



AATMX
REFERRED & REVIEWED JOURNAL

AZƏRBAYCAN ALİ TEKNİKİ MƏKTƏBLƏRİNİN XƏBƏRLƏRİ

ISSN:1609 - 1620

PROCEEDINGS OF AZERBAIJAN HIGH TECHNICAL EDUCATIONAL INSTITUTIONS

VOLUME 26 SPECIAL ISSUE +2 (148) 2024

CİLD 26 XÜSUSİ BURAXILIŞ +2 (148) 2024





COP 29
ADNSU

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI
ELM VƏ TƏHSİL NAZİRLİYİ

İŞ VƏ İLLİŞKİ İŞLƏR
DÖVLƏT AŞEVİ

DNDSU

SOCAR
POLYMER



Beynəlxalq Elmi Konfrans



Üzvi maddələr və Yüksəkmolekullu
birləşmələrin texnologiyası kafedrası

**“MAKROMOLEKULLU
BİRLƏŞMƏLƏR
TEXNOLOGİYASININ
MÜASİR PROBLEMLƏRİ”**

25-26 aprel, 2024-cü il

MÜNDƏRİCAT

PREPARATION OF ADHESIVE COMPOSITION BASED ON ALLYL PROPIONATE-STYRENE-MALIC ANHYDRIDE TERTIARY COPOLYMER	9
SYNTHESIS AND APPLICATION OF ACETYL ACETONATE COMPLEXES OF TRIVALENT RHENIUM (RE(III)) WITH METAL-METAL COMPOUNDS	15
CHEMICAL STRUCTURE CHARACTERISTICS OF RECYCLED POLYETHYLENE	21
СИНТЕЗ ЭФИРОВ НЕФТЯНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	27
DETERMINATION OF RUBBER-CORD CONNECTION ON THE BASIS OF LATEX SYNTHESIZED ON THE BASIS OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER	34
ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	44
MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF FULLERENE-CONTAINING POLYIMIDE FILMS	51
ƏTRAF MÜHİTİN AZOT OKSİDLƏRİNDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ MƏQSƏDİ İLƏ ALÜMİNİUM OKSID KATALİZATORU ÜÇÜN ƏSAS XAMMALIN SEÇİL MƏSİ	57
СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И α -МЕТИЛСТИРОЛА	65
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CHOBANDAG SHALE AND THE USE OF PRODUCTS OBTAINED FROM ITS THERMAL DESTRUCTION	75
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ 12-ВОЛЬФРАМОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В БУТАНОЛЕ МЕТОДОМ ПМР	83
QƏLƏVİ METALLARIN KOMPLEKSLƏRİNİN İŞTİRAKİ İLƏ NONİN-1 SİNTEZİNDƏ SƏMƏRƏLİ VƏ SADƏ ÜSÜL	88
AĞIR PİROLİZ QATRANI ƏSASINDA BROMMETİL TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ MODİFİKATOR KİMİ TƏTBİQİ	94
FAZALARARASI KATALİZ ŞƏRAİTİNDƏ UNDESİN-1-İN SİNTEZİ	102
INNOVATIVE PRODUCTION PROCESS OF STYRENE	108
SYNTHESIS AND STUDY OF NEW HETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON PYRIMIDINE DERIVATIVES	119

C ₆ -KARBON TURŞUSUNUN ALLİL EFİRİNİN BUTİLMETAKRİLAT, STİROL VƏ α-METİLSTİROLLA ÜÇLÜ BİRGƏPOLİMERLƏRİ SÜRTKÜ YAĞLARINA ÇOXFUNKSIYALI ÖZLÜLÜK AŞQARLARI KİMİ	125
LIFE CYCLE ASSESSMENT OF POLYMER MATRIX PRODUCTION OF NANO-ZNO ANTIMICROBIAL PACKAGING MATERIALS	132
AĞIR NEFTLƏRİN HAZIRLANMASI ÜÇÜN KOMPLEKS TƏSİRLİ KOMPOZİSYANIN TƏSİRİNİN TƏDQİQİ	141
INVESTIGATION OF Na, K, NH ₄ COMPLEXES OF SULFONIC ACIDS SYNTHESIZED ON THE BASIS OF LIGHT GAS OIL FRACTION AS BACTERICIDE.....	154
ULTRASƏSLƏ İŞLƏNMİŞ TƏBII NEFT TURŞULARININ XROM DUZUNUN KATALITIK İŞTIRAKINDA 135-360°C-DƏ QAYNAYAN NEFT FRAKSIYASININ PARAFİN KONSENTRATININ OKSIDLƏŞMƏSİ	163
STUDY OF THE POLIMERIZATION OF METHACRYLIC ACID METHYL ESTER IN AN IONIC LIQUID MEDIUM	167
ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ОКСИКИСЛОТ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	172
SPİRTLƏRİN MAYE FAZALI HİDROXLORLAŞDIRILMASININ YENİ TEKNLOLOGİYASI İLƏ XLOROMETİLİN ALINMASI	179
INVESTIGATION OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF MINERAL HYDRAULIC OILS CONTAINING MEDIUM ALKALINE CALCIUM-ALKYL SALICYLATE IN COMBINATION WITH ANTI-WEAR ADDITIVES	184
SURPRISING SYNTHETIC STRATEGIES FOR SYMMETRIC BODIPY DERIVATIVES	190
STUDY OF MIXTURES OF AMIDES OF SOAPSTOCK WITH POLYETHYLENE POLYAMINE AND SUNFLOWER OIL ACIDS WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE IN DIFFERENT PROPORTIONS AS ADDITIVES TO BITUMEN USING GRAVEL.....	201
DITHIOPHOSPHORIC ACIDS DERIVATIVES AS EP AND ANTI-WEAR ADDITIVES FOR TRANSMISSION OILS	210
POLİAKRİLAMİD-NANO MAQNETİT HİSSƏCİKLƏRİ İLƏ DOLDURULMUŞ BETON KOMPOZİTİN ELEKTROKİMYƏVİ İMPEDANS TƏDQİQİ	219
ОЦЕНКА ВОДОРОДА, КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗВРЕДНОГО АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА, ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАММА-КВАНТОВ НА ГЕТОРОГЕННУЮ СИСТЕМУ	227

TSİKLOPENTAN VƏ METİLTSİKLOPENTANIN OKSIDLƏŞDİRİCİ DEHİDRO-GENLƏŞMƏSİ REAKSIYALARI ÜÇÜN METAL KLİNOPTİLOLİT KATALİZATOR-

LARININ SİNTEZİ VƏ PROSESİN KİNETİK MODELİNİN QURULMASI.....	235
CONCENTRATION OF URANIUM(VI) WITH A CHELATE-FORMING SORBENT	244
SYNTHESIS OF OCTYL ESTER OF METHACRYLIC ACID USING AN IONIC LIQUID CATALYST: REACTION CONDITIONS AND PRODUCT YIELD	253
STUDY OF MODIFICATION OF BUTADIENE NITRILE POLYMER WITH COMMODE	260
PRODUCTION OF SYNTHETIC FATTY ALCOHOLS BY HYDROGENATION OF FATTY ACIDS	266
C ₆ -C ₉ N-ALKANLAR FRAKSİYASININ MAYE FAZALI OKSİDLƏŞMƏSİ İLE C ₆ -C ₉ YAĞLI SPİRTLƏRİN YENİ TEKNOLOGİYANIN İŞLƏNİLMƏSİ	275
AĞIR NEFT QALIQLARINDAN ALINAN PEK NÜMUNƏLƏRİNİN TƏDQİQİ.....	280
PREPARATION OF PROPYLENE OXIDE FROM THE HYDROCHLORINATION OF PROPYLENE GLYCOL.....	286
DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS AND TIRES BASED ON POLYURETHANE SYSTEMS FEATURES OF POLYURETHANE RHEOLOGY	292
STUDY OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS OF VARIOUS LUBRICANTS IN CASTROL ALPHA SP 680 OIL	305
PROPANOLUN La- VƏ Pd- TƏRKİBLİ NaX SEOLİT KATALİZATORLARI İŞTİRAKİNDА OKSİDLƏŞMƏ PROSESİNİN TƏDQİQİ.....	311
İON MAYELƏRİ İŞTİRAKİNDА SİNTEZ OLUNMUŞ (OLİQO) ALKİLLƏŞMİŞ MƏHSULLAR ƏSASINDA KOMPOZİSYALAR.....	317
USAGE OF ACRYLIC ACID BASED POLYMER FOR STABILIZATION OF NICKELINE NANOPARTICLES	323
A NEW COMPOSITION BASED ON OLIGOMERS USED IN THE PREPARATION OF COMPOSITES FOR VARIOUS PURPOSES	329
AĞIR NEFT QALIQLARININ KATALITİK EMAL PROSESLƏRİNİN TƏDQIQİ	336
AĞIR NEFT QALIQLARININ KOMPLEKS EMALI NƏTİCƏSİNDƏ KOKSUN ALINMASI	344
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЭКСТРАКТА ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ «АЗЕРЧАЙ»	351
FOSFOR TƏRKİBLİ QEYRİ-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRLƏ MEXANİKİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ÜÇLÜ ETİLEN-PROPİLEN KAUÇUKUNUN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ	357

STUDY OF RHEOLOGY PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS	363
OBTAINING NITROGEN CONTAININ DIKARBOKSILAT	371
MOLİBDEN(VI) VƏ VANADİUM (V) İONLARININ p-AMİNOFENOL SORBENTİ İLƏ SORBSİYASININ MÜXTƏLİF OBYEKTLƏRDƏ TƏDQİQİ	378
PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIALS USING SOL-GEL TECHNOLOGY	383
ÜZVİ - QEYRİ-ÜZVİ KOMPOZİT MATERİALLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ	389
AKRİL TURŞUSU İLƏ MEXANİKİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ BUTADIEN-NİTRİL KAUÇUKUNUN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ	399
SHAPE-MEMORY EFFECT IN A FLEXIBLE POLYDENTATE PYRIDINE CONTAIN METAL-ORGANIC FRAMEWORK	404
STRUCTURING FEATURES OF NON-NEWTONIAN OILS	411
THE LOCALIZATION OF OIL LEAKS IN THE SEA USING SATELLITE AND DRONE IMAGES WITH ARTIFICIAL INTELLIGENCE MODELS	421
SOURCES OF HELMINTH INFESTATION OF AMONG LIVESTOCK IN THE NORTHEASTERN SLOPES OF THE LESSER CAUCASUS, SOUTHERN AND NORTHEASTERN SLOPES OF THE GREATER CAUCASUS	432
SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF AGRICULTURE IN AZERBAIJAN AND UKRAINE IN THE AGE OF DIGITALIZATION	436
FEATURES OF ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS Pb ²⁺ , Cd ²⁺ AND Zn ²⁺ FROM WASTEWATER IN ENVIRONMENTAL PROTECTION	447
BƏRPA OLUNAN ENERJİ – DAHA TƏHLÜKƏSİZ GƏLƏCƏYƏ GÜC VERİR	456
İQLİM DƏYİŞMƏSİ, EKOLOJİ AMİLLƏR VƏ SAĞLAM QIDA	467
ƏTRAF MÜHİT VƏ İNSANLARIN SAĞLAM QİDALANMA PROBLEMİ	473
STUDY OF PREPARATION OF QUALITY POMEGRANATE WINE THROUGH ADJUSTMENT OF SOME COMPOSITION INDICATORS	479
YUMŞAQ BUĞDA SORTLARINDA 1B XROMOSOMLARININ QLİADINKODLAŞDIRAN ALLEL BLOKLARININ PAYLANMASI.....	486

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ПРОДУКТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕРМИКУЛЬТУРЫ.....	492
ECO-CHEMICAL RESEARCH OF POLLUTANTS IN ENVIRONMENTAL OBJECTS	502

AÇIQ SAHƏDƏ BECƏRİLƏN BADIMCAN KOLLEKSİYA NÜMUNƏLƏRİNİN FOTOSİNTETİK GÖSTƏRİCİLƏRƏ GÖRƏ SEÇİLMƏSİ VƏ POLİKARBONAT ÖRTÜKLÜ İSTİXANADA BECƏRİLƏN BİBƏR NÜMUNƏLƏRİNİN BİOKİMYƏVİ TƏRKİBƏ GÖRƏ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ	509
POLİKARBONAT ÖRTÜKLƏ İSTİXANALARDA BECƏRİLƏN POMİDOR VƏ XİYAR KOLLEKSİYA NÜMUNƏLƏRİNİN ERKƏN QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ VƏ ƏLVERİŞSİZ ƏTRAF MÜHİT AMİLLƏRİNƏ QARŞI DAVAMLI İLKİN DONORLARIN SEÇİLMƏSİ	518
MICROWAVE ASSISTED DYEING OF COTTON FABRIC WITH REACTIVE DYES	526
MƏTBƏX ÇUĞUNDURUNUN SAĞLAM QİDALANMADA ƏHƏMİYYƏTİ VƏ MƏHSULDARLIĞIN FORMALAŞMASINDA BƏZİ TEKNOLOJİ VƏ BİOLOJİ ASPEKTLƏR	533
ARAN RAYONUNDA YETİŞDİRİLƏN BROYLER-006 TOYUQ CİNSİNİN MƏHSULDARLIĞI.....	541
ECO-FRIENDLY DYEING OF COTTON WITH CHANTERELLE NATURAL DYES BY MICROWAVE IRRADIATION.....	545
GİLƏMEYVƏLƏRİN TƏRKİBİNDƏ OLAN POLİFENOLLARA EMAL ZAMANI TEMPERATURUN TƏSİRİ.....	550
BƏZİ YERLİ VƏ İNTRODUKSİYA OLUNMUŞ KOLLEKSİYA ÜZÜM SORTLARININ AQROBİOLOJİ PARAMETRLƏRİ.....	554
QIDA MƏHSULLARINA RADİASIYANIN TƏSİRİ.....	561
BİTKİLƏRİN STRES FAKTORLARINA ADAPTASIYASI	566
QIDA MƏHSULLARI TULLANTILARININ ƏTRAF MÜHİTƏ TƏSİRİ	570
QIDA MÜHƏNDİSLİYİNDƏ REOLOGİYA	576
SUSTAINABLE LIMONENE-BASED ORGANIC DEMULSIFIER	580
ZEYTUN TOXUMLARININ TƏRKİBİNİN MÜXTƏLİF HƏLLEDİCİLƏRLƏ EKSTRAKSİYASI.....	594
IMPROVING THE PROPERTIES OF EGG SHELLS THROUGH THE USE OF Vitamin D	600
ESTABLISHING THE CHARACTER AND SHARE OF CHANGES IN MINERALS DURING THE PRODUCTION OF BREAD WITH THE ADDITION OF SYRUP PERSIMMON	607
YAĞLarda TRANS YAĞ TURŞULARIN TƏYİNİ.....	621
THE ROLE OF NUTRITION IN ENSURING HEALTHY LIVING	629
IMPROVING QUALITY AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TEA-BASED DRINKS....	639

RESEARCH ON THE ADVERSE ENVIRONMENTAL IMPACT OF THE MINING INDUSTRY	646
ƏRZAQ MƏHSULLARININ QIDA DƏYƏRİNİN AQRO-EKOLOJİ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ.....	652
TSIKLOPENTANONUN OKSİGENAT XASSƏLİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SINTEZİ	663

PREPARATION OF ADHESIVE COMPOSITION BASED ON ALLYL PROPIONATE-STYRENE-MALIC ANHYDRIDE TERTIARY COPOLYMER

Fariz Amirli¹, Rasmiyya Mammadova², Aman Eyyazov³

^{1,2,3}Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹fariz.emirov@asoiu.edu.az, http://orcid.org/0000-0002-9095-2982

²rasmiyyamammadova76@gmail.com, http://orcid.org/0009-0007-8698-8302

³aman.eyvazov@mail.ru, http://orcid.org/0009-0007-0318-1029

ABSTRACT

Adhesive compositions based on allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer and ED-20 epoxy resin were prepared and some physical and physico-chemical properties of these adhesive compositions were determined.

Adhesive compositions were prepared in different ratios of allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer and ED-20 epoxy resin (10,15, 20, 25, 30 m.f. copolymer for 100 m.f. ED-20 epoxy resin).

The property of bonding duralumin plates of the glue obtained by curing under different conditions was studied. It was determined that the sliding fracture resistance of the adhesive compositions prepared in different mass ratios of the copolymer and ED-20 epoxy resin for duralumin plates was higher in the ED-20:CP=100:25 ratio. When the adhesive composition obtained in this mass ratio is cured at 140, 160, and 180 °C for 2 hours, the sliding fracture resistance for duraluminum plates was 13.8, 13.9, and 14.4 MPa.

The tensile fracture resistance and dielectric properties of the adhesive composition prepared in the ratio of ED-20:CP=100:25 were determined. The tensile fracture resistance of the adhesive composition prepared in this ratio was 2.13 MPa, the dielectric permeability was 1.8 (at a frequency of 10^6 Hz) and the angular tangent of the dielectric loss was 45·10-3 (at a frequency of 10^6 Hz). The degree of swelling of the adhesive compositions prepared by curing in different mass ratios in different solvents was determined. The degrees of swelling of the adhesive composition prepared by curing in a mass ratio of 100:25 in toluene, chlorobenzene, 1,4-dioxane, and butylacetate are 0.63, 0.67, 0.75, and 4.19% respectively.

Keywords: allyl propionate, styrene, maleic anhydride, ternary copolymer, epoxy resin, adhesive composition, swelling degree, dielectric permeability.

Introduction

Since the areas of application of adhesive compositions are wide, the preparation of adhesive compositions with new ingredients for bonding various surfaces is always at the center of attention as an actual problem. While glues made based on natural rubber, albumin, and casein have low weather resistance, these indicators of synthetic adhesive compositions are very high.

During the preparation of adhesive compositions, it is necessary to fulfill the following requirements: no release of volatile substances during curing, no toxicity, wear resistance, flexibility, resistance to water and atmospheric effects, and sufficient lifetime. Adhesive compositions are thermoreactive and thermoplastic depending on the nature of the polymer.

Curing agents are not used in thermoplastic adhesive compositions. The adhesive composition applied to the surface to be bonded in a viscous liquid state hardens when cooled and bonds the surfaces. Thermoplastic synthetic adhesives have flexibility and, in most cases, relatively low heat resistance.

Thermo-reactive synthetic adhesives can be single or multi-component. Thermo-reactive adhesives are used in the preparation of metal and non-metal constructions due to their high adhesion and heat resistance [1]. Mostly, epoxy adhesives consist of epoxy resins and curing agents. It can be in one-component or two-component packaging, depending on the applied curing method and the curing agent. The epoxy adhesive which hardens at room temperature, the curing agent and epoxy resin are packaged separately. It hardens quickly when mixed during use. In one-component epoxy adhesives, the curing agent and the epoxy resin are packaged together and hardened at high temperatures during use[2]. Therefore, these glues should be kept at a low temperature. Curing can occur by adding curing agents due to the interaction of reactive units of oligomers or the effect of heat, ultraviolet rays, high-energy radiation, and catalysts [3].

Synthesis of allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer

The allyl phenyl ether-styrene-maleic anhydride ternary copolymer used for the preparation of adhesive composition was obtained by radical copolymerization of allyl propionate (APr), styrene (St), and maleic anhydride (MA) in butyl acetate solution with the presence of azobisisobutyronitrile (AIBN) [4]. The calculated amount ($[MA]:[APr]:[St]=2:1:1$) of maleic anhydride, allyl phenyl ether, styrene, and initiator is transferred to ampoule by dissolving in butyl acetate in a beaker and placed in a thermostat with the temperature of 80 °C. After a certain time, the ampoule is removed from the thermostat. The mixture is poured into a beaker and the copolymer is precipitated with technical alcohol. Then it is washed 2-3 times with the precipitant, filtered in a Buchner funnel, and dried in a vacuum-drying cabinet at 40°C.

Preparation of adhesive composition

For the preparation of adhesive composition, the ternary copolymer is first crushed well in a porcelain bowl and turned into powder. Ternary copolymer weighed to the nearest 0.1 g and a calculated amount of ED-20 epoxy resin was added to the porcelain bowl and mixed. The mixture which is in the form of a paste under normal conditions is kept for 30 minutes in a thermostat with a temperature of 70-80°C with occasional stirring. At this time, the copolymer dissolves in the epoxy resin and a clear viscous liquid is obtained. If the temperature in the thermostat is high or the time the mixture stays in the thermostat is long, then the formation of gel is observed and it is not possible to prepare a disk from the mixture for studying adhesive or dielectric properties. According to the methodology mentioned above, 100 k.h. ED-20 brand epoxy resin and 10, 15, 20, 25, 30 k.h. The APr-MA-St adhesive composition was prepared based on a ternary copolymer was prepared and the effect of various factors on the properties of this composition was studied.

Determination of some physical and physicochemical properties of adhesive composition

Freshly prepared adhesive composition is used to determine the appearance of high-resistance liquid adhesives. The prepared adhesive composition is mixed in a glass or porcelain bowl with a capacity of $50-100 \text{ cm}^3$. With a clean, dry glass rod, the adhesive is lifted 10-20 cm above the glass and the flowing adhesive strip is observed to be homogeneous without any extraneous mixture.

Duralumin plates were used to determine the sliding fracture resistance limit of the adhesive. The value of sliding fracture resistance in the crushing machine of duralumin plates glued and cured at temperatures of 140, 160, and 180°C for 2 hours was determined. During the curing of the adhesive composition prepared in the ratio of ED-20:CP=100:25 at temperatures of 140, 160, and 180°C for 2 hours, the sliding fracture resistances for duralumin plates were 13.8, 13.9, and 14.4 MPa, respectively.

The tensile fracture resistance of the adhesive composition is based on 100 k.h. ED-20 epoxy resin and 25 m.f. allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer was determined. The prepared adhesive composition was poured into a special mold and cured at a temperature of 180°C. As a result of curing, a smooth, non-porous, 150 mm long, 20 mm wide, and 2 mm thick sample was prepared. The ends of the prepared sample were cured in a crushing machine and stretched under the influence of load. Then, by dividing the value of the load obtained according to the scale by the value of the working area, the value of tensile fracture resistance was obtained as 2.13 MPa.

The angular tangent of dielectric loss and dielectric conductivity for a disk-shaped sample made on the basis of ED-20 epoxide resin and allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer was determined for a current with a frequency of 106 Hz.

The results of the measurements, dielectric permeability, and dielectric loss value for the cured adhesive composition are given below:

Table 1. Dielectric properties

d _{mm}	C ₁	C ₂	ΔC	Q ₁	Q ₂	ΔQ	Tgδ	ε
1,5	100	80	20	190	70	120	45·10 ³	1,8

The degree of swelling ($\alpha\%$) of the compositions cured and prepared in different mass ratios in different solvents was determined and the results are given in the table below:

Table 2. The degree of swelling of the cured composition in different solvents

Solvents	The swelling rate for compositions prepared in different mass ratios, $\alpha\%$.				
	100:30	100:25	100:20	100:15	100:10
Toluene	0.22	0.63	4.45	37.45	-4.46
Chlorbenzol	0.10	0.67	21.32	27.77	-13.6
1,4-dioxane	0.24	0.75	3.85	26.84	-4.99
Butyl acetate	3.21	4.09	5.38	35.82	-6.4
Hexane	0.66	1.5	2.0	3.33	4.6
Carbon 4-chloride	2.51	3.9	5.26	15.39	-3.5
Acetone	-2.6	-3.27	-14.01	-14.93	-19.3

Result

At first, the yield of the ternary copolymer synthesized in optimal conditions was 75.4% and the characteristic viscosity was -0.65-0.68 dl/g. Adhesive compositions were prepared in different proportions of allyl propionate-styrene-maleic anhydride ternary copolymer and ED-20 epoxy resin. The curing of ED-20 epoxy resin and copolymer was studied and the influence of the

temperature and the amount of copolymer on the curing process was determined. The property of bonding duralumin plates of the glue obtained by curing under different conditions was studied. It was determined that the sliding fracture resistance of the adhesive compositions prepared in different mass ratios of the copolymer and ED-20 epoxy resin for duralumin plates was higher in the ED-20:CP=100:25 ratio. The tensile fracture resistance and dielectric properties of the adhesive composition prepared in the ratio of ED-20:CP =100:25 were determined. The obtained results show that these materials have good electrical insulation properties. The degree of swelling of the adhesive compositions prepared by curing in different mass ratios in different solvents was determined. From the obtained results, it is known that as the mass amount of copolymer in the adhesive composition decreases, the degree of swelling in solvents increases.

References

1. Cyprien Gay. Some fundamentals of adhesion in synthetic adhesives, - 2003, pp. 1–2.
2. Kablov, E.N., Chursova, L.V., Lukina, N.F. et al. A study of epoxide–polysulfone polymer systems for high-strength adhesives of aviation purpose. // Polym. Sci. Ser. – 2017, D 10, pp. 225–229. <https://doi.org/10.1134/S1995421217030066>
3. Chunfu Chen, Bin Li, Masao Kanari and Daoqiang Lu. Epoxy Adhesives. Chapter Metrics Overview, - 2019, pp.6-8.
4. O.H.Əkbərov, R.E. Məmmədova, E.O.Əkbərov. Okten-1-malein anhidridi-stirol üçlü birgə polimerinin sintezi və tədqiqi. // Kimya problemləri. – 2007, №3, p. 10.
5. Kochergin, Y.S., Pyrikov, A.V., Kulik, T.A. et al. Investigation of epoxide adhesive compositions cured with polyoxypropylene triamine. // Polym. Sci. Ser. – 2010, D 3, pp. 47–49. <https://doi.org/10.1134/S1995421210010077>
6. Petrova, A.P., Lukina, N.F., Dement'eva, L.A. et al. Film structural adhesives. // Polym. Sci. Ser. – 2015, D 8, pp. 138–143. <https://doi.org/10.1134/S1995421215020148>
7. Fedoseev, M., Gurina, M., Sdobnov, V. and Kondyurin, A. Study of the Reaction of Epoxides with Carboxylic Acids by IR and Raman Spectrometry. // J. Raman Spectrosc., - 1996, 27: pp. 413-418. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199605\)27:5<413::AID-JRS947>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199605)27:5<413::AID-JRS947>3.0.CO;2-T)
8. Vyatkina, M.A., Gorbatkina, Y.A., Gorbunova, I.Y. et al. Effect of Oligomeric Copolyimides on the Properties of Epoxy Binders. // Mech Compos Mater. – 2023, 58, pp. 857–866. <https://doi.org/10.1007/s11029-023-10074-1>
9. Konoplin, A.Y., Baurova, N.I. Thermogravimetric Analysis of a Weld-Bonded Joint with Various Types of Adhesive Materials. // Polym. Sci. Ser., - 2022, D 15, pp. 166–170. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020125>
10. Gur'eva, L.L., Kuzub, L.I., Tarasov, A.E. et al. Epoxy Nanocomposites Containing Silver Nanoparticles with Oligostyrylcarboxylate Ligands. // Polym. Sci. Ser. – 2022, B 64, pp. 209–218. <https://doi.org/10.1134/S1560090422020105>
11. Sirotin, I.S., Son, V.X., Gorbunova, E.A. et al. The Composition and Some Properties of Epoxy Oligomers Based on Hexachlorocyclotriphosphazene and Diphenylolpropane. // Polym. Sci. Ser., - 2022, D 15, pp. 457–463. <https://doi.org/10.1134/S1995421222030261>
12. G. Fantin et al., “Functionalization of poly(organophosphazenes)—III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon–carbon double bonds and epoxide groups,” // Eur. Polym. J. – 1993, 29, pp. 1571–1579.

ALLİL PROPIONAT-STİROL-MALEİN ANHİDRİD ÜÇLÜ SOPOLİMERİ ƏSASINDA YAPİŞQAN KOMPOZİSİYASININ HAZIRLANMASI

Fariz Əmirli¹, Rəsmiyə Məmmədova², Aman Eyvazov³

^{1,2,3}Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

²rasmiyamammadova76@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

³aman.eyvazov@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0007-0318-1029>

XÜLASƏ

Allil propionat-stirol-malein anhidrid üçlü sopolimer və ED-20 epoksid qatranı əsasında yapışqan kompozisiyalar hazırlanmış və bu yapışqan kompozisiyaların bəzi fiziki və fiziki-kimyəvi xassələri müəyyən edilmişdir. Yapışqan kompozisiyalar müxtəlif nisbətlərdə allil propionat-stirol-malein anhidrid üçlü sopolimer və ED-20 epoksid qatranından (100 k.h. ED-20 epoksid qatranı üçün 10, 15, 20, 25, 30 k.h. sopolimer) hazırlanmışdır. Müxtəlif şəraitdə qaynar bərkimə yolu ilə alınan yapışqanın duralüminium lövhələrinin yapışdırılma xüsusiyyəti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, duralumin lövhələr üçün sopolimer və ED-20 epoksid qatranının müxtəlif kütlə nisbətlərində hazırlanmış yapışdırıcı kompozisiyaların sürüşmədə qırılma müqaviməti ED- 20:CP=100:25 nisbətində daha yüksək olmuşdur. Bu kütlə nisbətində əldə edilən yapışqan tərkibi 140, 160 və 180 °C-də 2 saat quruduqda duralüminium lövhələr üçün sürüşmədə qırılma müqaviməti 13,8, 13,9 və 14,4 MPa olmuşdur. ED-20:CP=100:25 nisbətində hazırlanmış yapışqan tərkibinin dərtilmədə qırılma müqaviməti və dielektrik xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir. Bu nisbətdə hazırlanmış yapışqan tərkibinin dərtilmədə qırılma müqaviməti 2,13 MPa, dielektrik keçiriciliyi 1,8 (106 Hz tezlikdə) və dielektrik itkisinin bucaq tangensi 45·10⁻³ (106 Hz tezliyində) olmuşdur. Müxtəlif həllədicilərdə müxtəlif kütlə nisbətlərində bərkidilməklə hazırlanan yapışdırıcı kompozisiyaların şısmə dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Toluol, xlorbenzol, 1,4-dioksan və butilasetatda 100:25 kütlə nisbətində sərtləşmə yolu ilə hazırlanan yapışqan tərkibinin şıskinlik dərəcələri müvafiq olaraq 0,63, 0,67, 0,75 və 4,19% təşkil edir.

