = 45$ kGy) böyük qiymətlərində sistemdə mövcud olan olefinlər polimerləşməyə başlayır və yod ədədi aşağı düşür. Olefinlə zəngin olan (20-40%) qarışıqlarda ra-



dioliz prosesində hər 2 proses – olefinin yaranması və polimerləşmə eyni zamanda getməyə başlayır. Təcrübələrimiz şəraitində, heksan/heksen qarışıqlarının (5, 10, 20, 40%) Co^{60} qamma mənbəyində $P = 0.0764 \text{ Gy/s}$ doza gücü, müxtəlif udulmuş dozalarda ($D = 25-78 \text{ kGy}$), sıxlıq və özlülük artır, yod ədədi dəyişir.

YEKUN NƏTİCƏ

Olefin-parafin qarışığının radiolizi zamanı polimerləşmə prosesinin baş vermə sürəti sistemdə olefinin qatılığından və udulan dozadan asılıdır. Dozanın 48 kGy-dən böyük qiymətlərində tərkibində 20%-dən çox olefin olan sistemlərdə polimerləşmə əsas prosesə çevrilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Jabbarova, L.Y., Mustafayev, İ.İ., Akberov, R.A. Effect of gamma radiation on hydrocarbon mixtures // V th International conference “actual scientific & technical issues of chemical safety” astics, Kazan, - 2020, - p. 258-260.
2. Jabbarova, L. Effects of Gamma Radiation on the Composition of the Hydrocarbon Mixture Hexane-hexene / L.Jabbarova, İ.Mustafayev, R.Akberov [və b.] // Radiation Science and Technology, -USA. - 2020. -p. 12-18.
3. Джаббарова, Л.Ю. Исследование радиолiza смеси углеводородов гексан-гексен / Л.Ю.Джаббарова, И.И.Мустафаев, Р.Я.Акберов [və b.] // «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований», НИЦ"Академия Естествознания, -Москва: -2019. № 9, -с. 101-107.
4. Джаббарова, Л.Ю., Мустафаев, И.И., Акберов, Р.Я., Меликова, С.З // Влияние гамма-излучения на смеси углеводородов гексан-гексен Научно-практическая конференция с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019», Севастопольский государственный университет Институт ядерной энергии и промышленности, -2019, -с. 534-538.
5. Jabbarova, L., Mustafayev, İ., Akberov, R. Hydrocarbons mixture research under the influence of radiation // Azərbaycan Respublikası təhsil nazirliyi, Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti, Azərbaycanda Radiasiya Təhlükəsizliyi Problemləri elmi texniki konfrans, -2019, -s. 92-93.
6. Пикаев, А. Современная радиационная химия. Радиолiz газов и жидкостей / -М.Наука, -1986. - 440 с.
7. Denisov, A.V. Mineral və polimer tikinti materiallarının radiasiya müqaviməti / M.: Ed. MEI, -2012. - 384 s.
8. Ponomarev, A.V. Qaz fazasında yanacağın elektron-şüa sintezi / A.V.Ponomarev, E.M, Holodkova, B.G.Ershov [və b.] // Radiasiya Fizikası və Kimyası, -2012. №1, -s. 1440-1444.
9. Ponomarev, A.V. Qazlı alkanların elektron şüalanması altında maye halına çevrilməsi // Elmlər Akademiyası Hesabatları, -2006, № 5, -s. 652-658.
10. Милинчук, В.К. Основы радиационной стойкости органических материалов / В.К. Милинчук. -М.: Энергоатомиздат, -1994. -256 с.
11. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, пер. с англ / К.Наканиси. -Москва: -1985.



STUDIES OF POST-POLYMERIZATION PROCESS IN PARAFFIN / OLEFIN SYSTEM

R.Y. Akbarov

The studies were conducted on the example of radiolysis of a mixture of paraffin / olefin system at different concentrations. The kinetics of the processes were studied at room temperature, the dose rate at $P = 0.07 \text{ Gy / s}$, the absorbed dose at $D = 27-78 \text{ kGy}$, the change in iodine content in the binary composition of olefins at 5, 10, 20 and 40% concentrations. The study of radiolysis of hydrocarbon mixtures allows to draw conclusions about the nature, relative speed and resulting products of the main radiation-chemical processes. Irreversible changes in the properties of organic fuels depend on the absorbed dose, temperature and continue after irradiation, causing the chemical conversion of molecules. The most characteristic reactions of alkenes are explained by the high reactivity of the double bond. Radiation of alkenes causes polymerization reactions. During radiolysis of alkanes, the yield of some products does not depend on the dose, and with increasing dose they may increase or decrease. These deductions are due to the occurrence of secondary reactions of unsaturated hydrocarbons accumulated during radiation. The stability of fuels is determined by the composition of unstable products in them - the value of iodine and the value of real resins.

Keywords: *paraffin, olefin, radiolysis, hydrocarbon, mixtures, concentration, dose, iodine number*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ПАРАФИН/ОЛЕФИН

Р.Я. Акбаров

Исследования проводились на примере радиолиза смеси парафин/олефиновая система при различных концентрациях. Кинетику процессов изучали при комнатной температуре, мощность дозы при $P = 0,07 \text{ Гр/с}$, поглощенную дозу при $D = 27-78 \text{ кГр}$, изменение содержания йода в бинарном составе олефинов при 5, 10, 20 и 40% концентрации. Изучение радиолиза смесей углеводородов позволяет сделать выводы о характере, относительной скорости и образующихся продуктах основных радиационно-химических процессов. Необратимые изменения свойств органических топлив зависят от поглощенной дозы, температуры и продолжаются после облучения, вызывая химическую конверсию молекул. Наиболее характерные реакции алкенов объясняются высокой реакционной способностью двойной связи. Излучение алкенов вызывает реакции полимеризации. При радиолизе алканов выход некоторых продуктов не зависит от дозы, а с увеличением дозы может увеличиваться или уменьшаться. Эти выходы обусловлены протеканием вторичных реакций ненасыщенных углеводородов, накопленных при облучении. Стабильность топлив определяется составом в них нестабильных продуктов - йодным числом и числом реальных смол.

Ключевые слова: *парафин, олефин, радиолиз, углеводород, смеси, концентрация, доза, йодное число*