

UOT 541.15

**XAM NEFTİN UB ŞÜALARIN TƏSİRİLƏ FOTOLİZ PROSESİNİN  
UB VƏ İQ SPEKTROSKOPİK METODLARI İLƏ TƏDQIQI****T.S. İdrisov, M.Ə. Qurbanov, Ü.A. Quliyeva***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Radiasiya Problemləri İnstitutu**AZ 1143 Bakı, B.Vahabzadə 9.**e-mail: [tariel.idrisov@mail.ru](mailto:tariel.idrisov@mail.ru); [m\\_gurbanov@mail.ru](mailto:m_gurbanov@mail.ru).*

*Məqalədə müxtəlif şüalanma müddətlərində xam neftin UB və İQ spektrləri tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, məhsullar arasında dəyişikliyə ən çox məruz qalanlar alifatik, monoaromatik və poliaromatik karbohidrogenlərdir. Udma spektrlərində dəyişikliklər 400 nm – dən kiçik sahəni əhatə edir. Müşahidə olunan udma zolaqlarının intensivliklərinin şüalanma müddətindən asılılığı dalğa uzunluğundan asılı olaraq müxtəlif xarakter daşıyır. 226 – 260 nm maksimum dalğa uzunluqlarında intensivlik şüalanma müddətindən asılı olaraq artır. Digər dalğa uzunluğunda isə intensivliyin şüalanma müddətindən zəif asılılığı müşahidə edilir. Fotoliz prosesində oksigenin iştirakı və yaranan aktiv zərrəciklərin - singlet oksigen molekulları  $^1O_2$ , ozon molekulları və hidrogenperoksid və ya digər peroksid birləşmələrin neft komponentlərinin oksidləşməsində rolu göstərilmişdir.*

*Açar sözlər: xam neft, UB fotoliz, udma zolaqları, spektroskopik metodlar.*

**GİRİŞ**

Xam neftin fotoliz prosesinin tədqiqi müxtəlif qəzalar nəticəsində dənizə tökülən neftin deqradasiya prosesinin əsas istiqamətlərindəndir. Buxarlanma və suda həll olma prosesi ilə yanaşı su səthində qalan xam neft təbəqə şəklində günəş şüalarının təsirinə məruz qalır. Bu zaman birbaşa fotoliz prosesi ilə yanaşı fotooksidləşmə reaksiyaları da baş verə bilər. Araşdırmalar göstərmişdir ki, suda olan xam neft komponentlərinin 70%-ə qədəri fotooksidləşmə proseslərində dəyişikliklərə məruz qalır və nəticədə suda həll olan oksigenin azalmasına səbəb olur. Günəş spektrinin səthə düşən hissəsi 320-340 nm arasında ultrabənövşəyi şüalanmadan, 400-800 nm arasında görünən şüalardan və infraqırmızı sahədə olan şüalanmadan ibarətdir. Xam neftin 290-900 nm sahədə udma intensivliyi dalğa uzunluğu artdıqca monoton olaraq azalır [2]. Xam neftin və onun emalından alınan fraksiyaların fotoliz prosesinin tədqiqinə bir sıra işlər həsr olunmuşdur [1-9]. Müəyyən

edilmişdir ki, xam neftin ağır fraksiyaları ultrabənövşəyi şüaları effektiv şəkildə udaraq bu fraksiyalarda olan digər komponentlərin parçalanmasına səbəb olur. Neftin tərkibində olan politsiklik aromatik karbohidrogenlər hətta fotosensibilizator rolu oynayaraq digər karbohidrogenlərin parçalanmasına səbəb olur. Yaranan paramaqnit zərrəciklər EPR metodu ilə tədqiq olunmuşdur [11]. Ağır neft qalıqları həmçinin geniş şəkildə spektroskopik metodlarla öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, ağır neft qalıqlarının fotoliz prosesində singlet oksigenin də mühüm rolu vardır [3]. Bu qalıqların öyrənilməsi üçün spektroskopik tədqiqatlar aparılmışdır [8, 9]. Bütün bunlara baxmayaraq xam neftin özünün fotodeqradasiya prosesinin öyrənilməsi baş verə biləcək fiziki və kimyəvi proseslərin aydınlaşdırılması üçün çox mühümdür. Bu məqsədlə baxılan işdə UB və infraqırmızı spektroskopiyaya vasitəsilə xam neftin fotoliz prosesi tədqiq edilmişdir.