Açar sözlər: allil propionat, stirol, malein anhidrid, üçlü sopolimer, epoksid qatranı, yapışqan kompozisiyası, şısmə dərəcəsi, dielektrik keçiricilik.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КЛЕЙНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА АЛЛИЛПРОПИОНАТ-СТИРОЛ-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

Фариз Амирли¹, Расмия Мамедова², Аман Эйвазов³

^{1,2}. Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asou.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² rasmiiyayamammadova76@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

³ aman.eyvazov@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0007-0318-1029>

РЕЗЮМЕ

Получены клеевые композиции на основе тройного сополимера аллилпропионата, стирола и малеинового ангидрида и эпоксидной смолы ЭД-20 и определены некоторые физические и физико-химические свойства этих клеевых композиций.

Клеевые композиции готовили в различных соотношениях тройного сополимера аллилпропионат-стирол-малеиновый ангидрид и эпоксидной смолы ЭД-20 (сополимер 10,15, 20, 25, 30 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидной смолы ЭД-20).

Изучено свойство склеивания дюралевых пластин kleem, полученным отверждением в различных условиях. Установлено, что сопротивление разрушению при скольжении клеевых композиций, приготовленных в различных массовых соотношениях сополимера и эпоксидной смолы ЭД-20 для дюралевых плит, выше при соотношении ЭД-20:ЦП=100:25. При отверждении клеевой композиции, полученной в данном массовом соотношении, при температуре 140, 160 и 180 °C в течение 2 часов сопротивление разрушению при скольжении дюралюминиевых пластин составило 13,8, 13,9 и 14,4 МПа.

Определены сопротивление разрушению при растяжении и диэлектрические свойства клеевой композиции, приготовленной в соотношении ЭД-20:ЦП=100:25. Сопротивление разрушению клеевой композиции, приготовленной в этом соотношении, составило 2,13 МПа, диэлектрическая проницаемость - 1,8 (на частоте 106 Гц) и угловой тангенс диэлектрических потерь - 45·10⁻³ (на частоте 106 Гц). Определена степень набухания клеевых композиций, приготовленных отверждением в различных массовых соотношениях в разных растворителях. Степени набухания клеевой композиции, приготовленной отверждением в массовом соотношении 100:25 в толуоле, хлорбензоле, 1,4-диоксане и бутилацетате, составляют 0,63, 0,67, 0,75 и 4,19% соответственно.

Ключевые слова: аллилпропионат, стирол, малеиновый ангидрид, тройной сополимер, эпоксидная смола, клеевой состав, степень набухания, диэлектрическая проводимость.

SYNTHESIS AND APPLICATION OF ACETYL ACETONATE COMPLEXES OF TRIVALENT RHENIUM (RE(III)) WITH METAL-METAL COMPOUNDS

F.A. Amirli¹, O.M. Gulalov², Sh.İ. Kahramanova³, N.M. Shixaliyev⁴, P.V. Aliyeva⁵

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

^{3,4,5} Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M. Nagiyev, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² omar.gulalov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0555-374X>

³ sahnaz.qehremanova@mail.ru, <http://orcid.org/20000-0001-7955-4118>

⁴ nshkh02@bk.ru, <http://orcid.org/0009-0005-2542-2220>

⁵ piraneeliyeva@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-5763-7311>

ABSTRACT

Dinuclear acetylacetone derivatives of trivalent rhenium were obtained and their physicochemical and thermal properties were studied in detail. The composition and type of compounds were determined using chemical, IR-spectral and X-ray phase methods from various analytical methods. During the study of the proposed structures of the obtained compounds by IR spectral analysis, it was determined that the absorption spectra of ion complexes containing protonated amines are almost identical to each other. It was determined that there are intense bands at 1380 and 1460 cm⁻¹, which are characteristic of symmetric and asymmetric bending vibrations of methyl groups, respectively. In addition, in the high-frequency region of the spectra, the presence of broad intense bands in the region of 3050-3250 cm⁻¹ with several maxima characteristic of stretching vibrations of protonated amines was revealed. Thermogravimetric methods have determined that they decompose at low temperatures and that in all cases the final solid phase product is rhenium metal. As a result of many interesting studies, it was determined that many representatives of this class of compounds can be used as starting products for the production of effective catalysts in obtaining oxide or metal coatings and in many organic synthesis processes.

Keywords: complex, analysis, synthesis, temperature, ligand, solution.

Introduction

Complexes with β-diketones were obtained for many metals [1, 2]. These are mainly dinuclear and polynuclear complexes without metal-metal bonds. Only dinuclear β-diketonates with a metal-metal bond are known for rhodium [3-6].

At present, there is very little information in the literature about the synthesis and research of rhenium (III) β-diketonate complexes with multiple metal-metal bonds. Nevertheless, they can be of great practical interest, since many representatives of this class of compounds can be used as starting products for the production of effective catalysts in obtaining oxide or metal coatings and in many organic synthesis processes.

The purpose of the conducted research is to study the interaction of dinuclear rhenium (III)

complexes with acetylacetone.

Experimental part

Infrared (IR) spectra were recorded in the 400-4000 cm⁻¹ region on UR-20 and SPECORD-M 80 spectrometers.

Before imaging, samples were prepared as a suspension in liquid paraffin. In some cases, test substances are compressed into potassium bromide tablets.

Differential thermogravimetric analysis was carried out in the Q-1500 D derivatography of the Paulik-Edrey-Paulik system using a platinum-platinum-rhodium thermocouple in a nitrogen atmosphere in the temperature range of 20-900°C. The heating rate of the oven is 10 degrees/min. Calcined alumina was used as standard. Ceramic vessels served as containers for samples. Accuracy of temperature determination is 5°C, weight loss is 0.001 g.

The starting compounds M2[Re₂X₈] with M=K⁺ used in the work were obtained by us for the first time according to the method described in [7] and M=(C₂H₅)₃NH⁺,(CH₃)₂NH₂.

Synthesis of triethylammonium octabromorename [(C₂H₅)₃NH]₂[Re₂Br₈].

A sample (0.5 g) of K₂[Re₂Br₈] was dissolved in 50 mL of concentrated bromic acid in a reflux condenser flask with continuous stirring at 60-70°C under a stream of inert gas.

The resulting brown solution is cooled to room temperature, then filtered and an excess of triethylamine, previously dried over calcium chloride, is added. Then the solution was heated again at 50-60°C for 15 minutes and allowed to crystallize. Well-formed dark brown crystals precipitated from the solution within 30 min, which were filtered, washed with mother liquor, several times with ether, and dried in a desiccator over sulfuric acid until a stable mass was formed. Yield 95% (Table 2. link 2).

Table 1. Results of the chemical analysis of the obtained complexes.

№	Mixed	Colour	Exit	% found				Calculated %			
				Re	X	N	C	Re	X	N	C
1	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [Re ₂ Br ₈]	Brown	95%	33,8	58,3	2,6	4,85	33,6	57,97	2,5	4,34
2	[(C ₂ H ₅) ₃ NH] ₂ [Re ₂ Br ₈]	Brown	90%	31,2	50,0	2,6	10,2	30,7	52,5	2,3	11,8
3	Re ₂ Cl ₄ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Green	96%	52,2	19,9	-	1,3	52,4	19,94	-	16,8

Synthesis of dimethylammonium octachloronate [(CH₃)₂NH₂]₂[Re₂Br₈].

Weighed (0.5 g) K₂[Re₂Br₈] was dissolved in 40 ml of bromic acid in a flask with a reflux condenser at 80°C under a stream of inert gas. The resulting solution is cooled, filtered and an excess of dimethylamine is added. Then it was heated at 50°C for 15-20 minutes and allowed to crystallize. Well-formed crystals precipitated from the solution within 1 h, which were filtered, washed several times with ether and mother liquor, and dried in a desiccator over sulfuric acid until a stable mass was formed. Yield 93% (Table 1. link 1).

Other octahalide complexes listed in Table 1 were obtained by a similar method.

Synthesis of tetrachlorodiacytacetanadirium Re₂Cl₄(C₅H₇O₂)₂ – was carried out in two ways.

In the first method, a weight of [(CH₃)₂NH₂]₂[Re₂Cl₈] (0.3g) was dissolved in 35 ml of

acetone in a reflux condenser flask with constant stirring and at 50-60°C until complete dissolution. Then the obtained solution is cooled to room temperature, filtered and 15-20 ml of acetylacetone is added. At the same time, the color of the solution constantly changed from blue to greenish-blue. A blue-green crystalline precipitate precipitated from the solution in about 2-3 hours, filtered, washed with mother liquor, several times with ether, and dried in a desiccator over sulfuric acid until a stable mass was formed. Yield 96% (Table 1. link 3).

The remaining octahalide complexes were also used as starting compounds to prepare the mixed ligand acetylacetone complex, and in all cases the results were identical.

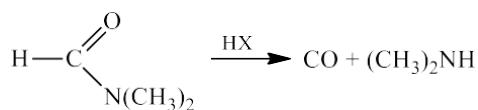
In the second method, it was carried out by isothermal heating of the complex $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. For this purpose, the derivatogram of the dimethylformamide derivative (Figure 1) was recorded and the onset of thermal decomposition was determined.

The drawn $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ is heated in a nitrogen flow in a porcelain vessel at a temperature of 160-170°C for 3.5-4 hours. At the same time, the color of the product changed from blue to bright green. The identity of the resulting product with the compound $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ is confirmed by chemical and IR spectral analysis methods.

Results and its discussion

The proposed structures of the obtained compounds were investigated by IR spectral analysis. The absorption spectra of ion complexes containing protonated amines (tables 1-4) are almost identical. Thus, there are intense bands characteristic for symmetric and asymmetric bending vibrations of methyl groups at 1380 and 1460 cm^{-1} , respectively. In addition, in the high-frequency region of the spectra, broad intense bands appear in the region of 3050-3250 cm^{-1} with several maxima characteristic of stretching vibrations of protonated amines.

It is interesting that during the synthesis of complexes $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ We used dimethylformamide as a donor base. However, the IR spectra of these compounds do not have absorption bands characteristic of carbonyl groups. Thus, it was determined that under the reaction conditions, dimethylformamide molecules are decarbonylated to form dimethylamine.



The resulting dimethylamine is then protonated and incorporated as a cation.

In this study, the thermal decomposition of the synthesized complexes was studied. Data on the thermal decomposition of the studied compounds are given in Table 2.

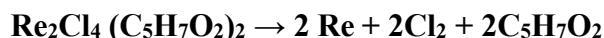
Derivatograms recorded in nitrogen flow are shown in Fig. 1 and 2.

Table 2. Data on the thermal decomposition of rhenium (III) acetylacetone complexes.

Mixed.	Temperature range, °C	Decomposition product	
		Remainder	To sublimate
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (ДМФА) ₂	120-180 350-430	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ Re.	DMFA $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$, Cl_2
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	320-380 470	ReBr_2 Re.	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ Br_2

According to the DTG curve (Fig. 2), the decomposition of the complex $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (ДМФА)₂ occurs at 180°C and two molecules of dimethylformamide are removed. After that, the process continues in the same way $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{DMFA})_2$ (Figure 2). Thus, during the thermal decomposition of $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{DMF})_2$, dimethylformamide molecules are first removed, then the main thermal destruction of the complex occurs with the formation of metal rhenium.

As can be seen in the coupling thermogram, $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (Fig. 2.) a clear endothermic effect is observed at 345°C, which corresponds to the removal of two molecules of acetylacetone. In addition, the decomposition of the complex is accompanied by a smooth decrease in the TG curve without a clear effect on the DTA curve. Therefore, it turned out that it was not possible to determine the mass loss threshold corresponding to the volatile products. Accordingly, the total mass loss corresponding to the values calculated from this reaction was calculated:



Thus, intramolecular redox processes occur during the thermal decomposition of dinuclear β -diketonate complexes of rhenium (III) with a short metal-metal bond, which is accompanied by the reduction of rhenium (III) to metal.

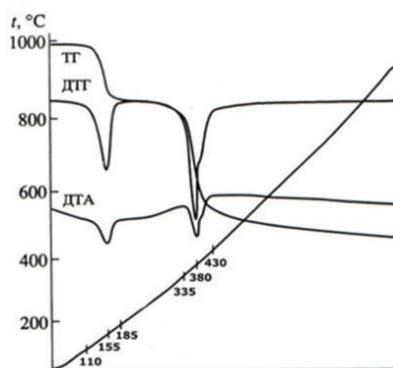


Figure 1. Derivatoogram $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{DMFA})_2$.

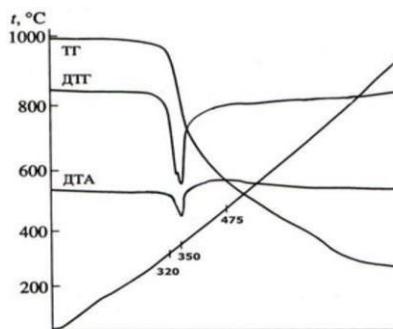


Figure 2. Derivatoogram $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

References

1. Проблемы химии и применение β-дикетонатов металлов. Под ред. Спицына В.И.- М.: «Наука», 1982, с.263.
2. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. – Под.ред. Спицына В.И.- М.: «Наука», 1985, 270 с.
3. Барановский И.Б., Жиляев А.Н., Дикарева Л.М. // Ж. Неорган химии., - 1988, Т.33, №12. с.3123-3128.
4. Дикарева Л.М., Андрианов В.И., Жиляев А.И.Б., Барановский И.Б. // Ж. Неорган. Хими, - 1989, Т.34, №2, с.391-394.
5. Mc Carthy H.Y., Tocher D.A. // Polyhedron, - 1989, vol. 8, p.1117-1121.
6. Mc Carthy H.Y., Tocher D.A. // Inorg. Chim. Acta, - 1988, vol.145, p.171-173.
7. Лебедев В.Г., Котельникова А.С., Мисайлова Т.В. – В сб. : Рений. Химия, технология, анализ. /Тр. IV Всес. сов. по проблеме рения /-. М.: Наука, 1976, С. 27-31.

ÜÇVALENTLI RENIUMUN (RE(III)) ASETİL ASETONAT KOMPLEKSLƏRİNİN METAL-METAL BİRLƏŞMƏLƏRİ İLƏ SİNTEZİ VƏ TƏTBİQİ

F.Ə.Əmirli¹, Ö.M.Gülalov², Ş.İ.Qəhrəmanova³, N.M.Şıxəliyev⁴, P.V.Əliyeva⁵

^{1,2}Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

^{3,4,5} Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² omar.gulalov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0555-374X>

³ sahnaz.qehremanova@mail.ru, <http://orcid.org/20000-0001-7955-4118>

⁴ nshkh02@bk.ru, <http://orcid.org/0009-0005-2542-2220>

⁵ piraneeliyeva@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-5763-7311>

XÜLASƏ

Üçvalentli reniumun ikinüvəli asetilaseton törəmələri alınmış və onların fiziki-kimyəvi və istilik xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Müxtəlif analitik, kimyəvi, İQ-spektroskopiya və rentgen faza üsulları ilə alınan birləşmələrin tərkibi və quruluşu müəyyən edilmişdir. Alınan birləşmələrin təklif olunan quruluşunun İQ-spektral analizi ilə tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, tərkibində protonlaşmış aminlər olan ion komplekslərinin udma spektrleri bir-biri ilə demək olar ki, eynidir. Müəyyən edilmişdir ki, 1380 və 1460 cm^{-1} -də metil qruplarının müvafiq olaraq simmetrik və asimetrik deformasiya vibrasiyaları üçün xarakterik olan intensiv zolaqlar mövcuddur. Bundan əlavə, spektrlərin yüksək tezlikli bölgəsində 3050-3250 cm^{-1} bölgəsində protonlanmış aminlərin valent vibrasiyaları üçün xarakterik olan bir neçə maksimuma malik geniş intensiv zolaqların olması aşkar edilmişdir. Termoqravimetrik üsullar vasitəsilə bu birləşmələrin aşağı temperaturda parçalandığını və bütün hallarda qalıq bərk faza məhsulunun renium metal olduğunu müəyyən etmişdir. Bir çox maraqlı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu sinif birləşmələrin bir çox nümayəndəsi oksid və ya metal örtüklerin alınmasında və bir çox üzvi sintez proseslərində effektiv katalizatorların istehsalı üçün ilkin xammal kimi istifadə edilə bilər.

Açar sözlər: kompleks, analiz, sintez, temperatur, liqand, məhlul.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО РЕНИЯ (RE(III)) АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ

Амирли Ф.А.¹, Гулалов О.М.², Каҳраманова Ш.И.³, Шихалиев Н.М.⁴, Алиева П.В.⁵

^{1,2}Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

^{3,4,5} Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Нагиева, Баку, Азербайджан

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² omar.gulalov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0555-374X>

³ sahnaz.qehremanova@mail.ru, <http://orcid.org/20000-0001-7955-4118>

⁴ nshkh02@bk.ru, <http://orcid.org/0009-0005-2542-2220>

⁵ piraneeliyeva@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-5763-7311>

РЕЗЮМЕ

Получены биядерные ацетилацетоновые производные трехвалентного рения и детально изучены их физико-химические и термические свойства. Состав и строения соединений определяли химическими, ИК-спектральными и рентгенофазовыми методами. В ходе исследования предложенных структур полученных соединений методом ИК-спектрального анализа установлено, что спектры поглощения ионных комплексов, содержащих протонированные амины, практически идентичны друг другу. Установлено наличие интенсивных полос при 1380 и 1460 см⁻¹, характерных для симметричных и асимметричных деформационных колебаний метильных групп соответственно. Кроме того, в высокочастотной области спектров выявлено наличие широких интенсивных полос с несколькими максимумами, характерных для валентных колебаний протонированных аминов в области 3050-3250 см⁻¹. Термогравиметрическими методами установлено, что они разлагаются при низких температурах и что во всех случаях конечным твердофазным продуктом является металлический рений. В результате многих интересных исследований установлено, что многие представители этого класса соединений могут быть использованы в качестве исходных продуктов для производства эффективных катализаторов при получении оксидных или металлических покрытий и во многих процессах органического синтеза.

Ключевые слова: комплекс, анализ, синтез, температура, лиганд, раствор.

CHEMICAL STRUCTURE CHARACTERISTICS OF RECYCLED POLYETHYLENE

Aliyeva Zahida Nazim¹, Djafarova Dursadaf Nariman²

^{1,2}Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ email.zahidaaliyeva69@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-6420-1480

² ceferova.dursedef@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-2758-2421

ABSTRACT

His study examined the aging process of polyethylene used in the spring-summer season in the Absheron Valley for 6 months and studied their recycling. It has been established that the technological and physical-mechanical properties of the processed polymer change significantly depending on the operating conditions and the intensity of the factors affecting it. As a result of our modification, it was possible to restore 80% of the original properties of polyethylene, which after decommissioning turned into waste.

Keywords: Low density polyethylene (LDPE). recycling of polymer waste, modification, ecology.

Introduction

Very year, the number of polymer products used in everyday life in our republic is constantly increasing, and these products, after use, become waste and cause environmental damage to our flora and fauna [1-4].

Low-density polyethylene (LDPE) is often widely used as a raw material in the production of any plastic materials. Packaging materials made from them can be used both in everyday life and in industry. They are then sent for recycling, regardless of their use [5-7].

While everything is clear with the processing of household polyethylene, the industry faces a number of difficulties when processing polyethylene [8-11]. Typically, polyethylene, for example, as a packaging material, unlike household materials, is used for a long time, and during operation, in addition to natural exposure (direct sunlight, temperature changes), it is covered with a net, which is impossible to get rid of it completely even after thorough cleaning [12]. Therefore, the raw materials obtained as a result of processing polyethylene used in industry do not have quality indicators. A study of literary materials has shown that the recycling of polyethylene and materials based on them has not been sufficiently studied. Therefore, research in this area is very relevant [13-14].

Method

In this work, we used polyethylene waste, which was in operation in various zones of Azerbaijan. Under these climatic conditions, processes of destruction and structuring of polyethylene macromolecules occur at different rates. In the first case, low-molecular compounds are formed, and in the second, an insoluble gel fraction is formed. . However, the amount of gel should always be considered so that different processing methods can be selected. In this work we used LDPE and LLDPE films before and after aging. Table 1 shows the characteristics of LDPE

and LLDPE films before and after aging.

Table 1. Low density polyethylene (LDPE) characteristics before and after aging

Indicators	Before operation LDPE	LDPE after exploitation	
The amount of C-O group, mol	0,1	1,6	1,6
Amount of low molecular weight compounds, %	0,1	6,2	6,2
Amount of gel fractions, %	0	20	2,0
Destructive stress in crushing, Mpa	15,5	11,9	10
Relative elongation at break, %	490	17	125
Resistance to cracking, hours	8	-	1
Fastness to light, day	90	-	50

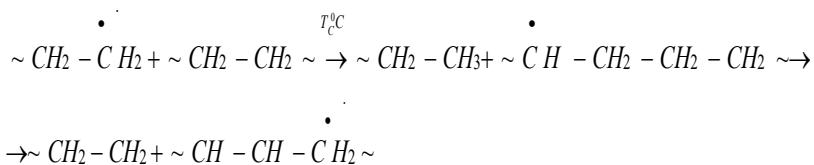
Studies have shown that the strength of a polymer material quickly decreases when recycled more than 3-5 times. When processing LLDPE, it is necessary to increase the casting temperature by 3-5% to disperse the gel fraction. When processing waste polyethylenes, it is necessary to modify them so that the physical and mechanical properties of the product obtained as a result of processing are high and the product does not deteriorate quickly. during operation and is suitable for long-term use.

Result

Methods for processing polyethylene waste

Methods for recycling polyethylene waste depend on its type. Studies have shown that the strength of a polymer material quickly decreases when processed more than 3-5 times. When processing LLDPE, it is necessary to increase the casting temperature by 3-5% to disperse the gel fraction. When processing waste polyethylene, it is necessary to modify them so that the physical and mechanical properties of the product obtained as a result of processing are high and the product does not deteriorate quickly. during operation and is suitable for long-term use

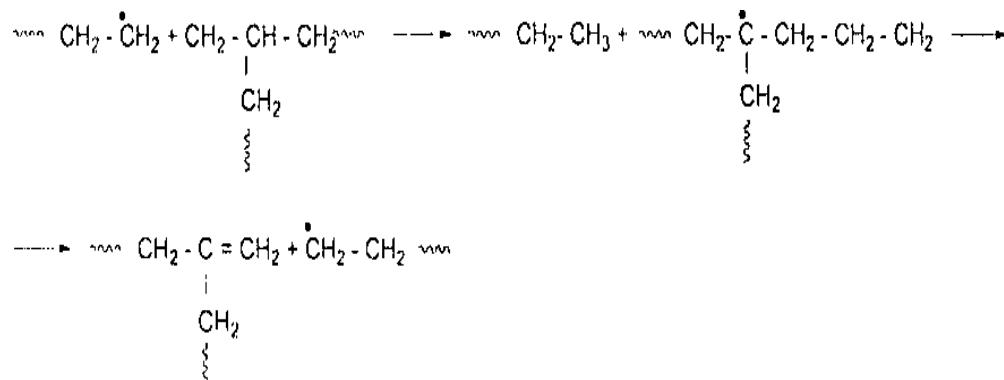
As a result of thermal exposure, the molecular weight of PE decreases as a result of the destruction and splitting of the macromolecule and increases as a result of structuring. The direction of the destruction reaction is as follows



Under the influence of high-energy rays (radiation) and ultraviolet rays, deep chemical transformations occur in polymers - destruction, construction of macromolecules, increase in unsaturation in macromolecules, etc.

Infrared spectroscopic analysis of processed and used polyethylene shows that the absorption band at 1700 cm^{-1} corresponds to oxygen-containing groups: $>C=O$, and the absorption bands in the region of $3400-3600 \text{ cm}^{-1}$ correspond to the displacement of hydroxyl

groups. Due to the influence of temperature, strong shifts in the IR spectrum of PE occur in the crystalline phase with an absorption band of 1894 cm^{-1} and in the amorphous phase with an absorption band of 2016 cm^{-1} . When a polymer sample is oriented in different directions at a temperature of $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a change in structure occurs in the crystalline and amorphous phases, confirming changes in the absorption bands observed in the region of $1600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$.



The most important factor affecting the rate of oxidation is temperature. When the temperature drops from 80 to 140 °C, the oxidation resistance time of LDPE decreases from 130 hours to 2 hours. As the temperature increases, the rate of oxygen absorption increases rapidly and the durability performance of ASPE deteriorates. The tensile strength of LDPE decreases from 125 MPa to zero when the temperature increases from 20 to 100 °C, and the relative elongation decreases to 115% from 540 to 600%.

Dependence of the breakdown voltage change on temperature. It is shown in 2.

Table 2. Variation of breakdown voltage as a function of temperature

№	Destructive stress MPa	Temperatur, °C			
		20	40	60	80
1	In compression	131	82	17	-
2	In static bending	120	96	78	-
3	In cutting	160	142	95	63

Temperature change from 20 to 80 °C causes LDPE durability indicators to decrease by 2-3 times.

During the operation of the polymer in the natural atmospheric environment, the photo- and thermal oxidation processes follow the same mechanism, but these processes differ in terms of excitation rates and reaction products.

In the process of photooxidation of LDPE at 50°C, no induction period is observed in the dependence of the absorbed oxygen (ml/g) on the exposure time. In the process of thermal oxidation of ASPE at 100 °C, a slight autocatalytic effect is observed.

It is clear from the above that the oxidation of the polymer depends on its macromolecular and macromolecular structure.

As it can be seen, the technological and physical-mechanical properties of the polymer to be

recycled vary significantly depending on the operating conditions and the intensity of the factors affecting it. In the recycling process, the polymer is once again subjected to mechanical-chemical, thermal, and oxidizing effects. Depending on the number of recycling, the influence of the factors is strengthened.

Conclusion

The study of the effect of the number of recycling on the properties of products obtained from waste showed that recycling 3-5 times has little effect on the change in the properties of the polymer, even a noticeable decrease in mechanical durability compared to the first recycling begins only after 5-10 recycling.

In the recycling process of LDPE products, it is advisable to increase the temperature by 3-5% in the casting operation or by 4-6% in the speed of the screw axis (auger) during extrusion. The selection of such processing parameters leads to the disintegration of the gel fraction during processing.

During the recycling process, under the influence of air oxygen, the molecular mass of polyolefins decreases and the fragility of the processed polymer significantly increases.

In the process of recycling PP from the class of polyolefins, the flow rate of the polymer alloy increases, but the durability indicators of the polymer change partially. Therefore, in many cases, products based on decommissioned PP are processed but also used in mixtures with primary polymer.

References

1. Shikhaliev K. Technology of manufacturing a nuclear magnetic resonance probe NMR. // International scientific journal United –Journal Tallinn, - 2018, No.11, pp, 36-38. 2/1.
2. Shykhaliyev K. Modification of bitumen with plastic and rubber waste. // World science, Warsaw, Poland, - 2018, №1-2 (29), pp.28-30.
3. Shixaliyev K.S. Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil Refinery Plant. // Indian Journal of computer Graphics and Multimedia (IJCGM), - 2021, Volume 1, Issue-2, pp. 1-5.
4. Alizade Aydan. SKN-40 Rubber with the participation of simple and complex eternals purchase of chemically resistant rubbers. // International Journal of Engineering Technology Research & Management, - 2022, vol. 06, issue 01, pp.54-63.
5. Amirov Fariz, Shixaliyev Kerem. Properties of Linear Low-Density Polyethylene. // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE). – 2020, Volume 9, Issue 9, pp.348-352.
6. Azhar U. Khan, Masudulla Khan, Azmat Ali Khan, Aiman Parveen, Sajid Ansari, and Mahboob Alam. Effect of Phyto-Assisted Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles (MgO-NPs) on Bacteria and the Root-Knot Nematode, - 2022, Volume 11, Article ID 3973841.
7. Clara Mariana, Gonçalves Lima, Talha Bin Emran, Harsha Ashtekar and Carlos Adam. Conte-Junior Development of Microneedle Patch Loaded with Bacopa monnieri Solid Lipid // Nanoparticles for the Effective Management of Parkinson's Disease. A(2022),Volume 2022 Article ID 9150205, pp.17
8. Shikhaliyev K.S. Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil

- Refinery Plant // Indian Journal of Computer Graphics and Multimedia (LJCGM), - 2021, Volume 1, Issue 2, pp. 1-5.
- 9. Shikhaliev K.S. Investigation of the Properties of Compositions Based on Modified Polymer Mixtures. // International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), - 2022, Volume 11, Issue 3, pp.119-129.
 - 10. Shikhaliev K.S. Modification of the used-up polymeric materials and investigation of properties of the materials obtained. // Journal of medical pharmaceutical and allied sciences, - 2022, Volume 11, Issue 2, pp. 4697 – 4702.
 - 11. Shikhaliev K.S. Investigation of the use of waste (limestones) in the polymer-bitumen composition. The 10th International scientific and practical conference "Science, innovations, and education: problems and prospects" CPN Publishing Group, Tokyo, Japan. May 4-6, 2022, pp. 120-130.
 - 12. Al-Mosawi, A.I., Hashim, A.A. and Al-Maamori, M.H. (2019) Production of HighPerformance Mountings by Using Rubber-Polymer Waste. Open Access LibraryJournal,6, 16.<https://doi.org/10.4236/oalib.1105368>
 - 13. Naidu, A. Lakshmu, and A. K. Duppala. "A study on different chemical treatments for natural fiber reinforced composites." Internat. J. Mechan. Product. Eng. Res. Develop 8.5 (2018): 143-152.
 - 14. Kerem Shixaliyev, Investigation of the subsequent use of lands along the Araz River contaminated with heavy metals // Journal of Aeronautical Materials, - 2023, Vol. 43, Issue 01, pp. 102-111.
 - 15. Kerem shikhalien. Study of the properties of the composition obtained based on mixture of polyvinyl chloride and ethylene-propylene copolymers // Journal of Aeronautical Materials. 2023, Vol. 43, Issue 01, pp. 112-118.

ISTISMARDAN ÇIXMIŞ POLİETİLENİN KİMYƏVİ QURULUŞUNUN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Əliyeva Zahidə Nazim¹, Cəfərova Dürsədəf Nəriman²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ zahidaaliyeva69@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

² ceferova.dursedef@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2758-2421>

XÜLASƏ

Tədqiqatda Abşeron vadisində yaz-yay mövsümündə istifadə olunan polietilenin 6 ay müddətində qocalma prosesi öyrənilib və onun təkrar emalı tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, emal edilmiş polimerin texnoloji və fiziki-mexaniki xassələri iş şəraitindən və ona təsir edən amillərin intensivliyindən asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bizim tərəfindən həyata keçirilən modifikasiya nəticəsində istismardan çıxarıldıqdan sonra tullantıya çevrilən polietilenin ilkin xassələrin 80%-ni bərpa etmək mümkün olmuşdur.

Açar sözlər: Aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE). polimer tullantılarının təkrar emalı, modifikasiyası, ekologiyası.

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Алиева Захида Назим¹, Джадарова Дурсадаф Нариман²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ zahidaaliyeva69@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

² ceferova.dursedef @gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2758-2421>

РЕЗЮМЕ

В представленной статье дана информация о старении полиэтиленов в течение 6 месяцев используемых в весенне-летний сезон в долине Абшерона, и изучалась их переработка. Установлено, что технологические и физико-механические свойства перерабатываемого полимера существенно изменяются в зависимости от условий использования и интенсивности действующих на него факторов. В результате нашей модификации удалось восстановить 80% первоначальных свойств полиэтилен, который после вывода из эксплуатации становится отходом.

Ключевые слова: Полиэтилен низкого давления (ПЭНД), переработка, модификация, экология полимерных отходов.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ НЕФТЯНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Шахмамедова Аида Гюльага¹, Сюэ Ян², Ченг Лонг³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

АННОТАЦИЯ

Сырьём для исследований были использованы нефтяные нафтеновые кислоты, которые были выделены из керосино-газойлевых фракций. В статье даны физико-химические данные использованного сырья. Разработаны методы получения фениловых эфиров нефтяных нафтеновых и некоторых циклических карбоновых кислот взаимодействием соответствующих кислот с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и эфирата трёхфтористого бора. Показано, что синтезированные непредельные эфиры являются весьма реакционно-способными соединениями и могут вступать в реакцию гидросилирования и диеновой конденсации с образованием новых производных. В свете вышеизложенных, продолжая исследования в этом направлении в данной работе были разработаны методы синтеза предельных и непредельных сложных эфиров нефтяных нафтеновых кислот, содержащие различные функциональные группы, также изучены их химические превращения и антимикробные модифицирующие свойства. Получены, хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот, которые являются весьма реакционноспособными соединениями и бурно вступают в реакцию ацилирования. В качестве гликолей были использованы бутандиол и бутиндил. А также, были проведены реакции взаимодействия хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламином и получены кетоны и димеры кетонов с количественными выходами. Кетоны как реакционноактивные вещества в момент образования в присутствии спиртов, не успевая димеризоваться, образуют сложные эфиры. Все полученные и синтезированные новые производные авторы предлагают использовать в качестве ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: нафтеновая кислота, хлорангидриды, глицидиловые эфиры, бутиндил.

Введение

Известно, что нефтяные нафтеновые кислоты и их производные используются в качестве антимикробных веществ, антикоррозионных добавок к смазкам, пластификаторов и модификаторов к полимерным материалам, ингибиторов кислотной коррозии, компонентов лаков и т.д., которые свидетельствуют о широких возможностях этих кислородсодержащих соединений выделенных из первичной переработки нефти и открывают большие перспективности получения на их основе новых реакционноспособных функциональнозамещённых соединений. Также следует отметить, что создание новых реакционноспособных и функциональнозамещённых веществ заданной

структуры на базе доступного и дешёвого сырья (продуктов первичной переработки сырой нефти), способных легко вступать в различные химические превращения с получением новых продуктов с необходимыми комплексными свойствами актуальны. Исследования в этом направлении также являются актуальными в отношении экологии.

Введение в статью

Сырьём данных исследований служили нефтяные нафтеновые кислоты (ННК), выделенные из керосино-газойлевых фракций щелочных отходов, хлорангидриды и нафтенаты нефтяных нафтеновых кислот, предельные и непредельные гликоли. Щелочные отходы предварительно очищались от нейтральных углеводородов и фенолов. Физико-химические свойства щелочных отходов даны в таблице 1.

Таблица 1.Физико-химические свойства щелочных отходов

Показатели	Содержание
Содержание органической части в щелочных отходах, % (масс.)	20,2
Кислотное число органической части, мгКОН/г	200,4
Содержание нафтеновых кислот в щелочных отходах, % (масс.)	16,6
Кислотное число чистых нафтеновых кислот, мгКОН/г	232,7
Содержание неомыляемых в щелочных отходах, % (масс.)	2,4
Содержание нафтеновых кислот в органической части, % (масс.)	86,1
Содержание неомыляемых в органической части, % (масс.)	13,9
Молекулярная масса нафтеновых кислот	240,7
Содержание NaOH % (масс.):	
свободный	0,45
связанный	2,90
Общая щелочность, % (масс.)	3,35

Физико-химические свойства очищенных нефтяных нафтеновых кислот приведены в таблице 2.

Таблица 2.Физико-химические свойства очищенных нефтяных нафтеновых кислот

Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	953,7
Коэффициент преломления, n_d^{20}	1,4663
Содержание чистых нафтеновых кислот, % (масс.)	99,8
Кислотное число, мгКОН/г	235,7
Молекулярная масса	237,7
Йодное число, мг йода на 100 г прод.	2,9
Вязкость, мм ² /с	
при 50°C,	$v_{50} = 27,08$
при 100°C,	$v_{100} = 4,17$

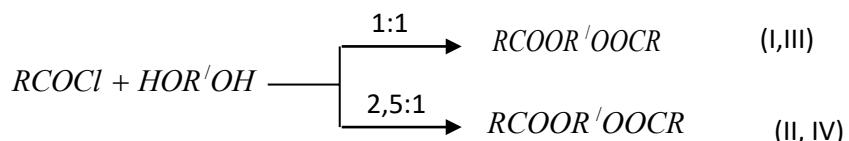
В качестве исходного сырья взятые хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот синтезировали по известной методике взаимодействием нефтяных нафтеновых кислот с трёххлористым фосфором.

Таблица 3.Физико-химические свойства хлорангидридов нефтяных нафтеновых кислот

Пределы выкипания, °C/кПа	80-160
Выход, % (масс.)	90,3
Плотность ρ_4 , кг/м ³	1006,3
Коэффициент преломления, n_d^{20}	1,4543
Содержание хлора, % (масс.)	12,6
Молекулярная масса	273,7

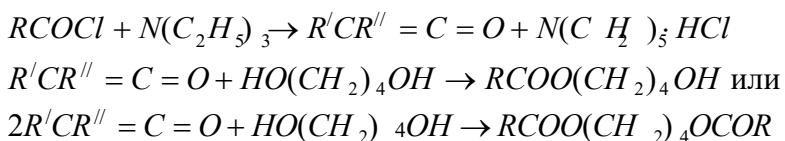
Экспериментальная часть

Получения предельных и непредельных моно- и бис- эфиров нефтяных нафтеновых кислот на основе реакции ацилирования хлорангидрида последних с бутандиолом и бутиндиолом проводилось при различных условиях. Установлено, что при мольном соотношении хлорангидрид:диол:триэтиламин (1:1:2), при температуре 40-60°C и продолжительности реакции 90-120 минут образуются моно- эфиры (I и III) с выходами 65-75%, а при соотношении хлорангидрид:диол:триэтиламин (2,5:1:2) образуются бис-аддукты (II, IV), с выходами 70-80%.

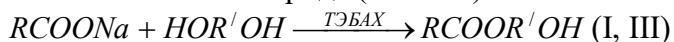


Где, R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_4$ – (I, III), $-CH_2C \equiv CCH_2$ – (II, IV)

Выявлено, что при взаимодействии бутандиола и бутиндиола с хлорангидридами нефтяных нафтеновых кислот для подавления побочных реакций ацилирования, реакция проводилась в присутствии триэтиламина в среде растворителя – бензола (30% от реакционного объёма). При этом реакция протекает гладко и эфиры получаются с высокими выходами. В присутствии триэтиламина реакция протекает через образования кетонов и при этом выделенный HCl связывается с триэтиламином по схеме:

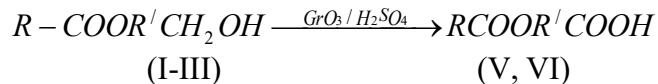


Доказано, что при взаимодействии хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламином получаются кетоны и димеры кетонов с количественными выходами. Кетоны как реакционноактивные вещества в момент образования в присутствии спиртов, не успевая димеризоваться, образуют сложные эфиры. Моно- эфиры нефтяных нафтеновых кислот бутандиола и бутиндиола были также получены взаимодействием нафтенатов натрия с соответствующими диолами в условиях межфазного катализа в присутствии – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ).



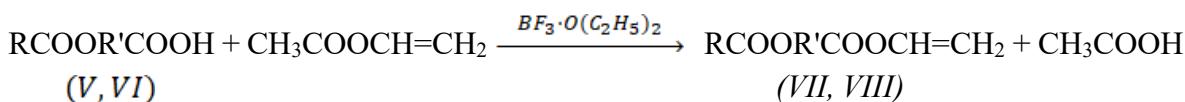
где, R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_4 -$ (I), $-CH_2C \equiv CCH_2 -$ (III)

Исследования показали, что полученные моно-эфиры бутандиола (I) и бутиндиола (III) окисляются в присутствии окислительной смеси, состоящей из хромового ангидрида и серной кислоты с образованием соответствующих кислот с выходами 80-90% по схеме:



Где, R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_3 -$ (V), $-CH_2C \equiv C -$ (VI)

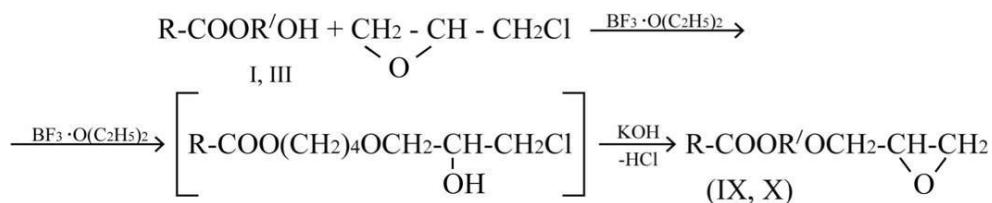
Полученные монокарбоновые кислоты нафтенового ряда (V, VI) по разработанной нами ранее методике взаимодействуют с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и трёхфтористого бора на основе реакции перевинилирования образуются виниловые эфиры соответствующей кислоты (VII, VIII) с выходами 65-80 %.



Где, R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_3 -$ (VII), $-CH_2C \equiv C -$ (VIII)

В их ИК спектрах (VII, VIII) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1725-1700 cm^{-1} характерные для C=O связи сложно-эфирной группы, а также полоса поглощения в области 1640 cm^{-1} характерные для валентных колебаний двойной связи винильной группы. В ИК спектре (VIII) наряду с вышеуказанными полосами поглощения имеются полосы поглощения в области 2230-2240 cm^{-1} характерные для тройной связи.

Были осуществлены некоторые химические превращения глицидиловых эфиров ННК по оксирановому кольцу с образованием новых производных. Глицидиловые эфиры ННК были получены взаимодействием бутилоксиэфира ННК с эпихлоргидрином в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2$ с дальнейшим дегидрохлорированием полученного хлоргидрина в присутствии щелочи по схеме:

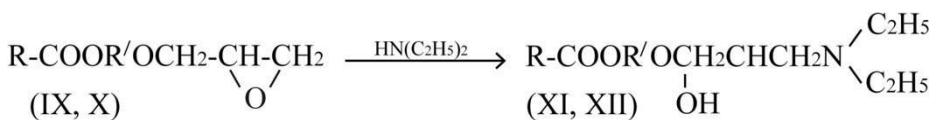


Где, R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_4 -$ (IX), $-CH_2C \equiv CCH_2 -$ (X).

Строение полученного глицидилового эфира (IX) также подтверждено данными ИК- и ПМР-спектрами. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения 3050, 1255, 910 и 860 cm^{-1} характерные для эпоксидной группы. В ПМР спектрах имеются при δ 4,45- 4,65 м.д. ($2H$, OCH_2) и при 2,20-3,00 м.д. (м) относящиеся к протону эпоксидного фрагмента ($3H$, $CH-CH_2$)



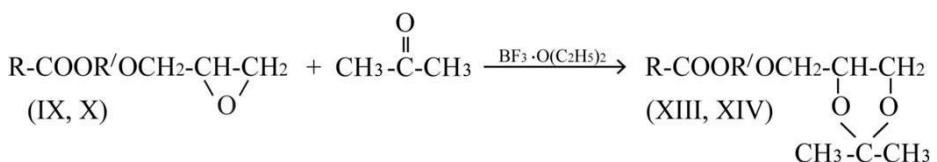
Полученный глицидиловый эфир ННК взаимодействует с диэтиламином в присутствии воды и раскрытием оксиранового кольца. В результате образуется соответствующий аминоспирт (XI, XII) с выходом 80% масс.



Где, R – нафтеновый радикал, R' = -(CH₂)₄ - (XI), -CH₂C≡CCH₂ - (XII).

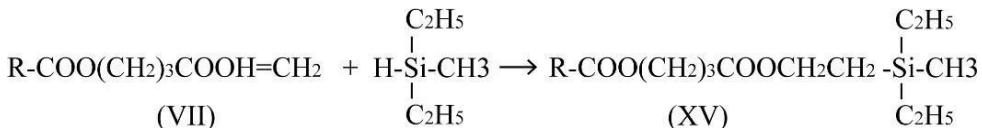
В ПМР спектрах наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам 2,29-2,33 м.д. (м) [2H, N-CH₂-CH₃].

Также, на основе глицидилового эфира ННК (IX) получены производные 1,3-диоксалана (XI) взаимодействием ацетона на вышеописанного глицидилового эфира (IX) в присутствии эфирата трёхфтористого бора с образованием целевого продукта с выходом 70% по схеме:



Где, R – нафтеновый радикал, R' = -(CH₂)₄ - (XIII), -CH₂C≡CCH₂ - (XIV).

Показано, что гидросилирирование винилового эфира ННК протекает в присутствии катализатора платинахлористоводородной кислоты в среде абсолютного бензола при 80-85°C с образованием кремнийсодержащего эфира ННК с выходом 75,8% по схеме:



Где, R – нафтеновый радикал.

Строение полученных продуктов подтверждено ИК-спектральным анализом и данными ПМР. В ИК спектре (XII) обнаружены полосы поглощения в области 1160 см⁻¹ характерные для валентных колебаний С-О связи, исчезли полосы поглощения в области 2130 и 3300 см⁻¹ характерные для винильной группы. Также присутствуют полосы поглощения симметрических деформационных колебаний связи Si – C при 1240-1260 см⁻¹. В ПМР спектрах сигналы при δ 4,45 и δ 1,35 м.д. характерные для –OCH₂ и C(C₂H₅)₂ групп соответственно.

Выводы

Нами полученные хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот, являются достаточно реакционноспособными соединениями, а так же бурно вступают в такие реакции, как реакции ацилирования. Отметим, что в результате проведенных реакций как взаимодействия хлорангидридов нафтеновых кислот с триэтиламином были получены кетоны и димеры кетонов. Полученные и синтезированные авторами новые производные могут применяться, как ингибиторы коррозии.

Литература

1. Шахмамедова А.Г. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2016, 23 с.
2. Мамедова Н.А. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2000, 23 с.
3. С.А. Мустафаев. Нафтеновые кислоты азербайджанских нефлей и их производные – получение, свойства и применение. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИНХП НАН Азербайджана. Баку. 2007. 39 с.
4. Велиев М.Г., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. //Нефтехимия. Москва. – 2009, Т.49, №3, с. 247-252.
5. Алиева А.Г., Велиев М.Г., Мамедова Н.А. //Аз. хим. журнал. - 2009, №2, с. 194-197.
6. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. //Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Сб. научн. тр-ов. Беларусь. Минск, - 2011, с. 290-297.
7. Шахмамедова А.Г. Баку. //XVII Pecsp. науч. конф. - 2013, с. 32.
8. A.Shahmammadova. // 26 Ulusal Kimya Kongresi. – 2012, p.74
9. Mustafayev S.A., Veliyev M.G., Mamedova N.A. //IV Baku International Congress. Baku. – 1997, p. 50-55.
10. Мустафаев С.А., Велиев М.Г., Мамедова Н.А. // Журнал «Экоэнергетика». Баку, - 2005, №2, с.31-33.

NEFT NAFTEN TURŞULARININ SINTEZİ VƏ ONLARIN XASSƏLƏR-İNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Şahməmmədova Aida Gülağa¹, Xue Yang², Cheng Long³

^{1,2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

XÜLASƏ

Tədqiqat üçün xammal kerosin-qaz neft fraksiyalarından ayrılmış neft naften turşuları olmuşdur. Məqalədə istifadə olunan xammalın fiziki və kimyəvi məlumatları verilir. Civə asetat və bor üçlüfluorid eferatin iştirakı ilə müvafiq turşuları vinil asetatla qarşılıqlı təsirindən neft nafteninin və bəzi tsiklik karboksil turşuların finil efirlərinin alınması üsulları işlənib hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş doymamış efirlər çox reaksiyaqabil birləşmələrdir və yeni törəmələr əmələ gətirmək üçün hidrosililləşmə və dien kondensasiyası reaksiyalarından daxil ola bilirlər. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, bu istiqamətdə tədqiqatlar davam etdirilərək, bu işdə tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan neft naften turşularının doymuş və doymamış efirlərinin sintezi üsulları işlənib hazırlanmış, onların kimyəvi çevrilmələri və antimikrob modifikasiya xüsusiyyətləri də tədqiq edilmişdir. Neftin naften turşularının turşu xloridləri alınmışdır ki, onlar çox reaksiyaqabil birləşmələrdir və güclü şəkildə asilləşmə reaksiyasına girirlər. Butandiol və butindiol qlikol kimi istifadə edilmişdir. Həmçinin, naften turşusu xloridlərinin üçlüetilaminlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları aparılaraq miqdari məhsuldarlığında

ketonlar və keton dimerləri alınmışdır. Ketonlar, reaksiya qabil maddələr kimi, spirtlərin iştirakı ilə əmələ gəlmə anında, dimerləşməyə vaxt tapmadan efirlər əmələ gətirirlər. Sintez edilmiş bütün yeni törəmələrdən korroziya inhibitorları kimi istifadə etməyi tövsiyə edilir.

Açar sözlər: naften turşusu, turşu xloridləri, qlisidil efirləri, butindiol.

SYNTHESIS OF PETROLEUM NAPHTHENIC ACIDS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Shahmammadova Aida Gulaga¹, Xue Yang², Cheng Long³

^{1,2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ aida.aliyeva1@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8795-7758>

ABSTRACT

The raw materials for the study were petroleum naphthenic acids isolated from kerosene-gas oil fractions. The article provides physical and chemical data of the raw materials used. By reacting the corresponding acids with vinyl acetate in the presence of mercuric acetate and boron trifluoride etherate, methods of obtaining phenyl ethers of petroleum naphthene and some cyclic carboxylic acids have been developed. It has been shown that the synthesized unsaturated esters are very reactive compounds and can undergo hydrosilylation and diene condensation reactions to form new derivatives. Taking into account the above, researches in this direction were continued, in this study, methods of synthesis of saturated and unsaturated esters of petroleum naphthenic acids containing various functional groups were developed, their chemical transformations and antimicrobial modification properties were also studied. Acid chlorides of naphthenic acids of petroleum have been obtained, which are very reactive compounds and undergo strong acylation reactions. Butanediol and butynediol have been used as glycols. Also, by reacting naphthenic acid chlorides with triethylamine, ketones and ketone dimers were obtained in quantitative yield. Ketones, like reactive substances, form esters at the moment of formation in the presence of alcohols without having time to dimerize. The authors propose to use all new derivatives obtained and synthesized as corrosion inhibitors.

Key words: naphthenic acid, acid chlorides, glycidyl esters, butyndiol.

DETERMINATION OF RUBBER-CORD CONNECTION ON THE BASIS OF LATEX SYNTHESIZED ON THE BASIS OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

Fariz Ali Amirlı¹, Kerem Sefi Shixaliyev²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asou.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² kerem_shixaliyev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5887-5721>

ABSTRACT

The purpose of this work: to obtain latex on the basis of ethylene-propylene rubber and to determine the rubber-cord connection or rather its adhesion on the basis of it.

For the first time, EPR+PMMA latex was obtained by modifying it with methacrylic acid in order to obtain latex based on EPR.

As a result of the experiment, the kinetics of the modification process was studied. It has been shown that when modifying EPR with MAA, the amount of acid should be 5 mass parts, and the co-polymerization process should be carried out for 5 hours and at a temperature of 90°. An adhesive bond with high physic-mechanical properties can be obtained by using a specially formulated absorbent compound to enhance the rubber-cord bond. It was determined that the adhesion relationship also depends on the thickness of the absorbent composition. As the density of the impregnating composition increases, the wetting of the textile fibers with the composition decreases and the contact strength with the rubber decreases significantly.

It was determined that the viscosity of the absorbent composition should be 5-8%. However, the density of EPR+PMMA co-polymer in the used latex should not be lower than 10%. Only in this case, the cord threads can be thoroughly soaked in the absorbent composition.

Keywords: methacrylate acid, poly methacrylate, latex, modification, adhesion, absorbent compound, ethylene-propylene rubber.

Ingredients

Synthetic latexes are widely used in various industries. Latex is an important product used in the tire industry, rubber – in the preparation of technical products, in the medical industry and in the construction industry [1-5].

Latex is basically the main adhesive in the tire industry, which provides the cord-rubber connection in the preparation of the carcass part of the tires. Recently, latexes are obtained by synthetic method mainly by emulsion method [6-10].

On an industrial scale, new latexes are purchased and the equipment used for their synthesis is updated [11-15]. New emulsifiers, coagulation agents are used in technological processes.

Contact of textile goods (cord, cloth, kapron, etc.) with rubber is almost zero without adhesive. Therefore, it is necessary to use adhesives in order to ensure the connection between rubber and textile goods [16-17].

Recently, ethylene-propylene rubber has been used in the production of military tires [18-19].

The adhesive that fully ensures the cord-rubber connection of the carcass part made on the basis of EPR has not been synthesized. In this work, during the production of tires used in vehicles operating under difficult operating conditions, mainly in military aviation, it is the most important and urgent issue to ensure the cord-rubber connection of their carcass part, taking into account all this, we have synthesized latex on the basis of EPR[20-21].

Methodist

After the B-22 brand cord is impregnated and dried with an impregnating compound, after it is rubberized on two sides in a roller, in order to determine the rubber-cord connection, it is subjected to a vulcanization process at a temperature of 155°C and 20 min. physico-mechanical properties of the vulcanizate obtained after vulcanization during the period were determined by the H-method in a crushing machine [18-20].

The results of the experiment were as follows:

1. Rubber-cord connection –
2. Relative elongation –
3. Residual deformation -

The obtained figures allow us to say that the adhesion of textile goods to rubber can be ensured only by the absorbent composition based on EPR +PMMA joint polymer latex.

Practical importance of the work: since the carcass part of the bag is made of rubberized cord, the adhesion force between the rubber and the textile material determines its operational characteristics. The frame works under very difficult operating conditions (high temperature, repeated deformation, shocks, etc.). Therefore, it is recommended to use an impregnating composition prepared according to the proposed recipe to ensure the rubber-cord strength in order to meet the requirements.

The property of high heat resistance of the used EPR allows to use it in the purchase of carcass resins. It is recommended to impregnate with an impregnating composition based on the proposed EPR+PMMA joint polymer to ensure the rubber-cord connection for the production of the carcass based on EPR.

As a result of this work, the shortcomings of EPR - poor adhesion properties, lack of compatibility with other components, lack of mixing, etc. has been resolved.

Conducted studies have shown that the water dispersion of EPR and its modified samples were obtained and it was shown that it can increase the rubber-cord connection in a wide physical-mechanical range.

Synthetic latexes are currently the most common and main group of latexes used in various fields of the national economy. Their volume is more than 4/5 of the total consumer latex. Almost all of them are obtained by emulsion polymerization of the corresponding monomers. Their properties are mainly determined by the nature of the polymer. The most important synthetic latexes are butadiene-styrene, acrylate, vinyl chloride, etc. The technology for obtaining these latexes is generally the same. Therefore, in other cases, it is considered an example of the most popular butadiene-styrene latexes, the main differences of which are marked.

Discussion

Factors ensuring the adhesive connection of cord-rubber

The adhesive used in the formation of the rubber-cord system is the main factor. Thus, after the cord is impregnated with an absorbent composition based on SKEP rubber, the fibers of the

textile fabric form a strong adhesive bond with the rubber, ensuring the high strength of the rubber-cord system. Our research has shown that the breakdown in these systems can be mainly as follows:

- 1) Adhesive disintegration;
- 2) At the adhesive-rubber boundary;
- 3) Cohesion breakdown.

Disintegration in the cord-rubber-adhesive system must be considered separately in each system. Because the dispersion can go between cord-rubber or rubber-adhesive. In all cases, the strength of the cord-rubber-adhesive system should have a bifilar property and have high adhesion both to the textile product (cord) and to the rubber.

EPR+ PMMA co-polymer developed on the basis of EPR was taken as an adhesive in this work. Assoc. to this system. The modified phenol-formaldehyde resin synthesized by T. Naibova was used and technical carbon was added to the impregnation composition to obtain a binder with high physical-mechanical (MPFR). and adhesion properties.

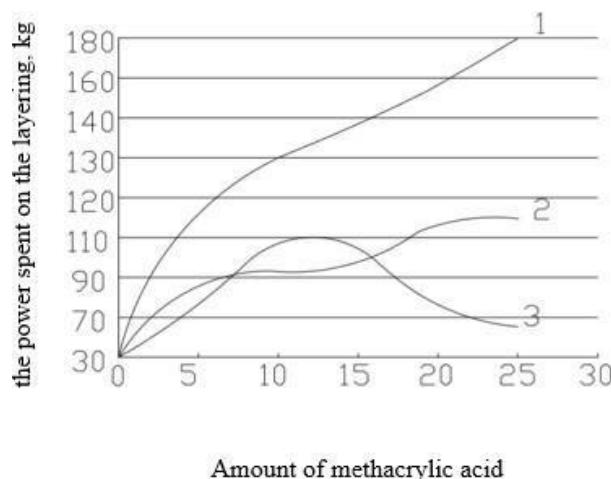


Figure 1. Dependence of MPFR. condensation time on the basis of SKEP+ PMMA resin (1) and strength of polyamide cord

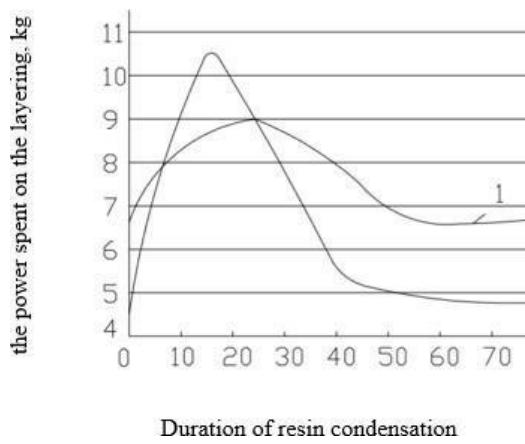


Figure 2. The strength of the rubber-cord connection depending on the amount of MPFR. (1- cord 22B; 2- cord 222B; 3- polyamide cord).

Using MPFR. to determine the viscosity cord-rubber connection strength, the duration of condensation of the adhesive prepared according to the recipe (table 1) and the effect of the amount of resin on layering were studied, and the obtained results are shown in figures 1 and 2.

As can be seen from Figures 1 and 2, increasing the amount of MPFR. first increases the strength relationship sharply and then decreases. We think this is due to the presence of polar functional groups.