**TƏCRÜBİ HİSSƏ**

Tədqiqat üçün xam neft nümunələri “Neft daşları” və “28 may” adına NQÇİ-nin Dübəndi terminalına gələn neft kəməmindən götürülmüşdür.

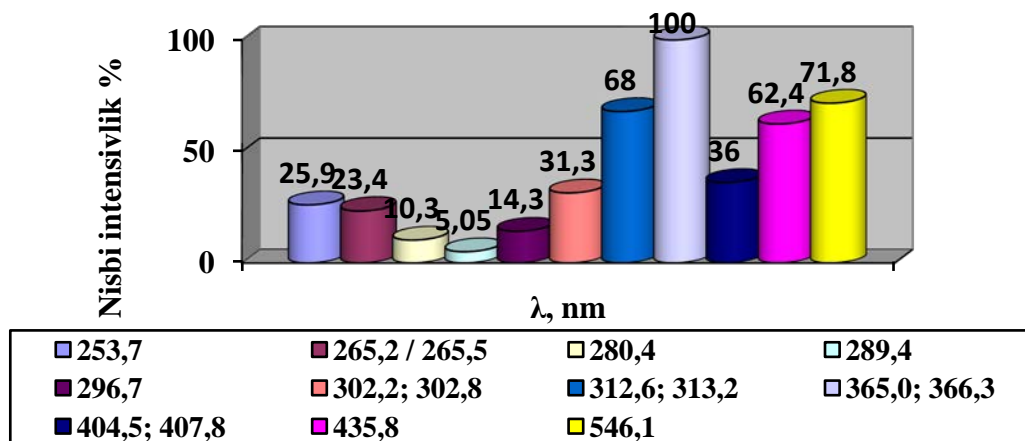
Xam neftin fotolizi nəticəsində alınan maye məhsulların spektrləri  $\lambda=200-400$  nm dalğa uzunluğunda VARIAN SCAN-50 (UV Visible spectrophotometer) spektrofotometri

vasitəsilə həcmi 4 ml olan ( $a=10$  mm,  $b=10$  mm,  $h=40$  mm) kvars küvetdə çəkilmişdir. Nümunələr qatı halda çəkildikdə udma zolaqları böyük olduğundan 4000 dəfə durulaşma aparılıb və şəkil 1-də verilən udma spektrləri durulaşdırılmış nümunələrə aiddir.

İQ spektrlər Varian 640-IR spektrometrində  $400-3400\text{ cm}^{-1}$  sahədə çəkilmişdir.

Fotoliz prosesi orta təzyiqli PRK-4 tipli

civə lampasının təsiri ilə otaq temperaturunda həcmi 50 ml olan kvars ampulalarda və statik şəraitdə aparılmışdır. Lampanın tam spektrindən istifadə edilmişdir. Aşağıdakı diaqramda PRK-4 lampasının müxtəlif dalğa uzunluqlarında rezonans xətlərinin nisbi intensivliyi verilmişdir [10]. Ən yüksək intensivliyə  $302.2 - 546.1$  nm intervalında yerləşən rezonans xətləri malikdirlər.



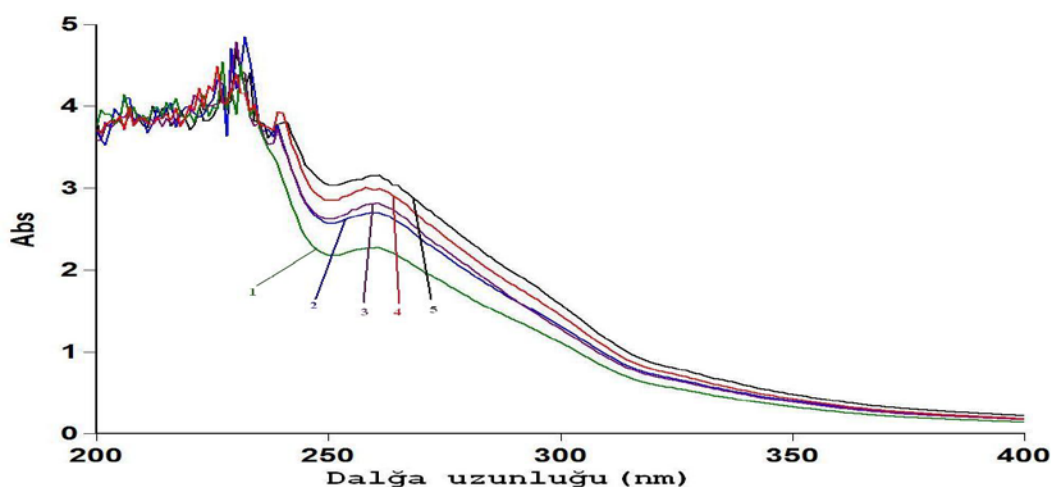
UB şüaların intensivliyini ölçmək üçün aseton aktinometrik metoddan istifadə edilmişdir. Bu metodikaya əsasən asetonun fotolizindən yaranan CO qazının qatılığı