EPR was modified with methacrylic acid in order to ensure the strength of the cord-rubber connection. The obtained results showed that the polymer substrate obtained as a result of MAT modification of EPR leads to high adhesion in the cord-rubber-adhesive system.

Our research has proven that one of the important factors influencing the adhesive-rubber relationship is the selection of the recipe of the rubber mixture. In the selection of this recipe, the research works of prof. Since Fariz Amirov and docent Movlayev Ibrahim conducted it, we used the optimal recipe they found.

In the cord-adhesive-rubber system, the weakest area is the adhesive-rubber boundary, where disintegration occurs. It depends on a number of factors. The most important of them are the following:

- Less development of the surface of the system compared to the adhesive-cord boundary;
- Thermodynamic incompatibility of used polymers and components.

Factors ensuring the cord-rubber adhesive bond

The adhesive used in the formation of the rubber-cord system is the main factor. Thus, after the cord is impregnated with the absorbent composition made on the basis of EPR rubber, the fibers of the textile fabric form a strong adhesive bond with the rubber and ensure the high strength of the rubber-cord system. Our research has shown that the breakdown in these systems can be mainly as follows:

- 4) Adhesive disintegration;
- 5) At the adhesive-rubber boundary;
- 6) Cohesion breakdown.

Disintegration in the cord-rubber-adhesive system must be considered separately in each system. Because the dispersion can go between cord-rubber or rubber-adhesive. In all cases, the strength of the cord-rubber-adhesive system should have a bifilar property and have high adhesion both to the textile product (cord) and to the rubber.

Preparation of the impregnating composition

Hopper content should be 8.0% dry matter, and pH should be 8.8-9.0. A pre-determined mass of absorbent is added to determine the dry residue of the absorbent. The accuracy of the result should be 0.0012. After soaking in the soaking bath containing the absorbent at room temperature, we placed it in a drying cabinet with a temperature of 165-175°C, and after drying to a constant mass, the dry residue was 0.001 g. We theoretically calculated the dry residue as a percentage (p) with the following formula:

$$p_{dryq.} = \frac{m \cdot 100}{m_n}$$

where – m is the mass of dry residue, q; mn – the mass of the absorbent composition.

The pH of the soaking composition is determined in a pH meter. The shelf life of the impregnating composition in the industry should be 3 days.

Table 1. Researched and optimal absorbent composition recipe

The name of the ingredient	per 100 mass parts of rubber, mass fraction	The mass of the component	The dry residue of the component according to the hop content
Latex SKEP+PMMA	100	240	67,2
Resorcinol-formaldehyde resin FFQ	52,2	256	33,8
Technical formalin	36,6	504	12,5
NaOH 10%	25,4		2,5

Study of the effect of the amount of carboxyl groups on the rubber-cord connection

Latex obtained on the basis of EPK, the amount of acid in the co-polymer obtained by modification with methacrylic acid is 5-25 parts by mass. In order to study the adhesion property of the rubber-cord connection, an absorbent composition was prepared based on the purchased latex, and after soaking and drying the viscose cord (22B) with the absorbent composition, it was tested by the method given in Chapter 2. For this purpose, a rubber mixture was prepared according to the following recipe. (figure 3.)

Cord-rubber connection was studied depending on the amount of -COOH groups in the samples obtained as a result of vulcanization.

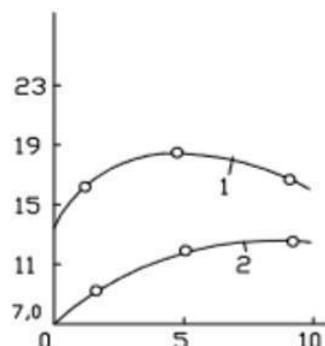


Figure 3. Cord-rubber connection depending on the amount of -COOH groups in samples obtained as a result of vulcanization: 1. Viscose cord; 2. Kapron saw.

Investigation of the effect of technical carbon on rubber-cord strength

To increase the strength of the rubber-viscose cord connection, the systems were impregnated with a composition obtained by adding to this technical work during the preparation of the impregnating composition. adhesive properties of the system are widely known research methods, mainly the H-method. The results obtained are presented in Figure 4.

As can be seen from Figure 4, when using a modified resin and carbon black, the cord-rubber bond increases by 1.5 times. This is explained by the fact that the physical and mechanical properties of the impregnating composition increase sharply.

In this case, intermolecular interaction increases.

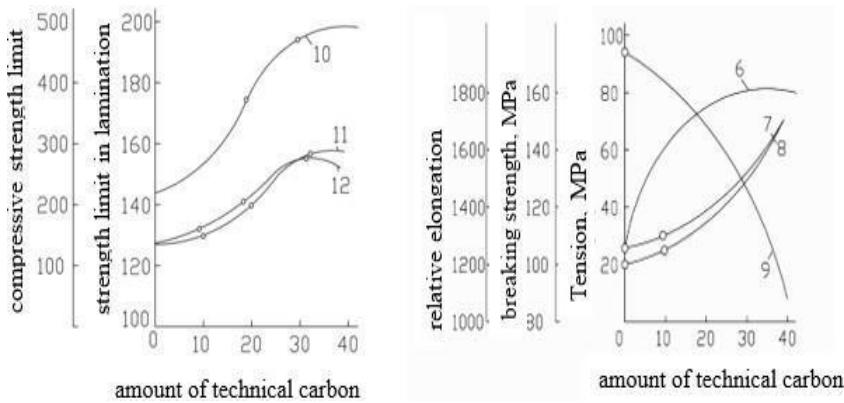


Figure 4. Effect of technical carbon on rubber-cord bond strength of viscose cord impregnated with absorbent composition obtained by giving technical carbon.

The use of resorcinol-formaldehyde resin in the impregnating composition.

In the standard impregnating compositions, resorcinol-formaldehyde resin of brand СФ-282 is used. However, due to the fact that this resin is not economically efficient, in this case, Assoc. We used phenol-formaldehyde resin synthesized and modified by Naibova. As a result of the research, we determined that when using phenol-formaldehyde resin, it is necessary to add a hardener to the composition.

The composition easily penetrates between all the threads of cord and technical fabrics and thereby thoroughly wets them and gives the threads a special softness, which leads to a noticeable increase in wettability and gives the threads a special softness, which leads to a noticeable increase in strength. rubber-cord connection. So we have done extensive research work. In this case, we increased the dry residue of the absorbent composition to 5%. In this case, a modified phenolformoldehyde resin was used as an absorbent to ensure the strength of the connection of rubber-cord systems, in which, as a result of the modification, the phenol content remained less than 3%. The data obtained is shown in Figure 5 and shows that when the cord-rubber contact changes depending on the amount of phenol-formaldehyde in the absorbent, the adhesive strength of the system sharply increases

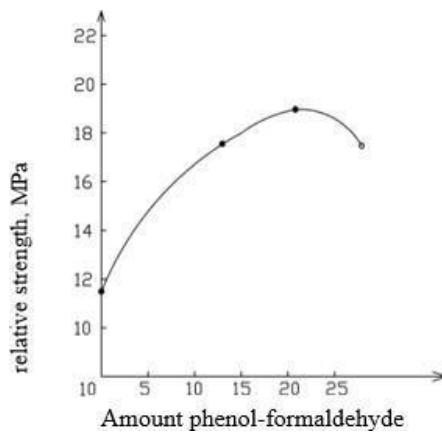


Figure 5. Variation of cord-rubber contact depending on the amount of phenol-formaldehyde in the absorbent

Results

1. Aqueous dispersions of EPR latexes were synthesized by using different emulsifiers, distinguished by their high technological stability. The values of the main factors affecting the stability and adhesion properties of the EPR aqueous dispersion were determined. It was shown that the best durability is achieved at pH=12 for 6 months.
2. EPR aqueous dispersions do not provide the necessary level of strength at the cord-rubber interface. It was determined that the mechanical mixtures of EPR with MAK and PMAK do not have sufficient adhesion strength at the cord-rubber phase boundary
3. The modification of aqueous emulsion of EPR was carried out on the basis of copolymerization with the presence of MAK. General kinetic regularities of emulsion of EPR in MAK were determined. It has been shown that the optimal conditions are as follows: temperature - 90 °C, time - 5 hours. Under these conditions, the monomer conversion reaches 90%. In order to determine the structure of the gel copolymer, SKEP, it was subjected to a comprehensive physicochemical study.
4. The physio-mechanical and adhesion properties of latex containing 2-20 mass parts of polymethacrylate (PMMA) were studied, and as a result, it was determined that the absorbent obtained on the basis of latex containing 5 mass parts of stitched PMMA had more cord-rubber connection.
5. The strength of connections of 17B, 22B AND 23K cords wetted with Perlative's in chlorinated butyl rubber containing 3 to 27 mass % of chlorine was studied on the basis of various rubbers. It has been shown that systems based on combinations of rubber with RPR + MAA and EPR + ХБК have high adhesion properties.
6. It has been shown that modified EPR latex provides high adhesion resistance of cotton-paper and Capron fabrics to rubber. The strength of the connection of Capron cloth with EPR rubber reaches 20 kg·s/ 2.5 cm.
7. It has been shown that modified EPR latexes are not inferior to EPR latexes of "Montecatini-Edison" company in terms of strength indicators of the connection at the cord-rubber boundary, and the industrial carboxyl-containing СКД-1 latex surpasses the aqueous emulsion of butyl rubber.
8. The principle scheme of the technological process of preparation of EPR aqueous dispersion, its modifications and preparation of wetted compositions based on them was developed.
9. The possibility of effective use of synthesized latexes in various areas of rubber production has been shown.

References

1. Shikhaliev K.S. Modification of petroleum bitumen with polymer waste (monograph)// Exact science technical and scientific journal. Kemerovo, - 2017, p.46.
2. Shixaliyev Kerem Sefi. Exelolted thermoplastics based compositions. // European science review. Scientific journal, Vienna, - 2017, No. 5-6, pp.89-94.
3. Shikhaliev K. Compositions and products based on polyvinyl chloride. Collection of articles of the X International Scientific and Practical Competition. Penza. 07/25/2017, pp. 19-25.
4. Shikhaliev K.S. Amirov Fariz. Research into the process of obtaining coatings for various purposes based on petroleum bitumen (monograph). Innovative development of science education. Under the general editorship. Yu. Gulyaeva., Penza MCNS, science and education.,

-2017. 318 p.

5. Amirov Fariz Ali, Shixaliyev Kerem Sefi. Obtaining and application of rubber mixtures based on isopeene(SRI-3) and functional grup polymers. // Austrian Journal of Technical andNatural Sciences, Vienna. – 2017, No. 3-4, pp. 27-31.
6. Shixaliyev Kerem Sefi. Study on compatibility of, chemicals and other characteristics of therir mixtures. // European Journal of Technical and Natural Sciences. Vienna, - 2017, №3.4, p.41-46.
7. Shikhaliev K. Physic-chemical properties of plasticized PVC and products based on them. Innovations in science: scientific journal, Novosibirsk, publishing house ANS "SiAK". - 2017, №12(73), pp.54-58.
8. Shikhaliev K. Production of rubber based on nitrile butadiene rubber, polyvinyl chloride and their modification with wooden stone. // Bulletin of Science and Education: scientific journal. Ivanovo, ed. "Problems of science.", - 2017, No. 09 (33), pp.10-14.
9. Shixaliyev K.S., Salimova Nigar. Termodinamics and mutual distribution of macromolecules in the systems-shorine-shlorocontaining polymers. // European Science review: Scientific journal, Vienna, - 2017, No. 3-4, pp.118-120.
10. Shikhaliev K. Development of compositions and products based on butyl rubber. Experimental and theoretical research in modern science. Sat. Art. by material. 1international scientific-practical Conf. Novosibirsk, SIBAK. – 2017, No. 1, pp.90-94.
11. Kerem Shixaliyev. Studies of the physical and mechanical properties of the composition obtained based on polyvinyl chloride, synthetic rubber ethylene propylene terpolymer, and plasticizer Qeios Ltd. All rights reserved. London (UK). March 21, 2023, pp.1-9.
12. Shikhaliev K. Polymer technology (Textbook). 1 Volume. LAMBERT Akademic Publishing, Riga, Latvia, - 2018, 252 p.
13. Shikhaliev K. Polymer technology (Textbook). 2 Vol. LAMBERT Akademic Publishing, Riga, Latvia. - 2018, 303 p.
14. Hasanov Alekper. Study of the process of obtaining coatings for various purposes based on petroleum bitumen. Scientific Innovation Center International Institute for Strategic Research. Moscow, - 2018, 64 p.
15. Kerem Shixaliyev. Investigating Recycling Methods of End-of-Life Car Tires // Journal of Advanced Zoology, - 2023, Volume 44, Issue S-3, p.1149-1157.
16. Shikhaliev K. Manufacturing technology of nuclear magnetic caratage NMR probe. // International scientific journal, United –Journal Tallinn, - 2018, No.11, pp. 36-38.
17. Shykhaliyev K. Modification of bitumen with polyethylene and rubber waste. World science Warsaw, Poland, - 2018, №1(29), 2, pp.28-30.
18. Rheological study of cross-linked plasticized polyvinyl chloride. Eurasian Union of Scientists. Moscow, - 2018, No.1-2, pp.75-79.
19. Shixaliyev Kerem Sefi. Plasticiration of the Butadiene-nitrile Rubber with the Dicapriethe etner of diphenylpropane. European, Science reiew. Premir publishing scientific journal. Vienna, Austria. №.2, pp.27-39.
20. Kerem Shixaliyev. Properties of the composition based on modified polyethylenes, Eur.Chem. Bull., - 2023, Volume12 , Issue 5, p. 242-258.
21. Kerem Shixaliyev. Discontinued high-density and low-density polyethylene purchase of environmentally friendly road surfaces, Eur. Chem. Bull. Section A. - 2023, Vol.12, Issue 1, p. 654-662.

ETİLEN-PROPİLEN REZİN ƏSASINDA SİNTEZ EDİLMİŞ LATEKSDƏ REZİN-KORDON ƏLAQƏSİNİN MÜƏYYƏN EDİLMƏSİ

Fariz Əli Əmirli¹, Kərəm Səfi Şixəliyev²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² kerem_shixaliyev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5887-5721>

XÜLASƏ

Bu işin məqsədi etilen-propilen kauçuk əsasında lateks əldə etmək və onun əsasında rezin-kordon birləşməsini, daha doğrusu onun yapışmasını təyin etmək olmuşdur. İlk dəfə EPR+PMMA lateksi lateks əldə etmək üçün EPR-i metakril turşusu ilə modifikasiya edilərək əldə edilmişdir. Təcrübə nəticəsində modifikasiya prosesinin kinetikası öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, EPR-nin MMA ilə modifikasiyası zamanı turşunun miqdarı 5 kütlə hissəsi olmalıdır və sopolimerləşmə prosesi 5 saat ərzində və 90°C temperaturda aparılmalıdır. Yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik bir yapışma əlaqəsi, yəni rezin-kordon əlaqəsini gücləndirmək üçün xüsusi hazırlanmış uduku birləşmədən istifadə etməklə əldə edilə bilər. Müəyyən edilmişdir ki, yapışma əlaqəsi həm də uduku tərkibin qalınlığından asılıdır. Uducunun tərkibinin sıxlığı artdıqca, toxuculuq liflərinin tərkiblə nəmlənməsi azalır və rezinlə temas gücü əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Müəyyən edilmişdirki, uduku tərkibin özlülüyü 5-8% olmalıdır. Bununla belə, istifadə olunan lateksdə EPR+PMMA sopolimerinin sıxlığı 10%-dən aşağı olmamalıdır. Yalnız bu halda, kordon ipləri absorbent tərkibdə yaxşıca islatıla bilər.

Açar sözlər: metakrilat turşusu, polimetakrilat, lateks, modifikasiya, yapışma, uduku birləşmə, etilen-propilen kauçuk

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗИ РЕЗИНО-КОРД НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

Фариз Али Амирли¹, Карам Сефи Шихалиев²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² kerem_shixaliyev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5887-5721>

РЕЗЮМЕ

Цель данной работы был получить латекс на основе этиленпропиленового каучука и определить на его основе резинокордное соединение, а точнее его адгезию. Впервые получен латекс ЭПР+ПММА путем его модификации метакриловой кислотой с получением латекса на основе ЭПР. В результате эксперимента была изучена кинетика процесса модификации. Показано, что при модификации ЭПР МАК количество кислоты должно составлять 5 массовых частей, а процесс сополимеризации проводить в течение 5 часов и при температуре 90°. Клеевое соединение с высокими физико-механическими

свойствами можно получить, используя специально разработанный абсорбирующий состав для усиления соединения резина-корд. Было обнаружено, что соотношение адгезии зависит также от толщины впитывающей композиции. По мере увеличения плотности пропиточного состава смачиваемость текстильных волокон составом снижается и значительно снижается прочность контакта с резиной. Определено, что вязкость абсорбирующей композиции должна составлять 5-8%. Однако плотность сополимера ЭПР+ПММА в используемом латексе не должна быть ниже 10%. Только в этом случае нити шнура можно тщательно пропитать впитывающим составом.

Ключевые слова: метакрилатная кислота, полиметакрилат, латекс, модификация, адгезия, впитывающий компаунд, этиленпропиленовый каучук.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С.С.Исмайлова¹, С.Г.Амиров²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, http://orcid.org/0000-0002-5558-829X

² sabir.54@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-3218-8565

АННОТАЦИЯ

Этерификация глицерина проводилась бензиловым спиртом в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов. Во всех случаях наблюдается самопроизвольная этерификация бензилового спирта. При проведении реакции на катализаторах HZSM-5-цеолите и катализатора крекинга Омникат-210П в качестве основного продукта получают эфир бензилглицерина с высоким выходом.

Проведенные исследования в области этерификации глицерина позволяют предложить твердые кислотные катализаторы, отличающиеся своими кислотными свойствами. В частности, катализатор HZSM-5 отличается высокой активностью при этерификации глицерина бензиловым спиртом. Выхода по целевым продуктам составило: 55,2% по монобензилглицериновому эфиру, 3,5% по дibenзилглицериновому эфиру. Выход по дibenзиловому эфиру составил 31,2% и 38,3% соответственно.

Несмотря на относительно высокую кислотность катализатора HZSM-5, преобладание кислотных центров определенной силы способствует повышению выхода монобензилглицеринового эфира. Практическая неактивность γ -Al₂O₃ в этой реакции, по всей вероятности, связано с его минимальной кислотностью.

Ключевые слова: глицерин, бензиловый спирт, катализатор, сложные эфиры моно-, ди- и триб-бензилглицерина.

Введение

Значительное расширение производства различных продуктов и, прежде всего, топлива на основе возобновляемого сырья поднимает вопрос о разработке методов эффективного использования глицерина, одного из побочных продуктов этих отраслей промышленности. В последние десятилетия мировой рынок глицерина характеризуется быстрым развитием: в 2003 году общий объем производства составил около 200 тыс. тонн, а к 2012 году превысил 2 млн тонн. В то время как средняя цена на дистиллированный глицерин снизилась в 10 раз (с 4000 до 450 долларов за т) за 10 лет (с 2000 по 2010 год), сырой глицерин полностью превратился в нерентабельные отходы в связи с интенсивным развитием производства биодизеля в начале 21 века [1,2].

До начала "биодизельного бума" глицерин имел несколько ограниченных областей применения:

- как самостоятельный химический продукт, глицерин использовался в пищевой

промышленности в качестве водоудерживающего агента;

- в производстве косметики и бытовой химии в качестве увлажняющего компонента;
- как медицинский препарат.

Основными направлениями химической переработки глицерина были синтез нитроглицерина и производство смол путем конденсации с фталевым ангидридом. Высокое содержание свободного глицерина превышало спрос, что резко ставило вопрос о поиске квалифицированных путей его переработки. На основе глицерина можно получить высоконадежные полупродукты и продукты промышленного синтеза с помощью ряда процессов, описанных ниже:

- производство глицеринового акролеина каталитическим обезвоживанием при 250-350°C на кислотных катализаторах (цеолиты, оксид алюминия, гетерополикислоты) [3,4];
- производство эпихлорогидрина из глицерина путем хлорирования соляной кислотой [3,5-7];
- процесс каталитического гидрирования глицерина до 1,2- и 1,3-пропиленгликоля [8-11];
- процессы окисления с получением глицериновой кислоты [12], гликолевой кислоты и гидроксиацетона [13].

Начало развиваться изучение новых для промышленности процессов синтеза производных глицерина и свойств получаемых продуктов. Наибольшее внимание исследователей в этой области привлекают простые и сложные эфиры глицерина, олиго - и полиглицерины, ацетали и кетали глицерина. Эти производные глицерина входят в состав моторных топлив [14] и смазочных материалов [15]; растворители для лакокрасочной промышленности, покрытия и процессы тонкого органического синтеза [16] для; перспективными компонентами считаются поверхностно-активные [17] и гидротропные [18] вещества, компоненты для бытовой химии и косметики [19], биологически активные соединения [20].

Этерификация глицерина различными спиртами осуществляется катализаторами кислотного характера. При их взаимодействии получают эфиры моно- и диглицерина с выходом от 61% до 96%. Большой интерес может представлять процесс этерификации глицерина бензиловым спиртом в присутствии кислого гетерогенного катализатора различных типов.

Целью этого процесса является получение сложных эфиров моно-, ди - и трибензилглицерина по реакциям, описанным ниже (Рис.1)

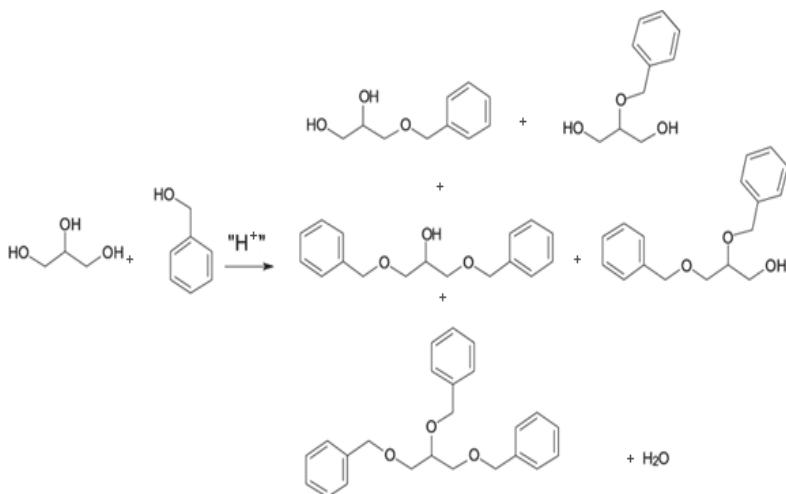


Рисунок 1. Этерификация глицерина бензиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора

Экспериментальная часть

В процессе этерификации глицерина в качестве катализаторов были испытаны образцы промышленных катализаторов Омникат-210П, цеолит HZSM-5 и γ -Al₂O₃.

Для тестирования катализаторов процесс проводился в лабораторной установке с трёх горловой колбой, оснащенной механическим смесителем, насадкой Дина-Старка с обратным водяным холодильником, капельной воронкой и термометром.

Реакции проводят навалом, в присутствии 5 г (54 ммоль) глицерина, 17,5 г (162 ммоль) бензилового спирта, 20 мл безола и 0,5 г предварительно приготовленного катализатора. Полученные продукты реакции затем анализируются на газожидкостном хроматографе. В таблице 1 приведены условия предварительной подготовки катализаторов, а во второй таблице приведены данные о характеристиках и степени кислотности катализаторов.

После фильтрации реакционной смеси под вакуумом в роторном испарителе при низком давлении отделяют бензол, а продукты полученные на основе бензилового спирта - концентрат сложных эфиров, которые индивидуально отделяют вакуумной ректификацией.

Состав продуктов реакции определяли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором

"Кристаллюкс 4000 М" российского производства. Для хроматографического анализа использовали капиллярную колонку (активная фаза: 5% фенил -95% диметилполисилоксан, 30 м × 0,25 мм), в режиме программирования температуры 70-250°C, в условиях скорости повышения температуры 10°C/мин.

Общую концентрацию кислотных центров определяли методом обратного титрования н-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего.

Таблица 1. Условия предварительной подготовки гетерогенных катализаторов

Катализатор	Условия предварительной подготовки, (°C)	Время, час
Омникат-210П	550 (10°C* мин -1)	2
Цеолит- HZSM-5	550 (10°C* мин -1)	2
γ -Al ₂ O ₃	300 (5°C* мин -1)	2

Таблица 2. Площадь поверхности и кислотность катализатора

Катализатор	Площадь /($\text{m}^2 \cdot \text{q}^{-1}$)	Кислотность/(mmol n-butilamin *g ⁻¹)
Омникат-210П	200	1.1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210	0.3
Цеолит-HZSM-5	333	1.6

В первую очередь, чтобы сравнить активность катализаторов, реакцию этерификации проводили при температуре 110°C в течение 2 часов. Проведенные анализы позволили сделать вывод, что в результате каталитического процесса наряду с дибензиловым эфиром образуются сложные эфиры бензилглицерина.

На диаграмме, приведенной на рисунке 2, показан выход продуктов реакций, протекающих на различных кислотных катализаторах между глицерином и бензиловым спиртом. Из рисунка следует, что выход сложного эфира монобензилглицерина при использовании катализатора Омникат-210П составил 38,1%, тогда как на цеолите HZSM-5 его выход составил 55,2%. Дибензиловые эфиры составили 31,2 и 38,3% соответственно. В присутствии катализатора Омникат-210П выход дибензилглицеринового эфира составил 29,3%, что гораздо больше чем в присутствии HZSM-5 (3,5%). Кроме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на всех катализаторах наблюдается 100 %-ое превращение глицерина.

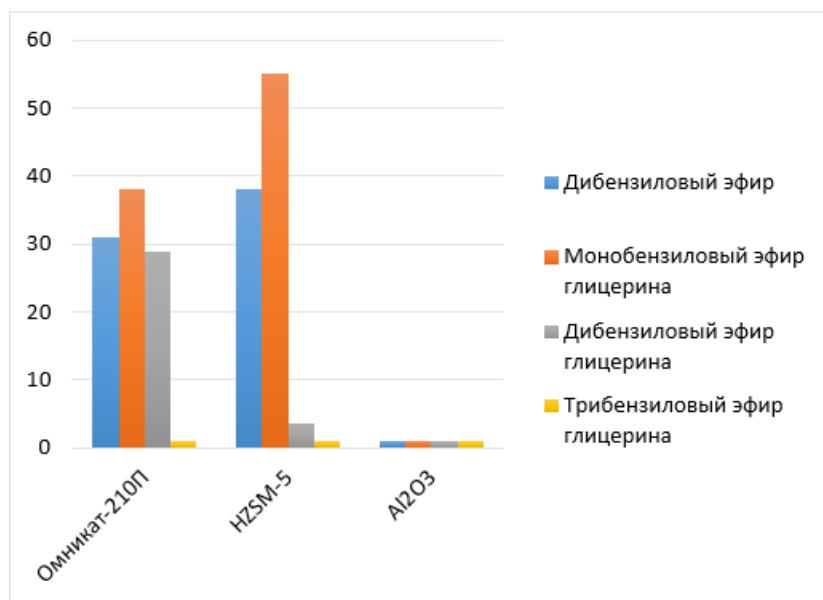


Рис. 2. Выход продуктов реакции глицерина с бензиловым спиртом

Омникат-210П и цеолитный катализатор показали самые высокие результаты по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выход сложных эфиров бензилглицерина, образующихся в реакциях с участием этих катализаторов, выше, чем выход дибензилового эфира. В результате опытов, проведенных на этих катализаторах, выяснилось, что цеолитный катализатор проявляет наибольшую селективность при получении сложного эфира монобензилглицерина. На самом деле селективность сложных эфиров ди- и трибензилглицерина на цеолитном катализаторе очень низкая. Таким образом, цеолитный

катализатор можно считать наиболее подходящим катализатором для получения с высоким выходом сложного эфира монобензилглицерина и с низким выходом сложных эфиров ди- и трибензилглицерина.

γ -Al₂O₃ практически неактивен в качестве катализатора в этой реакции. Этую его неактивность можно объяснить низкой степенью кислотности. С другой стороны, то, что катализаторы Омникат-210П и HZSM-5

проявляют наибольшую активность в получении эфиров бензилглицерина, может быть связано с их высокой кислотностью.

Заключение

Проведенные исследования в области этерификации глицерина позволяют предложить твердые кислотные катализаторы, отличающиеся своими кислотными свойствами. В частности, катализатор HZSM-5 отличается высокой активностью при этерификации глицерина бензиловым спиртом. Выхода по целевым продуктам составило: 55,2% по монобензилглицериновому эфиру, 3,5% по дигензилглицериновому эфиру. Выход по дигензиловому эфиру составил 31,2% и 38,3% соответственно.

Несмотря на относительно высокую кислотность катализатора HZSM-5, преобладание кислотных центров определенной силы способствует повышению выхода монобензилглицеринового эфира. Практическая неактивность γ -Al₂O₃ в этой реакции, по всей вероятности, связано с его минимальной кислотностью.

Литература

1. Ciriminna R., Pina C., Rossi M., Pagliaro M. Understanding the glycerol market // European Journal of Lipid Science and Technology. - 2014, Vol. 116, № 10, pp. 1432–1439.
2. Gholami Z., Abdullah A.Z., Lee K.T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd. - 2014, Vol. 39, pp. 327–341.
3. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol // Green Chem. - 2008, Vol. 10, № 1, pp. 13–16.
4. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C. Recent advances in the conversion of bioglycerol into value-added products // Eur. J. Lipid Sci. Technol. - 2009, Vol. 111, pp. 788–799.
5. Kenar J.A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? // Lipid Technol. - 2007, Vol. 19, № 11, pp. 249–253.
6. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C. From glycerol to value-addedproducts // Angew. Chemie - Int. Ed. - 2007, Vol. 46, № 24, pp. 4434–4440.
7. Kaszonyi A., Štolcová M. Bioglycerol a new platform chemical // 44th International Petroleum Conference. Bratislava. - 2009, p. 1–8.
8. Balaraju, M., Rekha V., Prasad P., Devi B., Prasad R., Lingaiah, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts // Appl. Catal. A Gen. - 2009, Vol. 354, № 1–2, pp. 82–87.
9. Wang S., Zhang Y., Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on CuZnO composite catalysts: Structural requirements and reaction mechanism // Chem. - An Asian J. - 2010, Vol. 5, № 5, pp. 1100–1111.

10. Marinoiu A., Ionita G., Gáspár C., Cobzaru C., Marinescu D., Teodorescu C., Oprea S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts // React. Kinet. Mech. Catal. -2010, Vol. 99, № 1, pp. 111–118.
11. Yin A., Guo X., Dai W., Fan K. The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst // Green Chem. -2009, Vol. 11, № 10, pp. 1514–1516.
12. Johnston P., Hutchings G.J. Oxidation of Glycerol Using Supported Gold Catalysts // Top. Catal. -2004, Vol. 27, pp. 131–136.
13. Hu W., Knight D., Lowry B., Varma A. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt-Bi/C catalyst: Optimization of catalyst and reaction conditions // Ind. Eng. Chem. Res. -2010, Vol. 49, № 21, pp. 10876–10882.
14. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // Bioresour. Technol. Elsevier Ltd. – 2010, Vol. 101, № 15, pp. 6225–6229.
15. Патент №2012/0129744 A1 CIIIA. -2012, - 148.
16. Jessop P.G. Searching for green solvents // Green Chem. -2011, Vol. 13, № 6, pp. 1391–1396.
17. Fan Z., Zhao Y., Preda F., Clacens J., Shi H., Wang L., Feng X., De Campo F. Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification // Green Chem. - 2013, Vol. 17, № 2, pp. 882–892.
18. Queste S., Bauduin P., Touraud D., Kunz W., Aubry J. Short chain glycerol 1-monoethers - a new class of green solvo-surfactants // Green Chem. -2006, Vol. 8, № 9, pp. 822–830.
19. Johnson W., Bergfeld W., Belsito D., Hill R., Klaassen C. Safety Assessment of Alkyl Glyceryl Ethers as Used in Cosmetics // Int. J. Toxicol. -2013, Vol. 32, № 5, pp. 5–21.
20. Deniau A., Mosset P., Le Bot D., Legrand A. Which alkylglycerols from shark liver oil have anti-tumour activities? // Biochimie. - 2011, Vol. 93, № 1, pp. 1–3.

QLİSERİNİNN HETEROGEN KATALİZATOR ÜZƏRİNDƏ ETERİFİKASI

S.S. İsmailova¹, S.Q.Əmirov²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

² sabir.54@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3218-8565>

XÜLASƏ

Qliserinin eterifikasiyası heterogen turşu katalizatorlarının iştirakı ilə benzil spirti ilə aparılmışdır. Bütün hallarda benzil spirtinin özü-özünə esterifikasiyası müşahidə olunur. HZSM-5-seolit katalizatorları və Omnikat-210P krekinq katalizatorları üzərində reaksiya aparıldığda əsas məhsul kimi benzilqliserin efiri yüksək çıxımı alınır.

Qliserin eterifikasiyası sahəsində aparılan tədqiqatlar turşu xassələri ilə seçilən bərk turşu katalizatorları istifadə etməyə imkan verir. Xüsusilə HZSM-5 katalizatoru qliserinin benzil spirti ilə eterifikasiyasında yüksək aktivliyə malikdir. Məqsədli məhsulların çıxımı: monobenzilqliserin efiri üçün 55,2%, dibenzilqliserin efiri üçün 3,5% olmuşdur. Dibenzil efirinin çıxımı müvafiq olaraq 31,2% və 38,3% təşkil etmişdir.

HZSM-5 katalizatorunun nisbətən yüksək turşuluğuna baxmayaraq, müəyyən gücdə olan turşu mərkəzlərin üstünlük təşkil etməsi monobenzilqliserin efirinin çıxımını artırmağa kömək

edir. Bu reaksiyada γ -Al₂O₃-ün praktiki qeyri aktivliyi çox güman ki, onun minimal turşuluğu ilə əlaqədardır.

Açar sözlər: qliserin, benzil spirti, katalizator, mono-, di- və üçlü-benzil qliserin efirləri

ETERIFICATION OF GLYCEROL OVER A HETEROGENEOUS CATALYST

S.S. Ismailova¹, S.G. Amirov²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

² sabir.54@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3218-8565>

ABSTRACT

Esterification of glycerol was carried out with benzyl alcohol in the presence of heterogeneous acid catalysts. Spontaneous esterification of benzyl alcohol is observed in all cases. When the reaction is carried out on HZSM-5-zeolite catalysts and Omnikat-210P cracking catalysts, benzylglycerol ether is obtained as the main product in high yield.

Research in the field of glycerol esterification allows us to propose solid acid catalysts characterized by acidic properties. Especially HZSM-5 catalyst has high activity in esterification of glycerol with benzyl alcohol. The yields of target products were: 55.2% for monobenzylglycerol ether and 3.5% for dibenzylglycerol ether. The yield of dibenzyl ether was 31.2% and 38.3%, respectively.

Despite the relatively high acidity of the HZSM-5 catalyst, the predominance of acid sites of a certain strength helps to increase the yield of monobenzylglycerol ester. The practical inactivity of γ -Al₂O₃ in this reaction is probably due to its minimal acidity.

Key words: glycerol, benzyl alcohol, catalyst, mono-, di- and tri-benzyl glycerol esters.

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF FULLERENE-CONTAINING POLYIMIDE FILMS

E.T. Krut'ko¹, L.B. Yakimtsova²

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

¹ ela_krutko@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-1473-1299>

² yakimtsova@bsu.by, <http://orcid.org/0009-0008-5577-4288>

ABSTRACT

The influence of fullerenes C₆₀ and C₇₀ introduced into a solution of poly-(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide acid on the mechanical and thermal properties of poly-(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide films has been studied.

Keywords: Fullerene C₆₀, Fullerene C₇₀, Poly-(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide acid, Poly-(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide.

Introduction

Polyimides containing fullerenes are promising materials for the creation of new solar cells [1], as well as various optical systems using laser and IR radiation [2]. Fullerenes are known for their use as inhibitors of the reactions of thermal and thermo-oxidative destruction of flexible-chain polymers – polymethyl methacrylate, polystyrene, polyethylene oxide and high-molecular compounds with higher chain rigidity [3, 4]. No information has been found regarding whether the strength and thermal properties of polyimide films change when the polymer is modified with fullerenes.

The purpose of this work is to establish the dependence of the deformation-strength properties and thermal-oxidative stability of poly-(4,4'-diphenyloxide) pyromellitimide (PI) films on the content of C₆₀ and C₇₀ fullerenes.

Experimental technique

Poly-(4,4'-diphenyloxide) pyromellitimide was synthesized by a two-step polycondensation method. In the first stage, a 13% solution of poly-(4,4'-diphenyloxide) pyromellitimide acid (PAA) was prepared by reacting pyromellitic acid dianhydride with 4,4'-diaminodiphenyloxide (Fig. 1) at a temperature of 15 °C in dimethylformamide:

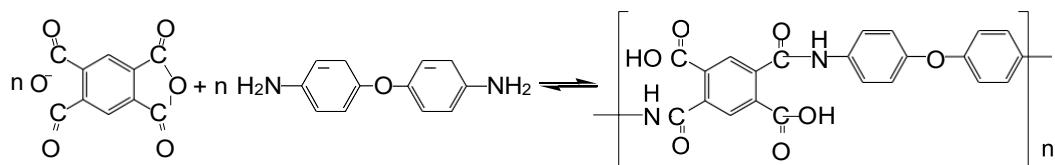


Fig. 1. Scheme for the synthesis of poly-(4,4'-diphenyloxide) pyromellitimide acid.

Subsequently, calculated amount of fullerene solution in xylene was added to the PAA solution. The fullerene content varied at 0.05;0.1;0.2 and 0.5% by weight of PI. Fullerenes C₆₀and C₇₀ with a main substance content of 99 and 98%, respectively, were used. Films were cast from the solution of fullerene-modified PAA on a glass surface, dried, removed from the substrate, and subjected to cyclization in a vacuum (Fig. 2) with a stepwise temperature increase from 20 to 280°C:

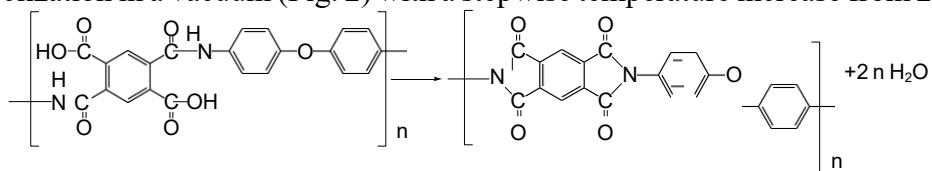


Fig. 2. Scheme of cyclization of poly-(4,4'-diphenyloxide) pyromellitimide acid.

Tests of the deformation-strength properties of isotropic films of fullerene-containing PI and control samples were carried out on a tensile testing machine 8001 (China). The sample had a clamping length of 50 mm, a width of 5 mm, a thickness of 0.02 mm, and a deformation rate of 100 mm/min. The values of tensile strength (σ , GPa), elongation at break (ϵ , %), and elastic modulus (E, GPa) for PI films represent the arithmetic average of 10 measurements, with a measurement error ranging from 5% to 7%.

Resistance to thermal-oxidative destruction was assessed thermogravimetrically on a NETZSCH STA 449C thermal analyzer (Germany) under dynamic conditions with a sample heating rate of 5 degrees/min in the temperature range from 20 to 1000°C. The temperature of the onset of polymer main chain destruction (T_d) served as a measure of thermal stability, determined by averaging data obtained from the differential thermal analysis and thermogravimetric analysis curves.

Results and its discussion

Figure 3 illustrates the dependencies of the tensile strength of PI films from the fullerene content C₆₀ (curve 1) and C₇₀ (curve 2), which have a limiting character. The maximum strength value is achieved with a fullerene content of 0.1% by weight of PI and practically does not change with increasing amount of modifier. The greatest increase in strength (1.6 times) is observed with the introduction of C₆₀ fullerene in an amount of 0.1 to 0.5%. In contrast, PI films modified with equivalent amounts of C₇₀ fullerene, the strength of the samples compared to the control unmodified sample increases by almost one and a half times.

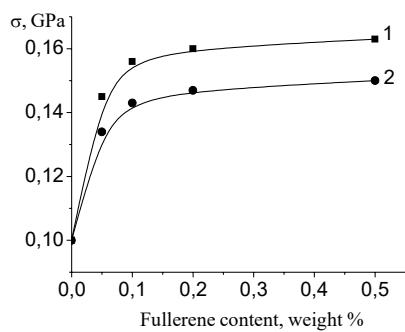


Fig. 3. Dependence of the tensile strength of PI films from the fullerene content C₆₀ (1) and C₇₀ (2)

The elastic modulus, determined by extrapolating the stress at an elongation of 1-2% to an elongation of 100%, increases by almost 80% for films containing 0.1% fullerene C₆₀ and nearly 30% for C₇₀ (Fig. 4). The elastic modulus of the film modified with the maximum amount of C₆₀ fullerene is twice as high as that of the control sample, while for C₇₀ fullerene it increases only by one and a half times.

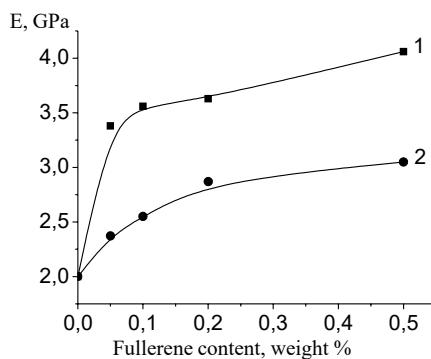


Fig. 4. Dependence of the elastic modulus of PI films from the fullerene content C₆₀ (1) and C₇₀ (2)

The elasticity of the films, assessed by the values of relative elongation at break, decreases by almost half for PI containing 0.5% C₆₀ fullerene, and only by 38% at the same concentration of C₇₀ fullerene (Fig. 5).

Table 1 shows the temperature of the onset of thermal-oxidative destruction of the main chain of the polymer T_d, the temperature of 5-, 10- and 50 % weight loss for samples T₅, T₁₀, T₅₀, the temperature of the maximum rate of destruction T_{max} depending from the concentration of fullerenes C₆₀ and C₇₀ for films modified PI. The temperature at which the destruction of a polymer modified with C₇₀ fullerene begins is 5–10 °C higher than that of a polymer containing C₆₀ fullerene, and approximately 15–25 °C higher than that of an unmodified sample. Temperatures T₅ for samples with C₇₀ fullerene are higher by 5 – 10 °C than with C₆₀, and by 20 – 35 °C, than the same indicator for the control sample.

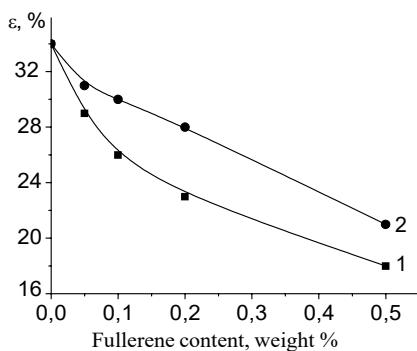


Fig. 5. Dependence of relative elongation at break of PI films from the fullerene content C₆₀ (1) and C₇₀ (2)

Table 1. Thermal-oxidative stability of PI films modified with fullerenes.

Fullerene type	Fullerene content, %	Temperature, °C				
		T _d	T ₅	T ₁₀	T _{max}	T ₅₀
No modifier		520	495	545	585	720
C ₆₀	0,05	530	510	550	585	725
	0,1	530	515	550	585	730
	0,2	535	520	555	585	730
	0,5	535	520	555	590	735
C ₇₀	0,05	535	515	555	590	725
	0,1	535	520	555	590	730
	0,2	540	525	560	590	735
	0,5	545	530	560	595	740

T₁₀ and T₅₀ are characterized by approximately the same patterns; the intervals of temperature increase range from 5 to 20 °C. The temperatures corresponding to the maximum destruction rate of the modified samples are nearly identical to the T_{max} of the unmodified polymer; the largest increase is 10 °C. The analysis of the data in Table 1 suggests that the introduction of fullerenes into the PI matrix increases thermal-oxidative stability, and the C₇₀ fullerene is a stronger inhibitor of destruction reactions.

The increase in the thermal and strength properties of PI films in the presence of small amounts of fullerene can be explained by both the donor-acceptor interaction of the π-electron system of fullerene with aromatic rings, five-membered imide rings and oxygen atoms of the amine component of the macromolecule [4], as well as the formation of covalent chemical bonds between molecules polymer and fullerene. It is known [5] that the chemical properties of fullerenes are fundamentally different from the properties of aromatic compounds.

The presence of isolated multiple bonds in six-membered rings allows us to consider fullerene as an electron-deficient olefin system, characterized by nucleophilic addition reactions. Amines, amides, amino acids, cyanides and other compounds are added to the fullerene with the opening of double bonds. PAA macromolecules contain amide groups in the main chain and primary amino groups at the end. Therefore, at the stage of modification and in the process of cyclization of PAA, nucleophilic addition reactions at the fullerene double bonds of terminal amino groups, as well as amide groups of PAA macromolecules. These reactions can lead to an increase in

molecular weight and the formation of a three-dimensional structure of the polymer, which together leads to a change in the properties of PI films.

Fullerene C₆₀ proved to be a stronger structuring agent compared to fullerene C₇₀, which led to a greater increase in strength and elastic modulus with a simultaneous decrease in elongation at break. At the same time, the thermal characteristics of PI modified with C₆₀ fullerene are lower than those obtained using C₇₀ fullerene. This is due to the fact that during the formation of a network structure, non-cycled defective units appear at the network nodes, reducing the thermal stability of the polymer, and the more efficient the PI structuring process, the more defective groups accumulate in it [6]. In addition, C₇₀ fullerene has demonstrated more effective inhibition of thermal-oxidative destruction reactions compared to C₆₀ fullerene [3].

Thus, the introduction of C₆₀ and C₇₀ fullerenes into the poly-(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide matrix in an amount ranging from 0.05 to 0.5 % leads to an increase in the deformation-strength properties and thermal-oxidative stability of isotropic films.

References

1. Mayer A.C., Scully S.R., Hardin B.E., Rowell M.W., McGehee M.D. Polymer-based solar cells. // Materials Today, - 2007, Vol.10 (11), p.28-33. doi:10.1016/S1369-7021(07)70276-6
2. Kamanina N., Serov S., Shurpo N. etc. Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications. //Journal of Materials Science: Materials in Electronic, - 2012, Vol.23 (8), p.1538-1542. doi 10.1007/s10854-012-0625-9
3. Troitskii B.D., Khokhlova L.V., Konev A.N. etc.: Temperature and concentrations limits for fullerenes C₆₀ and C₇₀ as polymer degradation inhibitors. // Polymer Science, - 2004, series A, Vol.46(9), p.951-958.
4. Penkova A.V., Acquah S.F.A., Piotrovskiy L.B., Markelov D.A., Semisalova A.S., Kroto H.W. Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites. // Russian Chemical Reviews. - 2017, Vol.86 (6), p.530-566. https://doi.org/10.1070/RCR4712
5. Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu etc. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. // Prog. Polymer Science. - 2004, Vol.29(8): 1079-1141. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.08.001

FULLEREN TƏRKİBİ OLAN POLİMİD PLYONKALARININ MEXANİKİ VƏ TERMİK XÜSUSİYYƏTLƏRİ

E.T. Krut'ko¹, L.B. Yakimtsova²

¹Belarus Dövlət Texnologiya Universiteti, Minsk, Belarus

²Belarus Dövlət Universiteti, Minsk, Belarus

¹ ela_krutko@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-1473-1299>

² yakimtsova@bsu.by, <http://orcid.org/0009-0008-5577-4288>

XÜLASƏ

Poli-(4,4'-difeniloksid)piromellitamid turşusunun məhluluna daxil edilən fullerən C₆₀ və C₇₀-in poli-(4,4'-difeniloksid)piromellitimid plyonkalarının mexaniki və istilik xüsusiyyətlərinə təsiri tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: Fulleren C₆₀, Fulleren C₇₀, Poli-(4,4'-difeniloksid)piromellitamid turşusu, Poli-(4,4'-difeniloksid)piromellitimid

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОСОДЕРЖАЩЕЙ ПОЛИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

Э.Т. Крутко¹, Л.Б. Якимцова²

¹Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск, Беларусь

²Белорусский Государственный Университет, Минск, Беларусь

¹ ela_krutko@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-1473-1299>

² yakimtsova@bsu.by, <http://orcid.org/0009-0008-5577-4288>

РЕЗЮМЕ

Изучено влияние фуллеренов C₆₀ и C₇₀, введенных в раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидной кислоты, на механические и термические свойства пленок поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида.

Ключевые слова: Фуллерен C₆₀, Фуллерен C₇₀, Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамид, Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитimid

ƏTRAF MÜHİTİN AZOT OKSİDLƏRİNDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ MƏQSƏDİ İLƏ ALÜMİNİUM OKSID KATALİZATORU ÜÇÜN ƏSAS XAMMALIN SEÇİLMƏSİ

E.Ə.Əmirov¹, S.S. İsmayılova², T.K.Şərifova³

^{1,2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

XÜLASƏ

Ətraf mühitin qorunması birbaşa sağlam qida əldə edilməsinin açarıdır. Son zamanlar istehsal edilmiş bir sıra qida məhsullarının qablaşdırılma zamanı qabalarının üzərində verilənməlumat ilə yanaşı, məhsulun ekoloji təmiz şəraitdə əldə edildiyi, geni dəyişdirilməmiş məhsullardan istifadə edilməməsi haqqında da məlumatlar verilir.

Ətraf mühitin çirkəndirilməsi canlıların və bitkilərin normal həyat fəaliyyətinə, bitkilərdəki qida maddələrinə, çirkəndiricilərin canlı aləmdə toplanmasına gətirib çıxarır. Ağır metalların, üzvi çirkəndiricilərin bu istiqamətdə rolü kifayət qədər ağır nəticələrə səbəb olur. Azot oksidlərinin atmosferə düşməsi isə fotokimyəvi dumanın türkibində mutagen, konserogen xüsusiyyətlərə malik peroksiasetilnitrat kimi çirkəndirici kompanenlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Azot oksidlərinin ətraf mühitə düşməsinin qarşısını almaq məqsədi ilə onların təsirsiz azota emalı çox maraqlı istiqamət olaraq qalmaqdadır.

Məqalədə azot oksidlərinin emalının katalizatorları üçün daşıyıcıların istehsalı üçün istifadə olunan, hal-hazırda bazarda mövcud olan alüminium hidroksid növlərinin RFA, DTA və digər analizlərinin nəticələri təqdim olunur. Alüminium hidroksid xammalından hazırlanmış nümunələrin struktur və möhkəmlik xüsusiyyətləri qiymətləndirilmiş və azot oksidinin genişkonsentrasiyalarda parçalanma reaksiyası üçün sabit yüksək temperatur katalizatoru yaratmaq üçün zəruri olan alüminium hidroksid xammalının seçimi aparılmışdır.

Açar sözlər: daşıyıcı, alüminium hidroksid, gibbsit, bemit, bayerit, parçalanma, azot oksidi.

Giriş

Son illərdə N₂O-nun katalitik parçalanma reaksiyası, bir tərəfdən qaz emissiyalarında buoksidin neytrallaşdırılması ilə əlaqəli artan praktik maraq qazanır, digər tərəfdən məhsul olaraq azot və oksigen istehsalı ilə əlaqələndirilir.

Sənaye qaz emissiyaları, bir qayda olaraq, NO_x (N₂O daxil olmaqla və) ilə birlikdə CO, karbohidrogenlər, su buxarı ehtiva etdiyindən, axının tərkibindəki sonuncular reaksiyanın reduksiya marşrutunu (məsələn, CO + N₂O = CO₂ + N₂), adətən (300-400)°C-də həyata keçirir. Axın komponentləri tərəfindən N₂O-nun reduksiya şəraiti geniş öyrənilmişdir [1-5].

Məlumdur ki, ətraf mühitin qorunması birbaşa sağlam qida əldə edilməsinin açarıdır. Son zamanlar istehsal edilmiş bir sıra qida məhsullarının qablaşdırılma qabalarının üzərində verilən məlumat ilə yanaşı, məhsulun ekoloji təmiz şəraitdə əldə edildiyi, geni dəyişdirilməmiş məhsullardan istifadə edilməməsi haqqında da məlumatlar verilir.

Ətraf mühitin çirkəndirilməsi canlıların və bitkilərin normal həyat fəaliyyətinə, bitkilərdəki

qida maddələrinə, çirkləndiricilərin canlı aləmdə toplanmasına gətirib çıxarır. Ağır metalların, üzvi çirkləndiricilərin bu istiqamətdə rolü kifayət qədər ağır nəticələrə səbəb olur.

Nitrat turşusu istehsalı prosesində, nitrolaşma proseslərində və digər üzvi sintez proseslərində atmosferə kifayət qədər azot oksidləri atıla bilər. Eyni zamanda avtomobil işlənmiş qazlarının tərkibində 200-dən çox kimyəvi birləşmələr olur ki, onların bir hissəsini də aldehidlər, yüngül karbohidrogenlər, azot oksidləri, dəm qazı təşkil edir [1,2]. Həmin birləşmələr ətraf mühitin amillərinin təsiri altında daha toksiki birləşmələrə çevrilir. Belə birləşmələrdən biri yüngül karbohidrogenlərlə azot oksidləri arasında baş verən əvərilmələr nəticəsində əmələ gələn peroksiasetilnitratdır. Peroxsiasetilnitrat mutagen, konserogen qaz olub, şəhər havasının çirkləndirici komponentlərindən biri sayılır. Odur ki, azot oksidlərinin ətraf mühitə düşməsinin karşısını almaq məqsədi ilə onların təsirsiz azota emalı çox maraqlı istiqamət olaraq qalmaqdadır.

Readuksiyaedici reagentlərin çatışmazlığı və ya tamamilə olmaması halında, N₂O-nun məhv edilməsi parçalanma yoluna yönəldilə bilər. Bununla birlikdə, parçalanma reaksiyası daha yüksək ilkin temperaturlarda (> 450-500°C) başlanır və müvafiq olaraq xüsusi katalizatorlar tələb olunur. Üstəlik, reaksiyanın yüksək ekzotermikliyi səbəbindən reaksiya zonasında böyük miqdarda istilik ayrılır və temperatur əhəmiyyətli dərəcədə yüksəlir.

N₂O-nun parçalanmasına həsr olunmuş nəşrlərdə aktiv komponentlərin və daşıyıcıların element tərkibi ümumiyyətlə katalizator kimi təqdim olunur [3-5]. Əlbəttə ki, aktiv katalizatorların yaradılması üçün perspektivli komponentlərə işaret edirlər, lakin katalitik maddələrin tekstur xüsusiyyətləri, faza sabitliyi və üstəlik yüksək temperaturlu oksidləşdiricimühitdə katalizatorların xidmət müddəti barədə məlumat vermirlər.

Yüksək oksigen qatılığı şəraitində N₂O-nun katalitik parçalanması da az öyrənilmişdir: yalnız sonuncunun mənfi təsiri [4,6] və model reaksiya tədqiqatlarından əldə edilən parçalanma məhsullarının adsorbsiya-desorbsiya aktlarında daşıyıcıının təbiətinin rolu haqqında məlumatlar var [7-11].

Bu istiqamətdə işlərin inkişafı üçün əsas, ilk növbədə, katalizatorlar və adsorbentlər üçün daşıyıcıların seçilməsi və yaradılmasıdır, əsas substrat əlbəttə ki, alüminium oksiddir, çünki onun yüksək temperaturlu formalarının faza müxtəlifliyi müvafiq olaraq müxtəlif davamlı struktur xüsusiyyətlərinə malik daşıyıcı əldə etməyə imkan verir.

Eksperimental hissə

İşin birinci mərhələsi hazırda sənaye tərəfindən istehsal olunan xammal alüminium hidroksid materiallarının əlaqələndirici (və ya fərdi xammal) kimi yoxlanılmasına, habelə onların əsasında əldə edilmiş daşıyıcıların xüsusiyyətlərinin qiymətləndirilməsinə həsr edilmişdir. Buna ehtiyac yerli xammalın keyfiyyətindəki ciddi dəyişikliklər və son illərdə bazarda yeni növlərin meydana çıxməsi ilə əlaqədardır.

Tədqiqat üçün müxtəlif texnoloji üsullarla əldə edilən müxtəlif istehsalçıların aktiv alüminium hidroksidləri seçildi, yəni:

- 1 Alüminium nitratdan ammonyaklı çöktürülmə ilə.
- 2 Natrium alüminattan azot turşusu ilə çökədurməklə.
- 3 Termokimyəvi aktivləşdirilmiş gibbsitin hidrolizi ilə.
- 4 Alüminiumun alkoksid birləşmələrinin hidrolizi ilə.

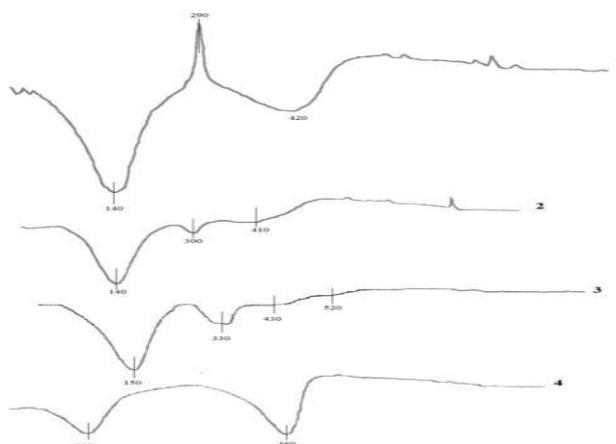
Göstərilən xammal növlərinin xüsusiyyətlərinin anyalız nəticələri cədvəl 1-də və şəkil 1-də təqdim olunur.