ölçülür. Hesablamalar nəticəsində udulan işıq selinin intensivliyinin  $\Phi=5 \times 10^{15}$  kvant/san olduğu müəyyən edilib.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də müxtəlif şüalanma müddətlərində (5-45 dəqiqə) xam neftin fotolizindən yaranan məhsulların  $\lambda=200-400$  nm sahədə udma spektrləri verilmişdir. Qeyd

etmək lazımdır ki,  $\lambda=400$  nm – dən böyük sahədə baxılan sistem tərəfindən udulma müşahidə edilmir.



**Şəkil 1.** UB şüaların təsirilə xam neftin fotoliz prosesində yaranan məhsulların udma spektrləri. (1 – ilkin, 2 – 5 dəq, 3 – 15 dəq, 4 – 30 dəq, 5 – 45 dəq).

Göründüyü kimi ilkin nümunədə müşahidə olunan udma zolaqları şüalanma müddətindən asılı olaraq dəyişikliyə məruz qalır. İntensiv udulma təxminən 325-330 nm-dən kiçik dalğa uzunluğunda baş verir.  $\lambda_{\max}=260$  nm olan udulma zolağının intensivliyi şüalanma müddətindən asılı olaraq

artır. 2-ci intensiv udulma təxminən 240 nm-dən kiçik dalğa uzunluğunda baş verir və mürəkkəb udulma zolaqlarının intensivliklərinin dəyişməsi müşahidə olunur. Cədvəl 1-də müxtəlif dalğa uzunluğunda udulmanın (Abs) qiymətlərinin şüalanma vaxtından asılılığı verilmişdir.

**Cədvəl 1.** UB şüaların təsirilə xam neftin fotoliz prosesində yaranan məhsulların udma zolaqlarının intensivliklərinin şüalanma müddətindən asılılığı

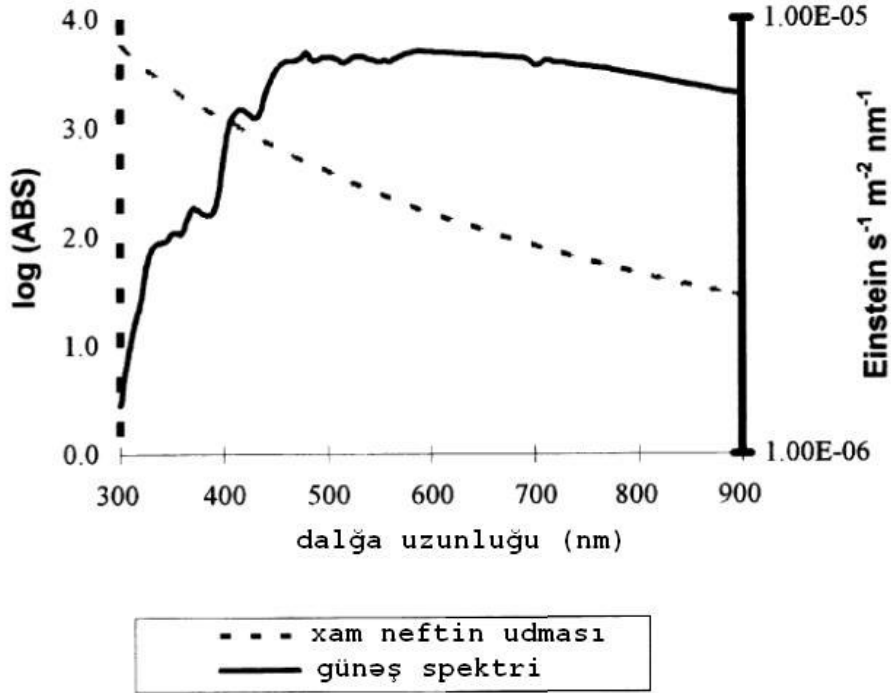
Dalğa uzunluğu, (nm)	Şüalanma vaxtı				
	0 dəq	5 dəq	15 dəq	30 dəq	45 dəq
	Abs				
260	2.272	2.701	2.815	2.989	3.158
240		3.765	3.719	3.931	3.808
234	3.996			4.025	4.411
231	4.511	4.845			
230	4.193	4.708	4.786	4.392	4.710
227	4.545		4.069		4.191
226	3.993	4.325		4.483	
223	4.134			4.226	3.989
220	3.915	3.985		4.009	
217	4.097	4.042	3.835	3.983	3.954
215	4.046		3.859	3.910	3.990
213	3.993	3.967	3.877		4.002
209	3.895	3.906	3.890	3.868	
208	3.994		3.960	3.998	3.971
206	4.140	4.102		3.889	
204		3.971		3.827	3.832
201	3.959		3.813		