Cədvəl 1. Xammalın müxtəlif növlərinin xüsusiyyətləri

Növün nömrəsi	Alınma üsulu	W, kütl.%	P.p.p, %	H ₂ O, mol/mol Al ₂ O ₃ *	S _{x.s.} **, m ² /q	Faza tərkibi***		Faza təmizlik dərəcəsi
						Əsas faza	Qarışqlar	
1	Ammonyak-nitrat çökdtürülməsü	16,15	27,52	2,15	215	Pb	Am	Yüksək
2	Turşu-alüminat çökdtürülməsü	61,78	18,87	1,32	345	Pb	Ba	Orta
3	Termo kimyəvi aktivləşdirilmiş gibbsitin hidrolizi	14,65	23,64	1,58	205 - 347	Be Ba Qb	Yoxdur	Aşağı
4	Alüminium alkoksidlərin hidrolizi	6,87	15,63	1,05	229	Zəif kristalla.mış Be	Yoxdur	Ən yüksək

Qeyd: PB – psevdobemit; Be – bemit; Ba – bayerit; Qb – gibbsit. * H₂O / Al₂O₃ mol nisbəti; ** S_{x.s.} – xüsusi səth;

*** Faza tərkibi rentgen fazalı analiz üsulu ilə α -Cu şüalanması ilə DRON-3 cihazında müəyyən edilib.



Şəkil 1. Xammalların derivatoqramları (əyri nömrələri cədvəl 1-dəki növlərin nömrələrinə uyğundur)

Gördüyünüz kimi, xammal həm fərdi növlər arasında, həm də bir növ daxilində əhəmiyyətli bir faza bircinsliyi ilə xarakterizə olunur. Faza təmizliyinin ən yüksək səviyyəsi yalnız zəifkristallaşmış bemit fazalı 4 nömrəli nümunədə və miqdarı (10-15)% - dən çox olmayan, yalnız amorf hidroksid qarışqlı psevdobemidə müəyyənləşdirilib (1 nömrəli nümunə). 20% bayerit fazası olan 2 nömrəli nümunə 1 nömrəli nümunədən psevdobemit fazasının daha çox kristallaşması ilə fərqlənir. 3 nömrəli nümunə başqa qarışq faza aşkar olunmadan təxminən bərabər nisbətdə həm bemit, həm bayerit, həm də gibbsit ehtiva edir. Xammal nümunələrində fazaların olması, derivotoqrammalarda xarakterik zirvələrin olması ilə də təsdiqlənir (şəkil).

Temperatur maksimumları (T_{\max}) 130 ilə 150° C arasındaki zirvələr fiziki cəhətdən əlaqəli suyun ayrılmasını və zirvələri (290-330)°C-də olan maksimal temperaturlarda hidroksinitratların (əyri 1) və gibbsit və bayeritin parçalanmasını əks etdirir (əyri 2 və 3). Xammalın faza tərkibindən asılı olaraq susuz alüminium oksidinə keçid (410-520)°C maksimal temperatur (yəni daşıyıcının kristal quruluşunun əmələ gəlməsi temperaturu) aralığındadır.

Daşıyıcıların təcrubi nümunələri plastik pastaların ekstruziyası ilə əldə edilmişdir. 5x5 mm ölçülü ekstrudatlar qurudulduqdan sonra Al_2O_3 -ə tam keçidin son temperaturunda işlənmişdir.

Xammalın əlaqələndirici xüsusiyyətlərinin, habelə daşıyıcı nümunələrinin struktur-davamlılıq xüsusiyyətlərinin qiymətləndirilməsi iki variantda aparılırdı: bütün növ xammallar üçün 0,05 q $\text{HNO}_3/\text{q Al}_2\text{O}_3$ bərabər vahid ekvivalentlə hidratlı peptizasiya və azot turşusu əlavə edilmiş peptizasiya ilə.

Cədvəl 2-nin göstəriciləri psevdobemət əsaslı xammalın üstünlüyünü birmənalı şəkildə əks etdirir. Ondan alınan 1 və 5 nömrəli nümunələr öz möhkəmliyi ilə digər nümunələrdən seçilir.

Qəbul edilməz dərəcədə aşağı möhkəmliyi ilə seçilən 3 nömrəli daşıyıcı (0,5 MPa) faza tərkibi ilə fərqlənən 3 nömrəli xammal əsasında alınmışdır.

4 nömrəli daşıyıcı nümunəsinin aşağı möhkəmliyinin səbəbi, Al_2O_3 -ün yüksək gərginlikli quruluşunun meydana gəlməsi idi. Bu halda gərginliklər, termiki emal zamanı struktur quruluşunun əhəmiyyətli dərəcədə büzülməsi nəticəsində, pasta əmələ gələn zamanı zəif kristallaşmış bəmit tərəfindən udulmuş çoxlu miqdarda suyun itirilməsi səbəbindən meydana gəldi (1,94 q $\text{H}_2\text{O}/\text{q Al}_2\text{O}_3$). Quruluşun gərginliyi o qədər böyük idi ki, açıq havada saxlanarkən daşıyıcı qranullar kortəbii olaraq kiçik parçalara dağılırdı. Bənzər bir hal turşu əlavəsi ilə peptizasiya zamanı əldə edilən 8 nömrəli nümunədə də müşahidə edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, psevdobemət (No. 1 və No. 5) əsasında əldə edilən daşıyıcı nümunələr də böyük dərəcədə büzülmə ilə xarakterizə olunur, lakin daxili kristallik məsamələrinin ((4-7)nm) ölçü və faza bircinsliyi baxımından strukturda əhəmiyyətli gərginliklərin meydana gəlməsinə səbəb olmur.

2 nömrəli xammaldan məqbul bir möhkəmliyə malik 2 və 6 nömrəli daşıyıcı nümunələri əldə edildi (əsası psevdobemətdir). Bununla birləşdə, bayerit qarışığı pastanın reologiyasına və daşıyıcının faza bircinsliyinə də mənfi təsir göstərir.

Cədvəl 2. Müxtəlif xammallardan alınan pastalar və daşıyıcıların parametrləri

Daşıyıcı nümunəsi №	Xammal növü №	Pasta		Daşıyıcı					
		Peptizator		Konsistensiya və formalama	*S, m^2/q	ΣV_m , m^3/q	**Sixil maya görə möhkəmlilik MPa,	Qranulanın diametrinə görə büzüşmə, %	Reff.***, nm
		q $\text{H}_2\text{O}/\text{qAl}_2\text{O}_3$	q $\text{HNO}_3/\text{qAl}_2\text{O}_3$						
1	1	1,15	0	Six, yüksək plastik, yaxşı qəliblər	254	0,71	2,7	16	-
2	2	1,22	0	Six deyil, aşağı plastik, qəlibləmə zamanı kövrək	215	0,81	1,7	4	-
3	3	0,91	0	Aşağı plastik, qəlibləmə zamanı çox kövrəkdir	203	0,74	0,5	6	-
4	4	1,94	0	Six, plastik,	250	0,85	1,1	18	-

				qəlibləmə zamanı kövrəkdir					
5	1	1,17	0,05	Çox sıx, yüksək plastik, yaxşı formalaşır	248	0,50	6,3	24	4-7
6	2	1,08		Qəlibləmə zamanı sıx, plastik və kövrəkdir	220	0,57	3,8	18	4-8
7	3	0,77		Sürətli plastikləşdirmə, yaxşı qəliblənmə	200	0,52	2,8	14	4-7 600-800
8	4	1,30		Çox sıx plastik, yaxşı qəliblənmüşdir	211	0,59	1,9	24	-

* nəmlik tutumuna görə ümumi məsamə həcmi;

**laboratoriya ekstenzometrində aparılmışdır; * * * məsamə radiusu PIM-3 cihazında civə üsulu ilə müəyyən edilir.

Gördüyünüz kimi, termiki emal edilmiş Al_2O_3 daşıyıcılarının möhkəmlik xüsusiyyətləri qəlibləmə pastasının tutarlığı ilə birbaşa əlaqəlidir. Hidratlı ilə müqayisədə turşu peptizatorunun tətbiqi, termiki emal prosesində məsamələrin həcminin təxminən 30% azaltmaqla daha sıx bir quruluş əldə edilməsi pastanın sıxlaması və plastikliyinin artması ilə izah olunur.

Xammalın faza bircinsliyi və pastanın əmələgəlmə parametrləri xüsusi səthin ($200-250$) m^2/q ölçüsü daxilində

praktik olaraq eks olunmur.

Daşıyıcıların təcrubi nümunələri plastik pastaların ekstruziyası ilə əldə edilmişdir. 5×5 mm ölçülü ekstrudatlar qurudulduqdan sonra Al_2O_3 -ə tam keçidin son temperaturunda işlənmişdir.

Xammalın əlaqələndirici xüsusiyyətlərinin, habelə daşıyıcı nümunələrinin struktur-davamlılıq xüsusiyyətlərinin qiymətləndirilməsi iki variantda aparılırdı: bütün növ xammallar üçün 0,05 q HNO_3/q Al_2O_3 bərabər vahid ekvivalentlə hidratlı peptizasiya və azot turşusu əlavə edilmiş peptizasiya ilə.

Cədvəl 2-nin göstəriciləri psevdobemət əsaslı xammalın üstünlüyünü birmənalı şəkildə eks etdirir. Ondan alınan 1 və 5 nömrəli nümunələr öz möhkəmliyi ilə digər nümunələrdən seçilir.

Qəbuledməz dərəcədə aşağı möhkəmliyi ilə seçilən 3 nömrəli daşıyıcı (0,5 MPa) faza tərkibi ilə fərqlənən 3 nömrəli xammal əsasında alınmışdır.

4 nömrəli daşıyıcı nümunəsinin aşağı möhkəmliyinin səbəbi, Al_2O_3 -ün yüksək gərginlikli quruluşunun meydana gəlməsi idi. Bu halda gərginliklər, termiki emal zamanı struktur quruluşunun əhəmiyyətli dərəcədə büzülməsi nəticəsində, pasta əmələ gelən zamanı zəif kristallaşmış bəmit tərəfindən udulmuş çoxlu miqdarda suyun itirilməsi səbəbindən meydana gəldi (1,94 q $\text{H}_2\text{O}/\text{q}$ Al_2O_3). Quruluşun gərginliyi o qədər böyük idi ki, açıq havada saxlanarkən daşıyıcı qranullar kortəbii olaraq kiçik parçalara dağılırdı. Bənzər bir hal turşu əlavəsi ilə peptizasiya zamanı əldə edilən 8 nömrəli nümunədə də müşahidə edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, psevdobemət (No. 1 və No. 5) əsasında əldə edilən daşıyıcı nümunələr də böyük dərəcədə büzülmə ilə xarakterizə olunur, lakin daxili kristallik məsamələrinin ((4-7)nm) ölçü və faza bircinsliyi baxımından strukturda əhəmiyyətli gərginliklərin meydana gəlməsinə səbəb olmur.

2 nömrəli xammaldan məqbul bir möhkəmliyə malik 2 və 6 nömrəli daşıyıcı nümunələri əldə edildi (əsası psevdobemətdir). Bununla birlikdə, bayerit qarışığı pastanın reologiyasına və

daşıyıcının faza bircinsliyinə də mənfi təsir göstərir.

Nəticə

Bələliklə, işin nəticələrindən aydın olur ki, N₂O-nin parçalanmasını həyata keçirmək üçün mexaniki möhkəmliyi yüksək olan katalizator daşıyıcı alüminium nitratdan ammonyaklı çökdürülmə yolu ilə əldə edilən psevdobemit alüminium hidroksid hesab edilir.

Tədqiq edilən xammallardakı digər fazalardan fərqli olaraq, psevdobemit, müntəzəm möhkəm bir qəfəsdə kristallaşma qabiliyyəti ilə yanaşı, temperaturun təsiri altında sonrakı faza keçidlərində parametrlərin qorunmasını təmin etməklə psevdomorfizm xüsusiyyətinə də malikdir [12].

Məhz hidroksidin bu xüsusiyyəti, inkişaf etmiş məsaməli bir quruluşa və kifayət qədər yüksək spesifik səthə malik, (900-1000) dərəcəyə qədər sabit olan daşıyıcıları əldə etməyə imkan verir. Yüksək temperaturlu proseslər üçün nəzərdə tutulmuş mövcud sənaye daşıyıcıları və katalizatorlar ilk növbədə aşağı toxuma xüsusiyyətlərinə və faza qeyri-sabitliyinə görə az effektli olur [5].

N₂O-nun parçalanma katalizatorunu yaradarkən, stabillaşdırıcı oksid əlavələrinin, məsələn, lantanoidlərin və ya TiO₂, ZrO₃, NiO və s. komponentlərin daxil edilməsi ilə daşıyıcının termiki stabillaşdırılməsinin əlavə ehtiyatlarından istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat

1. [https://ru.m.wikipedia.org>wiki](https://ru.m.wikipedia.org/wiki)
2. [https://inis.iaea.org>Publik](https://inis.iaea.org/Publik)
3. Гайдей Т.П. Кокорин А.И. [и др.]. Каталитическая активность металлических и нанесенных оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота // Журн.физической химии. - 2007, Т. 81, № 6, с. 1028-1033.
4. Колесников В.П., Пешкова Л.В. Исследование разложения закиси азота на рутенийсодержащем катализаторе // Химическая промышленность сегодня. - 2008, № 12, с. 53-55.
5. Култыгин Л.В. Трошина В.А. [и др.]. Разработка катализаторов для разложения закиси азота в отходящих газах // Успехи в химии и химической технологии, - 2008, Т. 22, № 2, с. 31-32.
6. Способ очистки газов от оксидов азота: пат. 2136353 Рос. Федерации. № 97112961/25; заявл. 29.07.1997; опубл. 10.09.1999.
7. Ефремов В.Н., Зиновьева Т.А. [и др.]. Каталитическое восстановление оксидов азота на Ni-Cu катализаторе нанесенного типа. // Журн. прикл. химии. - 2000, Т. 73, № 2, с. 246-251.
8. Кузьмина Р.И. Кузьмин Н.Г. [и др.]. Очистка газов от оксидов углерода и азота // Электронная промышленность. - 2000, Вып. 2, с. 72-74.
9. Agustin B-L., G-G Avelina [et al]. Development of a kinetic model for the NOx reduction process by potassium-containing coal pellets // Environ. Sci. and Technol. - 2002. V. 36. № 24. P. 5447-5454.
10. Ходаков Ю.С. Новые и усовершенствованные технологии очистки дымовых газов ТЭС // Экология и промышленность России. - 2005, Вып. 2, с. 26-29.
11. Kapteijn., Mirasol J.R. [et al]. Heterogeneous cat-alytic decomposition of nitrous oxide // Applied Catalysis B: Environmental, - 1996, V. 9, p. 26-64.
12. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / под ред. Б.Г. Линсена, М.: Мир, - 1973. С. 209-211.

ВЫБОР ОСНОВНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Амиров Е.А.¹, С.С. Исмаилова², Шарифова Т.К.³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

РЕЗЮМЕ

Защита окружающей среды является прямым ключом к получению здоровой пищи. Помимо информации, приведенной на упаковке ряда недавно произведенных пищевых продуктов, также приводится информация о том, что продукт получен в экологически чистых условиях и не используются негенно-модифицированные продукты.

Загрязнение окружающей среды приводит к аномальной жизнедеятельности живых существ и растений, поступления приводит загрязнению их в живом мире. Роль тяжелых металлов и органических загрязнителей в этом направлении вызывает весьма серьезные последствия. Попадание оксидов азота в атмосферу приводит к образованию в фотохимическом смоге таких загрязняющих соединений, как пероксиацетилнитрат, обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами. Для предотвращения попадания оксидов азота в окружающую среду очень интересным направлением остается их инертная обработка азотом.

В статье представлены результаты РФА, ДТА и других анализов для разновидностей гидроксидов алюминия имеющихся на рынке, которые используются для производства носителей катализаторов переработки оксидов азота. Оценены структурные и прочностные свойства образцов, изготовленных из сырья гидроксида алюминия, и произведен подбор сырья гидроксида алюминия, необходимого для создания стабильного высокотемпературного катализатора реакции разложения оксида азота в широких концентрациях.

Ключевые слова: носитель, гидроксид алюминия, гиббсит, бемит, байерит, разложение, оксид азота.

SELECTION OF BASIC RAW MATERIALS FOR OBTAINING ALUMINUM OXIDE CATALYST FOR THE PURPOSE OF CLEANING THE ENVIRONMENT FROM NITROGEN OXIDES

Amirov E.A.¹, S.S. Ismailova², Sharifova T.K.³

^{1,2,3} Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan
¹ sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

ABSTRACT

Protection of the environment is the direct key to obtaining healthy food. In addition to the

information provided on the packaging of some recently produced food products, information is also provided that the product is obtained in ecologically clean conditions and non-genetically modified products are not used.

Pollution of the environment leads to abnormal vitality of living beings and plants, and its entry leads to pollution in the living world. The role of heavy metals and organic pollutants in this direction causes very serious consequences. Exposure of nitrogen oxides to the atmosphere leads to the formation in photochemical smog of such polluting compounds as peroxyacetyl nitrate, which possess mutagenic and carcinogenic properties. To prevent nitrogen oxides from entering the environment, their inert treatment with nitrogen remains a very interesting direction.

The article presents the results of RFA, DTA and other analyzes for the varieties of aluminum hydroxides available on the market, which are used for the production of catalyst carriers for the processing of nitrogen oxides. The structural and strength properties of samples made from raw aluminum hydroxide were evaluated, and the selection of raw aluminum hydroxide necessary for the creation of a stable high-temperature catalyst for the decomposition of nitrogen oxide in wide concentrations was made.

Key words: carrier, aluminum hydroxide, gibbsite, boehmite, bayerite, decomposition, nitrogen oxide

СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И α -МЕТИЛСТИРОЛА

С.Б.Мамедли¹, Ф.А.Амирли², О.С.Заманов³, Н.Р.Бекташи⁴, Г.И.Новрузова⁵

^{1,4,5} Институт Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

^{2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, г. Баку

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Осуществлена бинарная радикальная сополимеризация глицидилметакрилата с α -метилстиролом. Показано, что и сополимеризация мономеров протекает с раскрытием двойной связи винильной группы глицидилметакрилата и α -метилстирола. Определены константы сополимеризации ($r_1=0.62$; $r_2=0.35$) и рассчитаны факторы активности ($Q_1=0.85$; $Q_2=0.98$) и полярности ($e_1=0.10$; $e_2=-1.27$) использованных мономеров и выявлено, что активность при сополимеризации глицидилметакрилата выше, чем у α -метилстирола. Вычислены параметры микроструктуры вычисляемых сополимеров. Установлено, что синтезированные образцы сополимеров легко структурируются под воздействием УФ-лучей и образуют резисты негативного типа под воздействием УФ-лучей. Определен индекс фоточувствительности сополимера ($\Psi=50 \text{ см}^2/\text{C}$). Установлено, что высокая термостойкость и высокие физико-механические свойства сополимеров обусловлены взаимодействием функциональных групп макромолекул и с увеличением количества глицидилметакрилатных звеньев в составе сополимера увеличивается адгезионная способность сополимера и в зависимости от состава адгезионная прочность сополимера меняется в интервале 9-13 МПа. В результате исследований подтверждено, что образцы сополимера деформируется без образования трещин при сжатии при температуре $\sim 30\text{-}40^\circ\text{C}$. Полученный сополимер обладает большей гибкостью, ударной вязкостью и способностью к деформации, чем полистирол. Поскольку сополимер, полученный на основе глицидилметакрилата с α -метилстиролом, чувствителен к свету и потоку электронов, то его можно использовать в качестве негативного резиста в микроэлектронике, литографии и т.д.

Ключевые слова: сополимер, фоточувствительность, глицидилметакрилат, α -метилстирол, негативный фоторезист, микроструктура сополимера.

Введение

Одной из важных задач современной химии и технологии полимеров является разработка фоточувствительных материалов. Такие материалы представляют большой интерес из-за потенциальной возможности их использования в различных областях техники и промышленности. Их можно применять как фоторезист [1], оптические

устройства хранения данных [2, 3], в фотолитографии [4, 5] и микролитографии [6, 7], а также как материал биологического и медицинского назначения [8, 9].

Фоточувствительные полимеры являются привлекательными материалами, поскольку их структуру и, соответственно, свойства можно целенаправленно настроить как за счет соответствующей функционализации боковой цепи, так и за счет условий проведения процессов формирования макромолекул. Включение различных боковых групп может придать материалу различные свойства, в том числе необходимые для конкретных применений, например, хорошие адгезионные свойства, термическая стабильность, фоточувствительность и т.д.

Наличие соответствующих нужных заместителей в полимерной макромолекуле определяет практически полезные свойства полимерных материалов и возможности их дальнейшего применения [10-13].

Одним из интересных направлений синтеза новых светочувствительных реакционноспособных функциональных сополимеров является комплексное изучение процесса сополимеризации производных метакрилатов с функциональнозамещенными стиролами и всестороннее исследование полученных продуктов. Он также исследует общие пути синтеза этих типов полимеров и исследование свойств новых сополимеров. Глицидилметакрилат (ГМА), обладающий высокой фоточувствительностью, является одним из перспективных производных метакрилата для получения новых и интересных сополимеров. Кроме того, добавление в небольших объемах ГМА и его производных в различные полимерные материалы улучшает их *механические и оптические характеристики, адгезию, а также химическую и атмосферную стойкость*.

ГМА имеет уникальную структуру, состоящую из винильной, эпоксидной, карбонильной группы. В результате химического воздействия УФ-излучения эпоксидные и карбонильные группы способны к различным превращениям, т.е. бифункциональность является характерной особенностью ГМА. Эпоксидная группа у ГМА как в мономере, так и в звеньях полимеров способна к различным химическим реакциям. Способность реагировать с различными классами органических соединений (фенолами, кетонами, аминами, галогенсодержащими, карбоновыми кислотами и др.) допускает синтез множества новых полезных химических веществ.

В представленной работе проведена сополимеризация ГМА с α -метилстиролом (α -МС), изучены фоточувствительность и некоторые физико-механические свойства полученных образцов сополимера.

α -МС часто используется вместо стирола для повышения термостойкости полученного полимерного материала. Целью исследований, проводимых по синтезу указанного сополимера, является создание нового поколения термостойких и светочувствительных полимеров, а также выявление закономерностей их получения, изучение их свойств и возможности практического использования.

Экспериментальная часть

Реакции сополимеризации осуществляли в присутствии перекиси бензоила (ПБ), в качестве инициатора радикальной полимеризации. Сополимеризацию ГМА с α -МС проводили в ампулах, в бензольном растворе в присутствии 0.5% ПБ при 70°C. Концентрация исходных мономеров всегда составляла 1.0 моль/л. Полученный сополимер двукратно осаждали из бензольного раствора метанолом или этанолом. Сополимер сушили

в вакууме (15-20 мм рт.ст.) при 30°C до достижения постоянного веса. Синтезированные образцы сополимера представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в хлорированных и ароматических углеводородах.

Состав сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на спектрофотометре «Agilent Cary 630 FTIR» фирмы «Agilent Technologies», и на основе данных элементного анализа [14].

Параметры микроструктуры сополимера были определены при помощи уравнения из работы [15].

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли по методу Файнемана-Росса [16].

Активность и величину полярности сополимера определяли по схеме Q-e по Алфрею-Прайсу [17].

Индекс адгезии сополимера определяли по известной методике, приведенной в работе [18].

Обсуждение результатов

Нами была исследована способность сополимеризации выше указанных мономеров, состав и свойства полученных сополимеров, а также их фоточувствительность. Наличие реакционноспособных групп различной природы (эпоксидных, альдегидных, сложноэфирных) в макромолекулярной цепи сополимера придают этому сополимеру способность подвергаться фотохимическому структурированию, т.е. образцы этого сополимера проявляют высокую фоточувствительность, пленкообразующую способность, хорошую растворимость. Эти полимеры имеют большие преимущества в качестве фоторезистов. Они устойчивы к растворителям, а также термостабильны после отверждения под воздействием ультрафиолетовых лучей.

Прежде всего, мы выяснили, получаются ли гомополимеры мономеров при синтезе сополимера. С этой целью продукты реакции ГМА с α -МС растворяли в бензole и последовательным добавлением определенных количеств осадителя (пентана) получали различные фракции. Проведены элементный и химический (двойная связь) анализы этих фракций и установлено, что полученные результаты практически идентичны. Установлено, что на дифференциальной кривой продуктов реакции, построенной в результате турбодиметрического титрования, имеется только один максимум. Интегральная кривая этой зависимости соответствует монотонно возрастающей функции до определенного значения. Это является доказательством того, что при сополимеризации не образуются гомополимеры использованных мономеров (рис. 1).

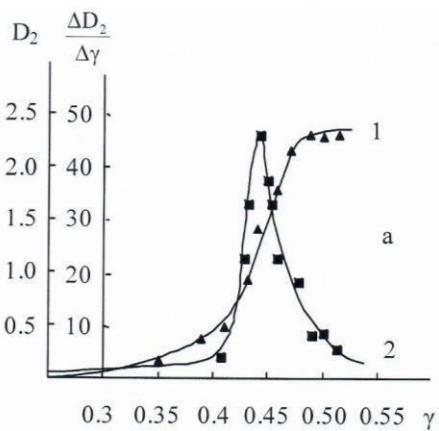


Рисунок 1. Кривые турбодиметрического титрования продуктов сополимеризации. 1) $D_2-f(\gamma)$ интегральная кривая, 2) $\Delta D_2/\Delta\gamma-f(\gamma)$ дифференциальная кривая.

На первом этапе исследований был снят ИК-спектр мономерной смеси ГМА и α -МС (рис. 2). В ИК-спектре мономерной смеси хорошо видны полосы поглощения функциональных групп, относящихся к использованным сомономерам. В ИК-спектре сopolимера ГМА с α -МС проявляются: полоса поглощения при 1719 cm^{-1} характерной карбонильной группе в эфирной связи, полосы поглощения при 906 и 840 cm^{-1} указывают на наличие в составе сopolимера эпоксидной группы, и полосы поглощения при 1598 и 1539 cm^{-1} подтверждающей наличие бензольного кольца. Кроме того, полоса поглощения при 1250 cm^{-1} характеризует $-\text{C}-\text{O}-$ группу в эфирной связи. Следует подчеркнуть, что полосы поглощения при 1630 - 1640 cm^{-1} , характерные для двойной связи, в спектре смеси мономеров, в ИК-спектре сopolимера не наблюдаются.

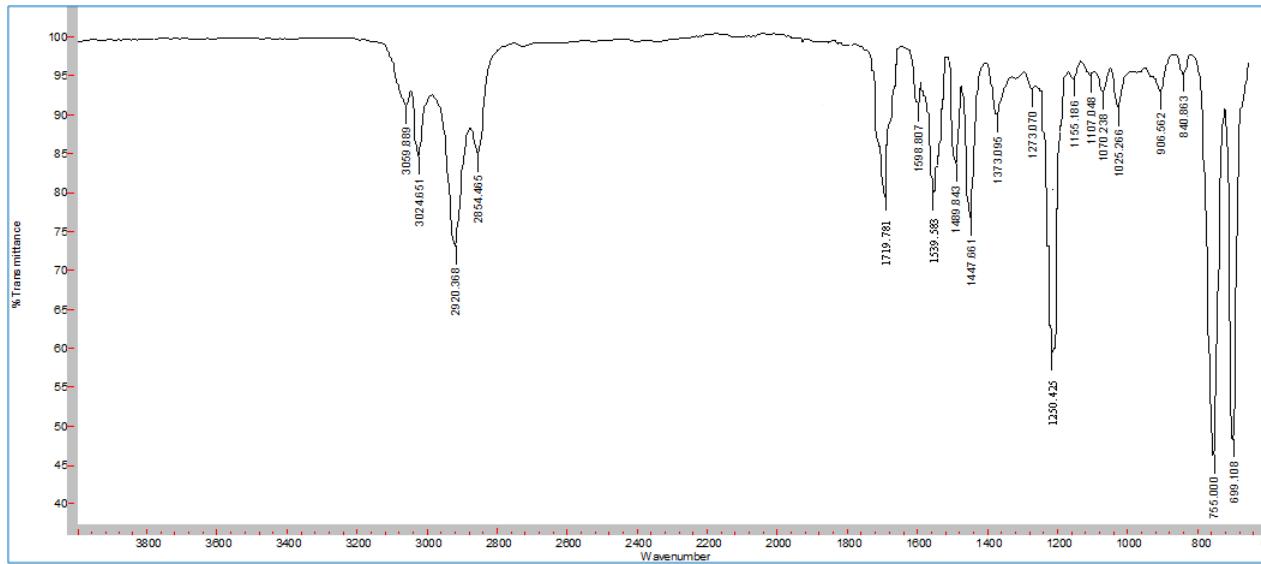
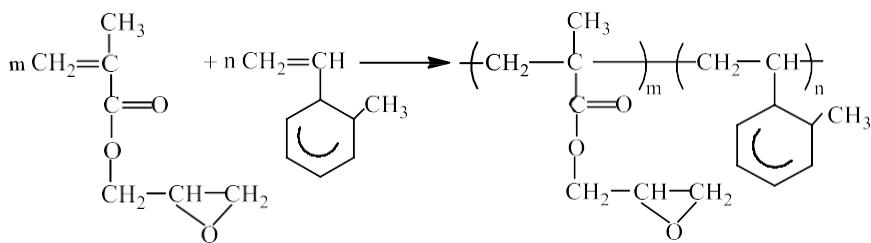


Рисунок 2. ИК-спектр сopolимера ГМА + α -МС

Таким образом, результаты изучения структуры синтезированного соединения методами спектрального и элементного анализа показали, что данное соединение полностью соответствует следующей структуре:



В результате сравнения ИК спектров сополимера и исходных мономеров, а также из вышеприведённой схемы реакции становится ясно, что сополимеризация мономеров протекает с раскрытием двойной связи винильной группы ГМА и α -МС.

Таблица 1. Сополимеризация ГМА (M_1) с α -МС (M_2)

Состав исходной смеси, моль, %		Состав сополимеров, моль, %		Q	e	r_1	r_2
M_1	M_2	m_1	m_2				
10	90	20.45	79.55	$Q_1=0.85$ $Q_2=0.98$	$e_1=0.10$ $e_2=-1.27$	0.62	0.35
25	75	37.03	62.97				
50	50	54.55	45.45				
75	25	71.92	28.08				
90	10	86.36	13.64				

Реакцию сополимеризации реализовали при различных мольных соотношениях ГМА (M_1) и α -МС (M_2) (табл. 1). Выявлена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров и рассчитаны мольные доли звеньев m_1 и m_2 . В тоже время определено содержание двойных связей в составе полученных образцов сополимера. Были найдены значения констант сополимеризации (r_1 и r_2) мономерной пары при помощи уравнения Фейнмана-Росса, и рассчитана их активность и полярность по схеме Альфрея-Прайса.

При сополимеризации ГМА (M_1) и α -МС (M_2) произведение значений констант сополимеризации ($r_1 = 0.62$, $r_2 = 0.35$) существенно меньше единицы. Поскольку реакционная способность мономера при сополимеризации зависит от природы атакующего радикала и активности мономера, при таких значениях r_1 и r_2 реакция протекает в направлении формирования сополимера, а гомополимеризация использованных мономеров не протекает. Кроме того, при условии $r_1 \times r_2 \rightarrow 0$ формируются макромолекулы чередующейся структуры.

Из значений r_1 и r_2 видно, что ГМА является более активным мономером, чем α -МС, при их совместной радикальной полимеризации.

Используя значения r_1 и r_2 , а также мольное содержание звеньев образцов сополимера (m_1 и m_2), рассчитаны микроструктуры сополимеров, полученных при различных условиях синтеза.

Установлено, что L_{M1} – длина блоков ГМА – увеличивается с ростом мольной доли ГМА в составе сополимера. R – параметр блочности – уменьшается с 67.34% до 26.88% с

увеличением длины блока L_{M1} , соответственно с 6.4 до 1.068 звеньев. Максимальное значение R равно 69.88% (табл. 2).

Таблица 2. Микроструктура сополимера ГМА (M_1) с α -МС (M_2) при соотношении $M_1:M_2 = 0.5:0.5$ (моль%).

Содержание сополимеров, мол %		Микроструктура*		
m_1	m_2	L_{M1}	L_{M2}	R
20.45	79.55	1.068	4.15	34.25
37.03	62.97	1.206	2.05	61.42
54.55	45.45	1.62	1.35	67.34
71.92	28.08	2.86	1.183	49.46
86.36	13.64	6.4	1.04	26.88

* L_{M1} и L_{M2} – средняя длина блоков звеньев мономеров. R – коэффициент Харвуда

Нами также была исследована фоточувствительность образцов сополимера ГМА+ α -МС. Наличие реакционноспособных групп различной природы в макромолекулярной цепи сополимера позволяет этому сополимеру подвергаться процессу фотохимического структурирования.

Определяли степень фоточувствительности сополимера ($\Psi = 50 \text{ см}^2/\text{C}$). Структурирование происходит вначале очень быстро, а затем замедляется. Выявлено, что с возрастанием доли фрагментов ГМА увеличиваются адгезионные и прочностные свойства сополимера. Адгезионная прочность сополимера составляет 9-13 МПа.

Данный полимер обладает высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами. Установлено, что данный образец полимера лучше деформируется, не растрескиваясь при сжатии (при температуре $\sim 30\text{-}40^\circ\text{C}$). Установлено, что синтезированной сополимер прочнее полистирольных пластиков, его ударная вязкость, пластичность и деформируемость выше, чем у полистирола. С другой стороны, выяснилось, что полученный сополимер практически сохраняет эти свойства даже при температуре $10\text{-}15^\circ\text{C}$.

Таким образом, благодаря наличию групп, сильно поглощающих световую энергию (глицидил, $>\text{C=O}$ и др.), сополимер обладает фоточувствительностью и претерпевает фотохимические превращения, приводящие к образованию нерастворимых сетчатых структур. Следовательно, синтезированный сополимер может быть использован при изготовлении негативных фоторезистов.

Список литературы

1. Hoashi, Y., Takaya Yabuta, T., Takemoto, Y.: Bifunctional thiourea-catalyzed enantioselective double Michael reaction of γ,δ -unsaturated β -ketoester to nitroalkene: asymmetric synthesis of (–)-epibatidine. *Tetrahedron Lett.* **45**, 9185-9188 (2004). doi: 10.1016/j.tetlet.2004.10.082
2. Mathias, L.J.: Comments on “Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology” by Darling et al. *J. Pol. Sci. A.* **38**, 1736-1738 (2004). doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000515)38:10<1736::AID-POLA380>3.0.CO;2-S
3. Agarwal, S., Bhupendra Pratap Singh, Tripathi, S., Srivastava, P., Sharma, S., Manohar, R.: Inquisitive Optical and Electro-Optical Attributes of Azo-Dye Dispersed Nematic Liquid Crystal for Applications in Wavelength-Tunable Optical Filters. *J. Phys. Chem. C.* **127**, 20466-

20476 (2023). doi: 10.1021/acs.jpcc.3c03851

4. Buriana, E.C., Hahui, L., Buriana, T., Urech, L., Lippert, T.: New polyacrylates with photosensitive triazene groups designed for laser ablation: Synthesis, structure and properties. *J. Photochem. Photobiol.*, A. **195**, 337-345 (2008). doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.021

5. Vlnieska, V., Zakharova, M., Börner, M., Bade, K., Mohr, J., Kunka, D.: Chemical and Molecular Variations in Commercial Epoxide Photoresists for X-ray Lithography. *Appl. Sci.* **8**, 528-536 (2018). doi: 10.3390/app8040528

6. Kunka, D., Mohr, J., Nazmov, V., Meiser, J., Meyer, P., Amberger, M., Koch, F., Schulz, J., Walter, M., Duttenhofer, T. et al.: Characterization method for new resist formulations for HAR patterns made by X-ray lithography. *Microsyst. Technol.* **20**, 2023-2029 (2014). doi: 10.1007/S00542-013-2055-X

7. Sekkat, Z., Kawata, S.: Laser nanofabrication in photoresists and azopolymers. *Laser Photonics Rev.* **8**, 1-26 (2014). doi: 10.1002/lpor.201200081

8. Welleman, I.M., Hoorens, M.W.H., Feringa, B.L., Boersma, H.H., Szymański, W.: Photoresponsive molecular tools for emerging applications of light in medicine. *Chem. Sci.* **11**, 11672-11691 (2020). doi: 10.1039/d0sc04187d

9. Usama, Nassar, Flores-Mir, C., Giseon, Heo, Torrealba, Y.: The effect of prolonged storage and disinfection on the dimensional stability of 5 vinyl polyether silicone impression materials. *J Adv Prosthodont.* **9**, 182-187 (2017). doi: 10.4047/jap.2017.9.3.182

10. Xiong, X., del Campo, A., Cui, J.: Photoresponsive Polymers. In: Smart Polymers and their Applications (Second Edition), pp. 87-153. Woodhead Publishing (2019). doi: 10.1016/B978-0-08-102416-4.00004-1

11. Krishnasamy, B., Shanmugaraj, B.P., Murugavel, S.C., Dai, L., Petri, D.F.S.: Investigation on dual functional epoxy resins containing photosensitive group in the main chain for photoresist applications. *Int. J. Polym. Anal.* **25**, 198-215 (2020). doi: 10.1080/1023666X.2020.1780849

12. Yang, Z., Liu, Z., Yuan, L.: Recent advances of photoresponsive supramolecular switches. *Asian J. Org. Chem.* **10**, 74-90 (2021). doi: 10.1002/ajoc.202000501

13. Vlnieska, V., Mikhaylov, A., Zakharova, M., Blasco, E., Kunka, D.: Epoxy Resins for Negative Tone Photoresists. *Polymers*. **11**, 1457-1466 (2019). doi: 10.3390/polym11091457

14. Афаунова, З.И., Шустов, Г.Б., Машуков, К.И. и др.: Лабораторный практикум по высокомолекулярным соединениям. с. 71-76. Каб.-Балк. ун.-т, Нальчик (2003).

15. Donya, A.P., Bratchun, V.I., Pakter M.K.: Reactivity of acrylates in copolymerization with aminostyrenes. *Vysokomol. soed. B.* **38**, 2033-2037 (1996).

16. Дерябина, Г.И.: Сополимеризация: учеб. пособие. с. 48-55. ИЦ «Самарский университет», Самара (2013).

17. Jenkins, A.D.: Interpretation of reactivity in radical polymerization—Radicals, monomers, and transfer agents: Beyond the Q-e scheme. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **37**, 113-126 (1999). doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990115)37:2<113::AID-POLA1>3.0.CO;2-C

18. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., Pigram, P.J.: Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 948-968 (2009). doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007

QLİSİDİL METAKRİLAT VƏ α -METİLSTİROL ƏSASINDA FOTOHƏSSAS SOPOLİMERLƏRİN SİNTEZİ

S.B.Məmmədli¹, F.Ə.Əmirli², O.S.Zamanov³, N.R.Bektaşı⁴, G.İ.Novruzova⁵

^{1,4,5} Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt, Azərbaycan

^{2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

XÜLASƏ

Qlisidil metakrilatın α -metilstirol ilə binar radikal sopolimerləşməsi həyata keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, monomerlərin sopolimerləşməsi qlisidil metakrilat və α -metilstirolun vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin açılması ilə baş verir. İstifadə olunan monomerlərin sopolimerləşmə sabitləri ($r_1=0,62$; $r_2=0,35$) müəyyən edilərək aktivlik əmsalları ($Q_1=0,85$; $Q_2=0,98$) və polaritesi ($e_1=0,10$; $e_2=-1,27$) hesablanmış və məlum olmuşdur ki, qlisidil metakrilatın sopolimerləşməsi zamanı aktivlik α -metilstirolдан daha yüksəkdir. Sopolimerlərin mikrostruktur parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş sopolimer nümunələri ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında asanlıqla strukturlaşır və UV şüalarının təsiri altında mənfi rezistentlər əmələ gətirir. Sopolimerin fotohəssaslıq indeksi müəyyən edilmişdir ($\Psi=50 \text{ sm}^2/\text{C}$). Müəyyən edilmişdir ki, sopolimerlərin yüksək istilik davamlılıq və yüksək fiziki-mexaniki xassələri makromoleküllerin funksional qruplarının qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır və sopolimerdə qlisidil metakrilat vahidlərinin sayının artması ilə sopolimerin yapışma qabiliyyəti artır və tərkibindən asılı olaraq, sopolimerin yapışma gücü 9-13 MPa diapazonunda dəyişir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində təsdiq edilmişdir ki, sopolimer nümunələri $\sim 30\text{-}40^\circ\text{C}$ temperaturda sıxılma zamanı çatlamadan deformasiyaya uğrayır. Yaranan sopolimer polistirolдан daha çox elastikliyə, möhkəmliyə və deformasiyaya malikdir. α -metilstirol ilə qlisidil metakrilatdan alınan sopolimer işığa və elektron axınına həssas olduğundan mikroelektronikada, litoqrafiyada və s. istifadə oluna bilir.

Açar sözlər: sopolimer, fotohəssaslıq, qlisidil metakrilat, α -metilstirol, mənfi fotorezist, sopolimer mikrostrukturu

SYNTHESIS OF PHOTORESISTIVE COPOLYMERS BASED ON GLYCIDYL METHACRYLATE AND α -METHYL STYRENE

S.B. Mammadli¹, F.A. Amirli², O.S. Zamanov³, N.R. Bektashi⁴, G.I. Novruzova⁵

^{1,4,5} Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayit, Azerbaijan

^{2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Azerbaijan, Bakı

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

ABSTRACT

Binary radical copolymerization of glycidyl methacrylate with α -methylstyrene was carried out. It is shown that the copolymerization of monomers proceeds with the opening of the double bond of the vinyl group of glycidyl methacrylate and α -methylstyrene. Copolymerization constants ($r_1=0.62$; $r_2=0.35$) were determined and the activity factor ($Q_1=0.85$; $Q_2=0.98$) and polarity ($e_1=0.10$; $e_2=-1.27$) of the used monomers were calculated, and it was revealed that the activity during copolymerization of glycidyl methacrylate is higher than γ α -methylstyrene. Calculated microstructure parameters of calculated copolymers. It is established that the synthesized samples of copolymers are easily structured under the influence of UV rays and form negative type resists under the influence of UV rays. The determined index of photosensitivity of the copolymer ($\Psi=50$ cm^2/C). It has been established that the high heat resistance and high physical and mechanical properties of copolymers are due to the interaction of functional groupsof macromolecules, and with an increase in the number of glycidyl methacrylate units in the composition of the copolymer, the adhesive ability of the copolymer increases and, depending on the composition, the adhesive strength of the copolymer varies in the range of 9-13 MPa. As a result of the studies, it is confirmed that the samples of the copolymer are deformed without the formation of cracks during compression at a temperature of $\sim 30\text{-}40^\circ\text{C}$. The obtained copolymer has greater flexibility, impact viscosity and ability to deform than polystyrene. Since the copolymer obtained on the basis of glycidyl methacrylate with α -methylstyrene is sensitive to light and the flow of electrons, it can be used as a negative resist in microelectronics, lithography, etc.

Keywords: copolymer, photosensitivity, glycidyl methacrylate, α -methylstyrene, negative photoresist, microstructure of copolymer.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CHOBANDAG SHALE AND THE USE OF PRODUCTS OBTAINED FROM ITS THERMAL DESTRUCTION

S.Z. Gurbanli¹, A.A. Alieva², G.Ch. Dadaeva³

^{1,2,3}Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ susenqurbanli@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-2911-555X

ABSTRACT

In this work, the physicochemical properties of Chobandag shale were studied and its thermal cracking was carried out. Fisher's analysis showed that the shale contained 23% organic matter, 21.94% kerogen, and 3.31% sulfur content. The density of shale is 2.31 g/cm³. The IR spectrum of shale showed a significant number of aromatic rings, the presence of side chains, and carbonyl-carboxyl groups. The shale was subjected to thermal cracking, where the temperature varied from 500 to 650°C. The content of hydrogen sulfide gas (H₂S) was 11.9%.

We passed the gas over a catalyst prepared using German technology and obtained 76.2% of thiophene and 7.5% of its homologues. The yield of liquid products was 18.4%. We propose to use light resin (up to 200 °C) to isolate thiophene-aromatic concentrate, and heavy resin to obtain oxidized road bitumen.

Keywords: mining shale, kerogen, cracking, shale tar, thiophene, bitumen.

Introduction

Currently, the main pattern throughout the world is the use of fuel and energy resources in order to raise the living standards of the population. The shortage of oil and gas requires the inclusion of oil shale in the country's energy balance. About 60 oil shale deposits have been discovered in Azerbaijan (1), which are mainly concentrated in Gobustan, Shamakhi, and the Lower Kura Lowland. Kerogen is characterized by a high content of hydrogen (7-11%), volatiles (up to 90%), the heat of combustion of kerogen is from 29 to 37 mJ/kg (2). Shales differ from other solid fuels in their higher hydrogen content and greater yield of liquid products during the thermal process. Oil shale processing is developed in Estonia, China, Brazil, USA, Australia and Russia. The thermal decomposition of some shale begins already at a temperature of 300°C, but the maximum yield of decomposition products occurs at 480–520°C. With a further increase in temperature, the gas yield increases and the yield of resin decreases, in which the content of aromatic hydrocarbons increases (3).

Experimental technique.

We took the Chobandag shale for research. Laboratory studies have shown that in this shale organic matter is 23%, kerogen content is 21.94%; the yield of kerogen during pyrolysis is 18.61%, the amount of ash after combustion of oil shale is 70.16%; calorific value is 6.12 mJ/kg; sulfur content is 3.31%, resin yield is 3.21% and shale density is 2.13 g/cm³.

In Fig. 1 shows the spectrum of the Chobandag shale.

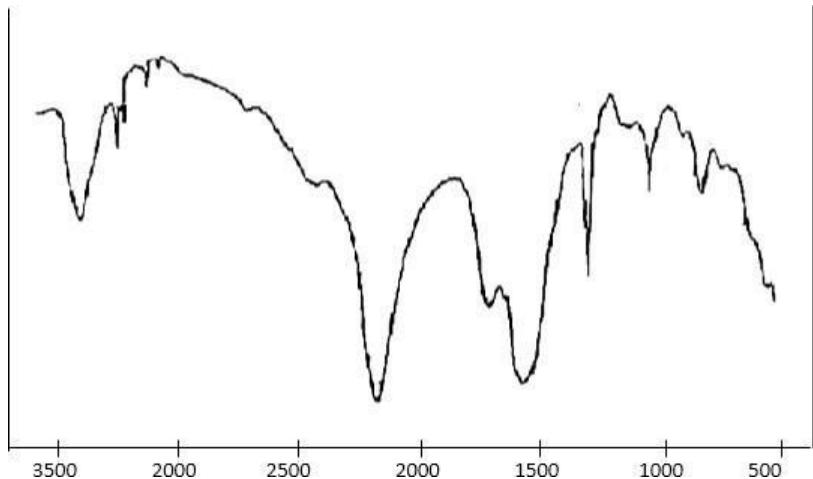


Fig.1. IR spectrum of Chobandag shale.

The absorption band at 3346 cm⁻¹ corresponds to vibrations of OH bonds in phenol alcohols. Absorption bands at 2259.85 cm⁻¹, 2341 cm⁻¹ correspond to CO₂, and 3070 cm⁻¹, 3035 cm⁻¹ to CH₃ and CH₂ groups in alcohol molecules.

The absorption bands 1936-1666 cm⁻¹ belong to the overtones of aromatic nuclei, and 1478 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹ belong to the bending vibrations of the CH group.

The absorption bands at 1239 cm⁻¹, 1129 cm⁻¹, 1059 cm⁻¹ show bending vibrations of OH in the COH and OH groups. 811 cm⁻¹, 742 cm⁻¹, 676 cm⁻¹ show bending vibrations of CH bonds in aromatic rings, 1710 cm⁻¹, 1610 and 1630 cm⁻¹ show the presence of carbonyl-carboxyl groups and C=C vibrations of aromatic rings.

We determined the composition of the mineral part of the shale:

Table 1. Composition of the mineral part of shale % mass

Components	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	CuO	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅
Mineral part of the Chobandag shale	36,5	21,4	22,7	0,52	0,9	0,86	0,3	0,4	0,2	15,2	1,02

A sample of oil shale was crushed in a laboratory mill, a fraction of ≥ 0.1 mm was taken, dried at 105°C, and then we carried out thermal cracking at temperatures from 500°C to 650°C.

The diagram of the laboratory setup is shown in Fig. 2.

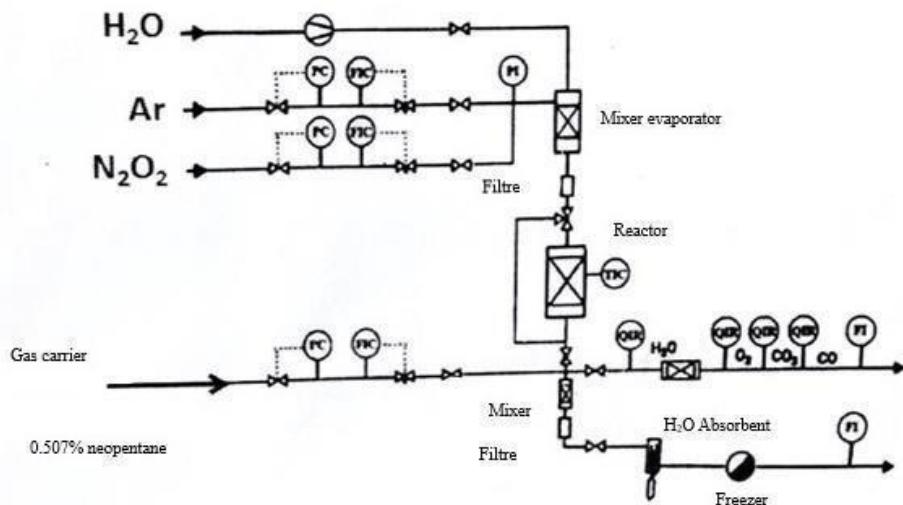


Fig.2. Laboratory setup diagram

The reactor has an internal diameter of 5 cm and is made of stainless steel. Temperature regulation was carried out using a thermostat. The solid residue was collected on a metal filter. The material balance is given in Table 2.

Table 2. Material balance of thermal cracking of Chobandag shale

Indicators	Yield, mass % at temperature			
	500°C	550°C	600°C	650°C
Taken:				
Slate	100,0	100,0	100,0	100,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
Received:				
Gas	6,3	6,7	6,95	7,3
Resin	12,68	14,6	16,7	18,4
Water	0,22	0,26	0,85	1,15
Bitumen	3,3	3,04	3,01	2,95
Remaining+ losses	77,5	75,4	72,49	70,2
Total:	100,0	100,0	100,0	100,0

As can be seen from the data in Table 2, the largest amount of liquid products and gas comes out at temperatures of 600°C and 650°C. The composition of the Chobandag shale cracking gas is presented in Table 3 at a temperature of 650°C.

Table 3. Gas composition

Components	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂ S
Gas composition, % mass	0,55	1,4	14,8	13,0	11,0	7,2	8,0	4,1	11,6	16,45	11,9

As can be seen from Table 3, thermal cracking gas contains significant amounts of hydrogen sulfide, which can be used to produce thiophene and its homologues (4.5). The practical

application and use of a number of products that are synthesized on the basis of thiophene are known - these are pharmacological preparations, pesticides, fungicides, polyorganosiloxanes, which require ~1000 thiophene per year for large-scale production. Livestock consumes approximately 250,000 tons per year of methyl thiophene. In Europe, thiophene is produced by the reaction of hydrogen sulfide and furan at a temperature of 400 °C on oxide catalysts (6).

To obtain thiophene from gas, we prepared a catalyst with the following mass% composition: SiO₂-84%, Al₂O₃-10%, Fe₂O₃-5.4%, K₂O-0.4%; Na₂O-0.2%.

The temperature of the process for producing thiophene and its derivatives on the above catalyst was changed from 550°C to 650°C.

The gas obtained from thermal cracking of oil shale was passed through the prepared catalyst. The results are presented in Table 4.

Table 4. Dependence of product yield on temperature

Temperature °C	H ₂ S, % mass.		Catalyst composition , % mass			
	From reactor		Thiophene	2-methyl thiophene	3-methyl thiophene	Benzene
	before	after				
550	11,9	3,5	48,5	16,1	6,9	16,2
600	11,9	2,1	55,1	15,4	6,1	16,0
650	11,9	0,15	76,2	2,2	5,3	10,6
						5,7

As can be seen from the data in Table 4, the highest yield of thiophene, 76.2%, was obtained at a temperature of 650°C and the amount of H₂S was reduced to 0.15%. The amount of thiophene homologues obtained was 7.5 mass%. Benzene 10.6% and toluene 5.7% mass were also obtained.

For light thermal cracking resin boiling up to 200°C, the chemical composition presented in Table 5 was determined.

Table 5. Composition of lightweight thermal cracking resin

Components	% yield on resin fraction
Benzene	31,7
Thiophene	16,1
Toluene	6,3
Methyl thiophene	25,5
Ethylbenzene and xylenes	5,8
Other components	14,6

As can be seen, the light cracking resin from Chobandag shale contains 41.6% thiophene and methyl thiophene, which allows the resin to be used to extract thiophene-aromatic concentrate from it.

We propose to use heavy pyrolysis resin as a raw material for the production of bitumen

The resin was placed in a 2.0 liter flask. A glass tube is lowered into the flask, through which air is supplied and stirred all the time. The temperature was maintained at 180-185°C.

The main factors influencing the process are: air flow, raw material oxidation time and process temperature. If the temperature is reduced below 170°C, then the oxidation process has to be carried out for a long time (more than 12 hours). If you increase the air flow, the softening

temperature of bitumen increases and the viscosity decreases.

Table 6 shows the results of resin oxidation at a temperature of 180°C depending on the oxidation time and air flow.

Table 7 shows the characteristics of the resulting bitumen.

Results and its discussion

The kerogen content of the Chobandag shale is 21.94%. The results of Fisher's analysis and elemental analysis showed that the shale consists of 70.16% mineral content, the amount of sulfur in it is 3.31%, and the density of the shale is 2130 kg/m³. The shale was subjected to thermal cracking at temperatures from 500 to 650°C.

The thermal cracking gas of shale contains significant amounts of hydrogen sulfide, which we used to obtain thiophene and its homologues (7).

Based on thiophene, significant amounts of valuable substances needed in medicine, agriculture and other industries are obtained.

Table 6. Oxidation of pyrolysis resin with changes in air flow and oxidation time

№	Oxidation time	Air quantity l/min.	Amount of bitumen obtained	
			Softening temperature according	Conditional viscosity at 60°C
1	8	1	42	73
2	8	3	53	39
3	8	4	57	35
4	6	1	40	74
5	6	3	52	57
6	6	4	56	40
7	4	1	39	74
8	4	3	49	58
9	4	4	54	36

Table 7. Characteristics of the resulting bitumen

№	Indicators	The resulting bitumen	PRB 60/90 CFS 050-2000
1	Density, kg/m ³	1144	Not normal.
2	Viscosity at 135 °C, mPa*sec	233	no less than 230
3	Softening temperature, °C	54	49-54
4	Penetration at 25 °C 0.1 mm	59	50-70
5	Fragility, °C	-9	No more than -8
6	Extension, cm	8,5	no less than 8

Using a catalyst prepared using German technology, we obtained 76.2% of thiophene and 7.5% of its homologues. Light cracking resin, boiling up to 200°C, contains 41.6% thiophene and methyl thiophene, as well as 43.8% benzene, toluene and xylenes, which makes it possible to extract a thiophene-aromatic concentrate from the resin. We propose to use heavy pyrolysis resin as a raw material for the production of oxidized bitumen according to CFS 050-2000 at PRB 60/90.

Conclusion

We investigated the Chobandag shale for the first time. It has been shown that shale contains 23% organic matter, 21.94% kerogen, and 70.16% mineral content. The IR spectrum showed the presence of aromatic nuclei and carbonyl-carboxyl groups. The mineral part contains minerals Mg, K, Mn, Zn, P, S, Si, etc.

During thermal cracking of oil shale, the gas contains 11.9% H₂S, which is used to produce thiophene and its homologues. As a result, 76.2% of thiophene and 7.5% of its homologues were obtained. In addition, light pyrolysis resin (up to 200°C) contains 41.6% thiophene and homologues and 43.8% benzene, toluene and xylenes, which can be isolated and used in the chemical industry. Oxidized road bitumen BND 60/90 was obtained from heavy resin.

References

1. Байрамов А.А., Ахундов В.Дж., Ахундов Р.А. Запасы альтернативного топливно-энергетического сырья Азербайджана. Баку: Издательство ДБУ, 1998. 33 с.
2. Аббасов О.Р. // Некоторые новые сведения по геохимии Гобустанских магматических систем. Материалы научной конференции аспирантов НАНА. 2008. С. 242-244.
3. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. // Современные направления пиролиза горючих сланцев (обзор) химия твердого топлива. 2008. №4. С.8-13.
4. Морев А.А. // Перспективные направления и способы переработки сернистых горючих сланцев Поволжья. Современные проблемы науки и образования. 2013. №6. С.28.
5. Юсиф-Заде А.А. и др. // Получение, тиофена из газа пиролиза Джангичайского сланца, - Theoretical and Applied Science, Philadelphia USA – issue 11. 2021. Vol 103. P.389-392.
6. Liblik Vet al. // Reduction of sulphur dioxide emissions and transboundary effects of oil shale based energy production. Oil Shale .2006.Vol.23. №1. P.29-38.
7. Юсифзаде А.А., Гасanova С.М., Аджамов К.Ю. // Исследования в области использования горючих сланцев Азербайджана. Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. №2. С.38-40.
8. Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П., Эйвазов Т. С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М: Светлый Стан. 2001. 192 с.

TERMİKİ DESTRUKSİYA ZAMANI ALINAN ÇOBANDAĞ ŞİSTİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ VƏ ONUN İSTİFADƏSİ

S.Z. Qurbanlı¹, A.A. Əliyeva², G.Ç. Dadayeva³

^{1,2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ susenqurbanli@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2911-555X>

XÜLASƏ Fişerin analizi göstərmişdir ki, şistin tərkibində 23% üzvi maddələr, 21,94 % kerojen və 3,31% kükürd vardır. Şistin sıxlığı 2,31 q/sm³ təşkil edir. Şistin İQ spektri onda əhəmiyyətli dərəcədə aromatik halqaların, yan zəncirlərin və karbonil-karboksil qruplarının olduğunu göstərmişdir. Şist temperaturun 500° C-dən 650 ° C dərəcəyə qədər dəyişməsi ilə termiki krekingə uğradılmışdır. Hidrogen sulfid (H₂S) miqdarı 11,9% təşkil etmişdir.

Qazı alman texnologiyası ilə hazırlanmış katalizatordan keçirərək 76,2% tiofen və 7,5% onun homoloqu əldə edilmişdir. Maye məhsulların məhsuldarlığı 18,4% təşkil edib. Biz tiofen-aromatik konsentratı təcrid etmək üçün yüngül qatranlardan ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ə qədər), oksidləşmiş yol bitumunun istehsalı üçün isə ağır qatranlardan istifadə etməyi təklif edirik.

Açar sözlər: mədən şisti, kerogen, kreking, şist, tiofen, bitum

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧОБАНДАГСКОГО СЛАНЦА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.