Şəkil 2-də 300-900 nm dalğa uzunluğu intervalında xam neftin udulma spektri və günəş spektri verilmişdir. Spektrlərin müqayisəsindən göründüyü kimi xam neft tərəfindən ən böyük udulma 400 nm-dən kiçik

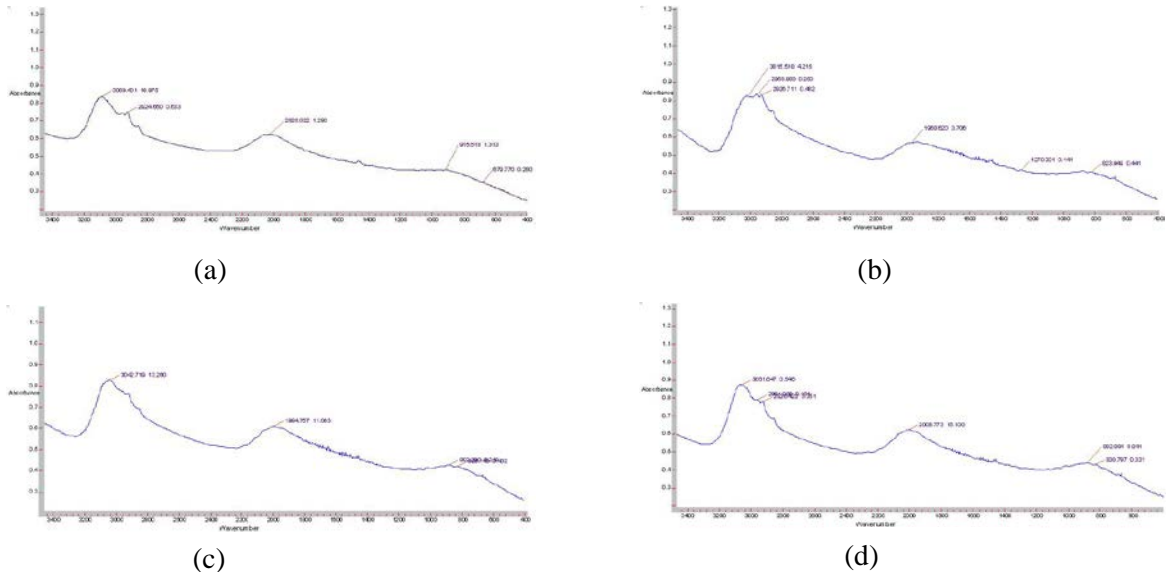
dalğa uzunluğunda baş verir (UB sahə) və dalğa uzunluğu artdıqca udulma azalır.

Xam neftin şüalandırılması zamanı İQ spektrlərdə də zolaqların intensivliyinin şüalanma müddətindən asılılığı müşahidə olunur. Şəkil 3-də UB şüaların təsirilə xam

neftin fotoliz prosesində yaranan məhsulların şüalanma müddətindən asılılığı verilmişdir. İQ spektrlərində zolaqların intensivliyinin



Şəkil 2. Günəş spektri və xarakterik xam neftin udulma spektri [2].



Şəkil 3. UB şüaların təsiri ilə xam neftin fotoliz prosesində yaranan məhsulların İQ spektrləri. a - ilkin, b - 5 dəq, c - 15 dəq, d - 45 dəq

3400-400  $\text{sm}^{-1}$  dalğa uzunluğu zolaq mürəkkəb quruluşa malikdir və bir sıra intervalında 3 zolaq müşahidə olunur. 1-ci piklərdən ibarət olub 2800-3300  $\text{sm}^{-1}$  sahəni

əhatə edir. Bu sahədə müşahidə olunan piklər aromatik birləşmələrdə olan C-H rabitələrinə və doymuş və doymamış alifatik karbohidrogenlərdə olan  $C_{sp^3}$ -H və  $C_{sp^2}$ -H rabitələrə, 2-ci enli zolaq oksidləşmə məhsullarında karbonil funksional qruplarında olan C=O rabitələrinə ( $2020 \text{ sm}^{-1}$ ) və 3-cü zolaq zəif intensivlikli piklərdən ibarət olub alkanlarda olan  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^3}$  rabitələrinə ( $680\text{-}915 \text{ sm}^{-1}$ ) aiddir [7].

UB şüaların təsiri altında yaranan məhsulların xromatoqrafik analizləri göstərmişdir ki, məhsullar arasında dəyişikliyə ən çox məruz qalanlar alifatik, monoaromatik

və poliaromatik karbohidrogenlərdir. İQ spektrlərin təhlili nəticəsində də analoji nəticələr alınmışdır.

Təxminən 200-230 nm dalğa uzunluğu intervalında müşahidə olunan udma zolaqlarının bəziləri oksidləşmə məhsullarına aid ola bilər. Fotoliz prosesi hava mühitində aparıldığından oksigenin fotolizi nəticəsində yarana bilən sinqlet oksigen molekulları  $^1O_2$ , ozon molekulları və hidrogenperoksid və ya digər peroksid birləşmələri vasitəsilə neft komponentləri oksidləməyə məruz qala bilər. Analoji nəticələr [3] işində də alınmışdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Идрисов Т.С., Курбанов М.А., Искендерова З.И. Фотохимические превращения сырой нефти под действием УФ-излучения. // Актуальные проблемы химии высоких энергий. 2015, с.200-203.
2. Fathalla E.M. Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten 2007, p. 14.
3. Салманова Ч.К. Фотоокисление компонентов тяжелых нефтяных остатков и их антиокислительные свойства. Автореферат. Баку – 2011, с. 46.
4. Наджафова М.А., Мамедов А.П. Асфальтены и смолы пиролизного происхождения – фотосенсибилизаторы разложения органических соединений. // Материалы 6-й Междунар. конф. 5–6 сентября 2006 г. – Томск: Изд-во СО РАН, 2006, с. 465–466.
5. Утебаев У. и др. Фотохимическое расщепление нефтей и нефтяных остатков. // Нефтепереработка. 1990, № 11, с. 21–24.
6. Руденко М.Ф., Сурков М.И., Савенкова И.В. Некоторые результаты исследований по фотообработке углеводородного сырья. // Вестник АГТУ, 2008, № 6 (47), с. 148 – 151.
7. Васильев А.В. Введение в спектроскопию. Санкт-Петербургский государственный университет. 2013. с. 83.
8. Guliyeva N.K., Ibadov N.A., Aliyeva-Chicek S.F., Aliyev S.M. Radiation resistance of tar fractions of bituminous oil. // Journal of Radiation Research. 2015, vol. 2, № 1. p 71.
9. Hajiyeva S.R., Guliyeva, N.K. Samadova A.A. et al. Influence of degradation rate of oil on its radiation stability. // Journal of Radiation Research. 2015, vol. 2, № 2. p 41.
10. Экспериментальные методы химической кинетики. // Под редакцией акад. Н.М.Эмануеля и проф. Г.Б.Сергеева. Москва: «Высшая школа», 1980. с.140.
11. Наджафова М.А. Сенсибилизированная генерация свободных радикалов и их гибель при фотооблучении тяжелых нефтяных остатков. Автореферат. Баку – 2009, с. 46.

#### REFERENCES

1. Idrisov T.S., Kurbanov M.A., Iskenderova Z.I. Photochemical conversions of crude oil under the effect of UV-irradiation. Topical issues of high-entrpy chemistry. *Actual problems of chemistry high energy. VI Russian Conference.* 2015, pp.200-203. (In Russian).
2. Fathalla E.M. Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten 2007, p. 14.
3. Salmanova Ch.K. Photooxidation of components of heavy oil residual and their antioxidant properties. Abstract. Baku. 2011, p. 46. (In Azerbaijan).

4. Nadzhafova M.A., Mamedov A.P. Asphaltenes and resins of pyrolysis origin – photosensitizing agents of organic compounds decomposition. *Materials of the 6-th International Conference*. 2006, Tomsk. Pp.465-466. (In Russian).
5. Utebaev U. i dr. Photochemical disintegration of oils and oil residuals. *Neftepererabotka*.1990, no. 11, pp. 21–24. (In Russian).
6. Rudenko M.F., Surkov M.I., Savenkova I.V. Some results of the analysis of photo-processing of hydrocarbon raw materials. *Vestnik of Astrakhan State Technical University*. 2008, no.6 (47), pp. 148 – 151. (In Russian).
7. Васильев А.В.Vasilyev A.V. Introduction into spectroscopy. Sankt-Peterburg University 2013. p. 83. (In Russian).
8. Guliyeva N.K., Ibadov N.A., Aliyeva-Chicek S.F., Aliyev S.M. Radiation resistance of tar fractions of bituminous oil. *Journal of Radiation Research*. 2015, vol. 2, no. 1. p 71.
9. Hacıyeva S.R., Guliyeva, N.K. Samadova A.A. et al. Influence of degradation rate of oil on its radiation stability. *Journal of Radiation Research*. 2015, vol. 2, no. 2. p. 41.
10. Experimental methods of chemical kinetics. Moscow: Visshaya shkola Publ., 1980. p.140.
11. Nadzhafova M.A. Sensitizing generation of free radicals and their disintegration in the course of photo-irradiation of heavy oil residuals. Abstract. Baku.2009. p.46. (In Azerbaijan).

#### **RESEARCH INTO UV PHOTOLYSIS PRODUCTS OF CRUDE OIL BY UV AND IR SPECTROSCOPY METHODS**

**T.S. Idrisov, M.A. Qurbanov, U.A. Quliyeva**

*Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
AZ 1143 Baki, B.Vahabzadeh str.,9.*

*e-mail: [tariel.idrisov@mail.ru](mailto:tariel.idrisov@mail.ru); [m\\_gurbanov@mail.ru](mailto:m_gurbanov@mail.ru).*

*Received 05.04.2017.*

*UV and IR spectra of crude oil photolysis products have been analyzed in terms of varied irradiation period. It revealed that most affected were aliphatic, monoaromatic and polyaromatic hydrocarbons. Changes in the absorption spectra are observed within wave length below 400 nm. Dependence of absorption lines' intensity upon the irradiation time is different at different wave length. In the range of 226 - 260 nm, intensity maximums increase as radiation period rises. At other wave lengths there is a weak dependence upon the irradiation time. Studies reaffirm the role of oxygen and generated active particles - singlet  $^1O_2$  molecules of oxygen, ozone or peroxide molecules and peroxidases - in oil components' oxidation processes.*

**Keywords:** *crude oil, UV photolysis, absorption line, IR-spectroscopy, UV-spectroscopy.*

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ УФ-ФОТОЛИЗА СЫРОЙ НЕФТИ МЕТОДАМИ УФ- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Т.С. Идрисов, М.А. Курбанов, У.А. Кулиева**

*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, ул.Б.Вахабзаде 9.*

*e-mail: [tariel.idrisov@mail.ru](mailto:tariel.idrisov@mail.ru); [m\\_gurbanov@mail.ru](mailto:m_gurbanov@mail.ru)*

*Исследованы УФ и ИК-спектры продуктов фотолиза сырой нефти при разном времени облучения. Выявлено, что наибольшим изменениям подвергаются алифатические, моно- и*

полиароматические углеводороды. Изменения в спектрах поглощения наблюдаются в области длин волн меньше 400 нм. Зависимость интенсивности линий поглощения от длительности облучения имеет разный характер при разных длинах волн. В интервале длин волн 226 - 260 нм максимумы интенсивности увеличиваются с ростом времени облучения. На других длинах волн наблюдается слабая зависимость от времени облучения. Проведенные исследования указывают на роль кислорода и генерируемых активных частиц - синглетных молекул кислорода  $^1O_2$ , озона или молекул перекиси и перекисных соединений в процессах окисления компонентов нефти.

**Ключевые слова:** сырая нефть, УФ-фотолиз, линии поглощения, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия.

*Redaksiyaya daxil olub 05.04.2017.*