С.З. Гурбанлы¹, А.А. Алиева², Г.А. Дадаева³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ susenqurbanli@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2911-555X>

Резюме. Анализ Фишера показал, что сланец содержит 23% органического вещества, 21,94% керогена и 3,31% серы. Плотность сланца составляет 2,31 г/см³. ИК-спектр сланца показал значительное количество ароматических колец, наличие боковых цепей и карбонильно-карбоксильных групп. Сланец подвергался термическому крекингу, при котором температура изменялась от 500 до 650°C. Содержание сероводорода (H₂S) составило 11,9%.

Пропуская газ через катализатор, приготовленный по немецкой технологии, мы получили 76,2% тиофена и 7,5% его гомологов. Выход жидких продуктов составил 18,4%. Мы предлагаем использовать легкие смолы (до 200 °C) для выделения тиофен-ароматического концентрата, а тяжелые смолы для получения окисленных дорожных битумов.

Ключевые слова: горючий сланец, кероген, крекинг, сланцевая смола, тиофен, битум.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ 12-ВОЛЬФРАМОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В БУТАНОЛЕ МЕТОДОМ ПМР

Ш.А.Гафаров¹, Н.М.Алиева², А.А.Алиева³, У.А.Керимова⁴, Г.Н.Гамзаева⁵,
Дж.И.Гусейнова⁶, Э.Э.Мамедов⁷

Институт Нефтехимических Процессов имени акад. Ю. Мамедалиева МНО, Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты исследования растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в н-бутаноле методом ПМР; также рассчитаны химический сдвиг обменной линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ о.л.в.= -9 и -13 м.д. В работе показано влияние различных факторов на химический сдвиг обменной линии, который в конечном счете приводит к отклонению экспериментальных значений от теоретических.

Ключевые слова: фосфорновольфрамовая гетерополикислота, н-бутанол, парамагнитный резонанс, протоны, высоководная гидрат кислота.

Введение

Известно, что гетерополикислоты (ГПК) образуют гидратно-сольватный комплекс с кислородсодержащими органическими веществами [1, 2].

В работе [3] исследован новый одностадийный метод синтеза замещенных антрахионов (AX) в присутствии раствора Мо-V-фосфорной гетерополикислоты брутто-состава $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (ГПК-10) и гидрофильного органического растворителя. Полученные в данной работе результаты открывают перспективы разработки малоотходных одностадийных процессов производства замещенных AX из замещенных 1,3-бутадиенов и нафтохионов в присутствии растворов Мо-V-фосфорных ГПК в качестве бифункциональных катализаторов.

Введение в статью

Изучение механизма образования этих комплексов представляет большой интерес с точки зрения исследования свойств ГПК в растворах. Это также интересно с точки зрения изучения ГПК, как катализаторов превращения органических соединений. В предыдущей работе [4] нами исследованы растворы 12-вольфрамофосфорной ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{nH}_2\text{O}$, ФВК) гетерополикислоты в метаноле методом ПМР. В настоящей работе нами

проведено аналогичные исследования в н-бутаноле ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Образцы ГПК с переменной гидратностью готовились из высоководных гидратов кислоты путем изотермического обезвоживания на воздухе. Очистку растворителя производили по методике [5]. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре <<Tesla-BS-

487С>> при комнатной температуре. В качестве стандарта применяли гексаметилдисилоксан -[(CH₃)₃Si]₂O (ГМДС), как внутренний эталон. Точность измерения химических сдвигов ±0.02 м.д.

В чистом бутаноле сигналы от протонов CH₃- группы [δ(CH₃)=-0.83м.д.] расщеплены в триплет (J=6.0 Гц), вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами CH₂(2) - группы; сигналы от протонов CH₂ (2,3) [δ(CH₂(2,3)) = -1.40м.д.] – группы имеют сложный вид, вследствие как под действием протонов CH₂(2,4) группы на протоны CH₂(3) - групп, так и под действием протонов CH₃- и CH₂(3) группы на протоны CH₂(2) - группы. Некоторые из этих линий налагаются друг на друга и оказываются неразрешенными. Сигналы от протонов CH₂(4)- группы [δ(CH₂(4)) = -3.45 м.д.] состоят из двух перекрывающихся триплетов под действием протонов CH₂(3)- и OH - группы; а сигналы от протонов OH группы (δ_{ОН} = -5.15 м.д.) расщеплены в триплет (J=5.0 Гц), вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами CH₂(4)-группы. При добавлении кислоты сигналы от метиленовых протонов CH₂(4) - группы превращается в простой триплет; триплет гидроксила переходит в синглет. Остальные линии не претерпевают такое сильное изменение. В системе ФВК·nH₂O+CH₃CH₂CH₂CH₂OH линия CH₃- и CH₂ (2,3) группы сдвигаются в слабое поле на 0.06 м.д в интервале концентрации кислоты 0÷1C(моль/1000г), т.е. очень слабо зависит от концентрации и водности кислоты. Сдвиг линии CH₂ (4) примерно 3-4 раза больше -(0.18-0.23) м.д. В ПМР спектрах ФВК·nH₂O+C₄H₉OH обменная линия сильно зависит от концентрации и водности кислоты. Основной вклад в эту линию дают молекулы воды, ионы H⁺ кислоты и OH группы спирта. Из-за ускорения протонного обмена при подкислении водно-органических сред отдельные линии воды, ионы H⁺ кислоты и OH группы бутанола не наблюдаются. Из этих соображений, следует что, частота обмена между этими положениями должны быть значительно больше, чем расстояние между сигналами отдельных положений(измеренных в герцах), которые наблюдались бы, если бы не было обмена. Это дает нижний предел для скорости таких процессов 10² - 10³ Гц. Результаты изменений обменной линией в зависимости от концентрации и водности кислоты представлены в таблице. Полагая полную диссоциацию кислоты, нами положения этой линии (химический сдвиг) рассчитаны по следующей формуле:

$$\delta = \alpha\delta(\text{H}_3\text{O}^+) + \beta\delta(\text{H}_2\text{O}) + \gamma\delta(\text{OH}) \quad (\alpha + \beta + \gamma = 1) \quad (1),$$

где α, β, γ- доля протонов соответственно в ионе H₃O⁺, в воде и OH группе; α=3n₁/(n₁+2n+1000/CM_p], β=2(n-n₁)/(n₁+2n+1000/CM_p], γ=(1000/CM_p)/(n₁+2n+1000/CM_p] [n-водность кислоты, n₁- число протонов кислоты, в данном случае n₁=3; M_p- молекулярная масса одноатомного спирта, в данном случае н-бутанола; C- молярная концентрация кислоты (моль/1000г)]. Относительная линия воды [δ(H₂O)=-4.70м.д.] эта формула имеет следующий вид:

$$\delta_{\text{o.l.v.}} = [3n_1/(n_1+2n+1000/CM_p)] \delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{o.l.v.}} +$$

$$[(1000/CM_p)/(n_1+2n+1000/CM_p)] \delta(\text{OH})_{\text{o.l.v.}} \quad (2)$$

Линия функции δ_{о.л.в.}=[3n₁/(n₁+2n)] δ(H₃O⁺)_{о.л.в.} является асимптотами линии выше указанных функций. Поскольку химический сдвиг иона гидроксония точно не известен

(показываются различные значения) [6], нами рассчитаны химический сдвиг обменной линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ , $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{o.l.v.}} = -9$ и -13м.д. , результаты которых представлены в таблице.

Табл. 1. Зависимость химического сдвига обменной линии относительно линии воды от концентрации $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{nH}_2\text{O}$ в н-бутаноле ($\delta_{\text{он}} = -0.45 \text{ м.д. о.л.в.}$)

C (моль/кг)	0.04	0.08	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ о.л.в.	n
$\delta_{\text{эксп}}$	-0.47	-0.59	-0.63	-0.82	-0.96	-0.98	-1.00	-1.04		28
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.59	-0.69	-0.73	-0.88	-1.04	-1.12	-1.17	-1.20	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.68	-0.85	-0.92	-1.16	-1.42	-1.56	-1.64	-1.70	-13	
$\delta_{\text{эксп.}}$	-0.50	-0.67	-0.70	-0.93	-1.20	-1.30	-1.35	-1.39		19
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.62	-0.75	-0.80	-1.03	-1.29	-1.44	-1.53	-1.60	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.71	-0.92	-1.01	-1.36	-1.77	-2.00	-2.15	-2.26	-13	
$\delta_{\text{эксп.}}$	-0.56	-0.90	-0.92	-1.40	-1.90	-2.20	-2.48	-2.55		11
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.64	-0.81	-0.89	-1.20	-1.64	-1.92	-2.12	-2.26	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.74	-1.00	-1.11	-1.59	-2.25	-2.68	-2.97	-3.20	-13	
$\delta_{\text{эксп.}}$	-0.60	-0.94	-0.98	-1.50	-2.10	-2.45	-2.82	-3.06		6
$\delta_{\text{теор}}$	-0.66	-0.85	-0.94	-1.35	-1.97	-2.43	-2.78	-3.05	-9	
$\delta_{\text{теор}}$	-0.76	-1.05	-1.18	-1.79	-2.71	-3.39	-3.91	-4.32	-13	

Как видно из таблицы, значения химических сдвигов в случае $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{o.l.v.}} = -9\text{м.д.}$ более ближе к экспериментальному значению, чем в случае $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{o.l.v.}} = -13\text{м.д.}$ Разница между этих двух теоретических значений химических сдвигов обменной линии ($\Delta\delta = \delta_t(-13) - \delta_t(-9)$) по абсолютной величине растет с увеличением концентрации и равна:

$$|\Delta\delta| = \frac{12n_1}{n_1 + 2n + \frac{1000}{CM_p}}$$

Следует, однако, подчеркнуть упрощенность формулы. Так как в реальном случае возможно влияние анионов $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^3-$ (который оказывает структуроразрушающее действие [7], т.е. уменьшает эффект H- связи; это действие увеличивается с размером аниона), протонирование аниона $[\text{A}^{-3} \cdot \text{H}^+]$ на химический сдвиг обменной линии. При высоких концентрациях возможно усиливание взаимодействия между ионами. Помимо этого, имеется частичная диссоциации кислоты. Все эти перечисленные факторы в конечном счете приводят к отклонению экспериментальных значений от теоретических. Проведенные исследования показывают, что формула (2) оправдывает себя не только в метаноле [4], но и в н-бутаноле также.

Выводы

Приведены результаты исследования растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в н-бутаноле методом ПМР; рассчитаны химический сдвиг обменной

линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ _{о.л.в.} = -9 и -13 м.д., результаты которых представлены в тезисе. Показывается влияние различных факторов на химический сдвиг обменной линии, который в конечном счете приводит к отклонению экспериментальных значений от теоретических.

Литература

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения, М.:Госхимиздат.(1962) 424 с.
2. Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков, Л.Л. Гогин, В.Н. Пармон, Получение растворов Mo-V-фосфорных гетерополикислот: от лабораторных способов до промышленных методов, XXIX научно-техническая конференция «Химические реагенты, реагенты и процессы малотоннажной химии», г. Новосибирск, (2015) с. 64, 71
3. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П., Замещенные антрахилоны: новый метод получения по реакции диенового синтеза в присутствии растворов Mo-V-фосфорных гетерополикислот в качестве бифункциональных катализаторов, XXIX Научно-техническая конференция «Химические реагенты, реагенты и процессы малотоннажной химии» с участием иностранных учёных, «РЕАКТИВ–2015», Новосибирск, (2015), с. 42
4. Гафаров Ш.А., Алиева Н.М., Мамедов Е.Е., Гамзаева Г.Н., Алиева А.А., Гасымова Ф.И., Исследование растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в метаноле методом ПМР // Материалы IX Международной Российской-Казахстанской научно-практической конференции, Новосибирск, (2023), с.7-8
5. Юрьев Ю.К. и др., Практические работы по органической химии.-М.:МГУ(1969), 420 с.
6. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.-ИЛ., (1962), 592 с.
7. Akit J.W. Proton chemical shifts of water in cationic hydration complexes and their contribution to water shifts in electrolyte solutions, J.C.S. Dalton tr., (1973), N 1, p. 42-49.

BUTANOLDA 12-VOLFSTANFOSFOR HETEROPOLİ TURŞUSUNUN PMR ÜSULU İLƏ TƏDQİQİ

Ş.A.Qafarov¹, N.M.Əliyeva², A.Ə.Əliyeva³, Ü.Ə.Kərimova⁴, G.N.Qəmzəyeva⁵,
C.İ.Hüseynova⁶, E.E.Məmmədov⁷

Akademik Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu. MNO, Bakı, Azərbaycan
kerimova-ulya@rambler.ru

XÜLASƏ

Bu yazıda PMR metodundan istifadə etməklə n-butanolda fosfotunqstik heteropoliasidlərin məhlullarının öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunur; Mübadilə xəttinin kimyəvi yerdəyişməsi H_3O^+ ionunun $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ v.l.= -9 və -13 ppm kimyəvi sürüşməsinin iki dəyərində də hesablanmışdır. İş müxtəlif amillərin mübadilə xəttinin kimyəvi yerdəyişməsinə təsirini göstərir ki, bu da nəticədə eksperimental dəyərlərin nəzəri dəyərlərdən kənara çıxmasına səbəb olur.

Açar sözlər: fosfotunqstik heteropolituruşu, n-butanol, paramaqnit rezonans, protonlar, yüksək sulu hidrat turşusu

PMR STUDY OF 12-WOLFSTANPHOSPHOROUS HETEROPOLY ACID IN BUTANOL

S.A. Gafarov¹, N.M. Aliyeva², A.A. Aliyeva³, U.A. Karimova⁴, G.N. Gamzayeva⁵, C.I. Huseynova⁶, E.E. Mammadov⁷

Institute of Petrochemical Processes named after Academician Y. Mammadaliyev. MNO, Baku, Azerbaijan
kerimova-ulya@rambler.ru

ABSTRACT

The paper deals with the results of the studies of phosphotungstic heteropolyacid solutions in n-butanol by PMR method; the mechanical change of the exchange line was also calculated in the values of two chemical shifts of H_3O^+ ion $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{r.w.l.}} = -9$ and -13 wt.%. The work presents effect of various factors on the chemical shift of the exchange line leading to a deviation of the experimental results from the theoretical ones.

Keywords: phosphotungstic heteropolyacid, n-butanol, paramagnetic resonance, protons, highly hydrous acid.

QƏLƏVİ METALLARIN KOMPLEKSLƏRİNİN İŞTİRAKİ İLƏ NONİN-1 SİNTEZİNDƏ SƏMƏRƏLİ VƏ SADƏ ÜSÜL

Hüseynova Tahirə Miryəhya¹, Əhmədov Amin Cabir²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ tm.huseynova@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-9744-3822

XÜLASƏ

Fazalarası kataliz şəraitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2- dihalogennonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, nonin-1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur. Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu isə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Apadığımız tədqiqatda prosesin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək, əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini araşdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədi ilə 1,2- dihalogennonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının qanuna uyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin, qələvilərin, həllədicilərin, həmçinin DB18K6 və KOH-ın qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, KOH-ın qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması nonin-1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması nonin-1-in nonadien-1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Həmçinin DB18K6-nın qatılığı artdıqca nonin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosesdə əsas faktordur.

Təklif olunan üsulda 1,2-dihalogenonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının fazalarası kataliz şəratitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə aparılması ədəbiyyatda məlumatlı olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükleri ilə fərqlənir.

Reaksiyada ucuz, zərərsiz həllədicilərdən istifadə edilir. Reaksiya aşağı temperaturda (100 – 130°C) aparılır. Əsas kimi KOH-dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən (DB18K6) istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Açar sözlər: kraun efir, fazalarası kataliz, 1,2- dihalogenonan, nonin-1.

Giriş

Kraun-efirlərin kəşfi ilə bütün dünyada kimya sahəsində böyük nailiyyətlər əldə olmuş və müxtəlif sahələr üzrə yeni texnoloji proseslər yaradılmışdır. Çox az müddət ərzində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorların vasitəsi ilə əvvəller həyata keçirilməsi mümkün olmayan məsələlər həll edilmişdir.

Son illər aparılan elmi-tədqiqat işlərinin nəticəsi göstərir ki, asetilen və dien

karbohidrogenlərini almaq üçün ən əlverişli və səmərəli katalizator kraun-efirlərdir.

Bu birləşmələri məlum üsullarla alıqda: reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması (250°C), bahalı və zərərli həllədicilərdən (dimetilformaid, dimetilsulfooxid, trietenqlükol, metil spirti, asetonitril və s.), əsas kimi (natrium amid, kalium amid, qələvi metalların hidridlərindən və s.) istifadə edilməsi, əsasların miqdarının 10 dəfədən artıq götürülməsi əlavə məhsulların (izomerlərin və qətranların) alınması ilə nəticələnir. Bütün bunlar asetilen və dien karbohidrogenlərini almaq üçün məlum üsulların istehsal üçün yararsız olduğunu göstərir.

Göstərilən nöqsanları aradan qaldırmaq üçün bu birləşmələr son illər fazalararası kataliz şəraitində alınır. Lakin bu şəraitdə katalizator kimi dördlü aminlərdən istifadə olunur ki, bunlar da davamsız katalizatorlardır və bunların aktivliyini yenidən bərpa etmək mümkün olmur. Odur ki, apadığımız tədqiqatda kraun-efirlərin qələvi metalların kationları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərdən istifadə edərək, bu birləşmələrin alınması üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təklif olunmuşdur [1-5].

Ədəbiyyatda məlum olan üsulla 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası yüksək temperaturda ($200-250^{\circ}\text{C}$) trietenqlükolda [6] və dördlü aminlərin [7] iştirakı ilə aparılmışdır. Bu üsullarda reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması bahalı həllədicidən və katalizator kimi aktivliyinin bərpası mümkün olmayan davamsız dördlü aminlərdən istifadə olunması məhsulun çıxımını (40-50%) aşağı edir.

Hazırkı təqdim olunan işdə fazalararası kataliz şəraitində qələvi metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası tədqiq edilmiş və böyük sənaye əhəmiyyəti kəsb edən asetilen karbohidrogeni – nonin-1-in sintezi üçün yeni səmərəli, ekoloji təmiz üsul işlənib hazırlanmışdır.

1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası bərk, toz halında olan KOH, maye halda olan doymuş 1,2-dihalogennonandan və həllədicidən ibarət olan ikifazalı heterogen sistemdə aparılmışdır. Reaksiyada fazalararası katalizator kimi üç sinif kompleks əmələgətiricilərdən: kraun-efirlərdən- dibenzo-18-kraun-6 (DB18K6), 18-kraun-6 (18K6), pentametil-15-kraun-5 (PM15K5), tetrametil-12-kraun-4 (TM12K4), onların açıq zəncirli analoqları olan qılımlardan – diqlim, triqlim, tetraqlimdən və dördlü ammonium duzlarından – trietilbenzil-ammonium xloriddən istifadə olunmuşdur. Bundan əlavə reaksiyada KOH və müxtəlif həllədicilərdən istifadə olunmuşdur.

Müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin və həllədicilərin, həmçinin kraun-efirlərin və KOH miqdarının 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, prosesin gedişinə təsir edən, əsas faktor kraun-efirdir. Belə ki, kraun-efir fazalar arasında daşıyıcı rolunu oynayır. Kraun-efir KOH ilə kompleks əmələ gətirir və həmin kompleksi üzvi fazaya keçirir və onun orada həll olmasını təmin edir.



Üzvi fazada kompleks dissosiasiya edir və yüksək aktivliyə malik olan OH^- ionu alınır. Həmin ion 1,2-dihalogennonanla qarşılıqlı təsirdə olub onu nonin-1-ə qədər dehidrohalogenləşdirir.



Apadığımız tədqiqatda əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini aşasdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədilə 1,2-dihalogennonanın dehidrogalogenləşmə reaksiyasının qanuna uyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələğətiricilərin, qələvılərin, həllədicilərin, həmcinin DB18K6 və KOH-in qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1. Qələvinin qatılığının nonin-1-in çıxımına təsiri (130°C, DBN -10 mmol, DB18K6 -4 mmol, ksilol -15 ml)

KOH mmol	Zaman (dəq.)	Nonin-1 %	Nonadien-1,2 %
25	5	2,7	-
40	5	8,9	-
50	5	15,6	-
80	5	22,4	0,2
120	5	39,5	0,9
161	5	44,6	2,6
170	5	55,3	3,2

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

Cədvəldən göründüyü kimi, KOH-in qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması nonin-1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması nonin-1-in nonadien -1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 2. DB18K6-nın qatılığının nonin-1-in çıxımına təsiri (130°C, DBN -10 mmol, KOH -40 mmol, ksilol -15 ml)

DB18K6 mmol	Zaman (dəq.)	Nonin-1 %	Nonadien-1,2 %
0,05	5	3,1	-
0,1	5	4,9	-
0,2	5	8,6	-
0,3	5	29,5	-
0,4	5	47,2	0,8
0,5	5	51,9	2,1
0,6	5**	77,2	2,6
0,8	5**	79,4	5,7
1	5**	82,2	9,6

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

** Qətranlaşma gedir.

Cədvəldən göründüyü kimi, DB18K6-nın qatılığı artdıqca nonin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosesdə əsas faktordur.

Peaksianın gedişinə həmcinin müxtəlif kompleksəmələğətiricilərin təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu reaksiyada istifadə olunmuş üç sinif kompleksəmələğətiricilərdən ən səmərəlisi kraun-efirlərdir, sonra isə qlimlərdir.

Tədqiq olunan sistem üçün istifadə olunmuş kompleksəmələğətiricilərin aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:

Kraun-efirlərin aktivliyi isə öz növbəsində onların KMnO_4 ilə kompleks əmələgətirmə qabiliyyətindən və davamlılığından asılıdır. Bu isə bir sıra fakatorlardan asılıdır:

Kraun-efir həlqəsinin ölçüsü ilə kationun ölçüsündən - bu ölçülər bir-birinə nə qədər yaxın olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının sayından - kompleksin davamlılığı donor atomlarının sayı artıqca artır. Donor atomlarının yerləşməsindən – bir müstəvi üzərində nə qədər çox donor atomu olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının simmetriyasından və əsaslığından. Həmcinin kationun yükündən və solvatasiyasından.

Beləliklə, fazalarası kataliz şəraitində kraun-efirin iştirakı ilə 1,2-dihalogennonanın dehidrohalogenleşmə reaksiyası öyrənilmiş, nonin-1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur.

Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu isə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Təklif olunan üsul ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükleri ilə fərqlənir.

Belə ki, reaksiyada ucuz, zərərsiz həllədicilərdən aromatik və alkilaromatik (ksilol, toluol), sadə efirlərdən (dioksan) istifadə edilir, reaksiya aşağı temperaturda ($100\text{-}130^\circ\text{C}$) aparılır. Əsas kimi NaOH və KOH -dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Ədəbiyyat

1. Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтил-бензола в условиях межфазного катализа. XI Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» Москва. 2016 стр.211.
2. Гусейнова Т.М., Abdullayeva G.N. // Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. «Universum: технические науки», DOI: 10.32743/Uni Tech.2022.99.6-4, июнь 2022, Вып.6(99), часть 4, стр.58-61
3. Guseynova T.M. A new ecological and rasional method in azobenzole synthesis. III-International anatolian congress on multidisciplinary scientific research. Kayseri,Türkiye. december 28, 2022
4. Guseynova T.M. The oxydation- reaction of N-heptanol in two-phase heterogeneonens system. International conference modern Problems of Theoretical & Experimantal Chemistry, BDU, 29-30 september,2022, p.54
5. Guseynova T.M. A new ecological and effective method for the the synthesis of 2,3-dimethylbutadiene. UMTEB INTERNATIONAL SCIENTIFIC RESEARCH CONGRESS-XIII held on June 29-30, 2023 p.461 / Paris, France
6. Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под рук. А.Н.Коста / М.Мир, с. 223, 1965.
7. E.V.Dehmlow, M.Lissel. Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden nut testem kalium-tert-butulat and kronenether. Liebigs annalen der chemic. №1. p. 1-13. 1980.

ЭФФЕКТИВНЫЙ И ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА НОНИН-1 С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гусейнова Тахира Миряхъя¹, Ахмедов Амин Джабир²

^{1,2}Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона в присутствии металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфирами с катионами щелочных металлов, в условиях межфазного катализа и представлено новый, эффективный и простой метод синтеза нонина-1. Использование в этом методе краун-эфиров позволяет проводить процесс при очень низкой температуре и в мягких условиях. Это, в свою очередь, предотвращает получение различных отходов и токсичных продуктов.

В нашем исследовании были изучены закономерности реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона с целью определения оптимальных условий процесса, выяснения причины образования побочного продукта и увеличения выхода продукта. Изучено влияние различных комплексообразователей, щелочей, растворителей, а также концентрации DB18K6 и KOH на выход продукта. Установлено, что увеличение концентрации KOH с 25 ммоль до 50 ммоль увеличивает выход нонина-1, но на следующем этапе увеличение концентрации вызывает изомеризацию нонина-1 в нонадиен-1,2. Кроме того, по мере увеличения концентрации DB18K6 увеличивается выход нонина-1. Это указывает на то, что действительно процесс дегидрогалогенирования происходит в органической фазе, и переход щелочи в органическую фазу является ключевым фактором в этом процессе.

В предлагаемом способе проведение реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенона в условиях межфазного катализа с участием металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфирами с катионами щелочных металлов имеет преимущества в отличии от традиционного метода. В реакции используются недорогие, безвредные растворители. Реакцию проводят при низкой температуре (100-130°C). В качестве основания используется KOH, а наиболее стабильными катализаторами являются краун-эфиры (DB18K6). Катализатор можно регенерировать. В результате всего этого выход продукта высокий (96-98%).

Ключевые слова: краун-эфир, межфазный катализ, 1,2-дигалогенан, нонин-1.

AN EFFECTIVE AND SIMPLE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF NONIN-1 WITH THE PARTICIPATION OF ALKALI METALS COMPLEXES

Huseynova Tahira Miryayha¹, Ahmadov Amin Jabir²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

ABSTRACT

The dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenone in the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with alkali metal cations was studied under phase transfer catalysis conditions and a new, effective and simple method for the synthesis of nonine-1 was presented. The use of crown ethers in this method allows the process to be carried out at very low temperatures and under mild conditions. This, in turn, prevents the production of various waste and toxic products.

In our study, the patterns of the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalononone were studied in order to determine the optimal process conditions, determine the reason for the formation of the byproduct and increase the yield of the product. The influence of various complexing agents, alkalies, solvents, as well as the concentration of DB18K6 and KOH on the product yield was studied. It was found that increasing the concentration of KOH from 25 mmol to 50 mmol increases the yield of nonine-1, but at the next stage, the increase in concentration causes the isomerization of nonine-1 into nonadiene-1,2. In addition, as the concentration of DB18K6 increases, the yield of nonin-1 increases. This indicates that the dehydrohalogenation process actually occurs in the organic phase, and the transfer of alkali into the organic phase is a key factor in this process.

In the proposed method, carrying out the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenonane under phase-transfer catalysis with the participation of metal complex catalysts formed by crown ethers with alkali metal cations has advantages over the traditional method. The reaction uses inexpensive, harmless solvents. The reaction is carried out at low temperature (100-130°C). KOH is used as a base, and the most stable catalysts are crown ethers (DB18K6). The catalyst can be regenerated. As a result of all this, the product yield is high (96-98%).

Key words: crown ether, phase transfer catalysis, 1,2-dihalogenane, nonine-1.

AĞIR PİROLİZ QATRANI ƏSASINDA BROMMETİL TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ MODİFİKATOR KİMİ TƏTBİQİ

Ş.Z. Göyüşov¹, İ.H. Mövlayev², C.İ. Məmmədova³, P.İ. Paşayeva⁴

^{1,2,3,4} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı

¹ shahin.shg@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-9828-9524

XÜLASƏ

Ölkəmizdə elmi-texniki tərəqqinin sürətlə inkişafı, polimer materiallara olan tələbatın gündən-günə artmasına gətirib çıxarır. Nəzərə alsoq ki, neft-kimya istehsalları hələ də kifayət qədər istehsal qalıqları ilə xarakterizə edilir, bu qalıqlarından səmərəli istifadə etməklə müxtəlif məqsədlər üçün istifadə edilə biləcək aşqarların sintezi bu sahədə çalışan tədqiqatçı alımların qarşısında duran başlıca məsələlərdən biridir. Azərkimya istehsalat Birliyinin nəznində fəaliyyət göstərən "Etilen-polietilen" zavodunun EP-300 qurğusunda piroliz prosesi həyata keçirilir ki, prosesdə xammal olaraq SOCAR-in H.Əliyev adına Neft emalı zavodunda alınan aşağı oktanlı birbaşa qovulmuş benzin fraksiyası götürülür.

Tədqiqat işində kub qalığı sayılan ağır piroliz qatranından səmərəli istifadə edilərək, əvvəlcə ağır piroliz qatranı sonra ağır piroliz qatranından ayrılmış naftalin brommetilləşdirilərək onların brommetil törəmələri sintez edilmişdir. Sintez edilmiş məhsullardan 3-lü etilen-propilen elastomeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşdırılmasında modifikator kimi istifadə edilmişdir.

Açar sözlər: ağır piroliz qatranı, trinitrofenol, brommetilnaftalin, molekulyar kompleks, kompozisiya, üçlü-etilen-propilen elastomeri, kompozisiya, modifikator.

Giriş

EP-300 qurğusunda həyata keçirilən piroliz prosesi zamanı əmələ gələn ağır piroliz qatranın çıxımı xammala görə 4-6 faizdir. Tərkibi mürəkkəb və praktiki əhəmiyyətə malik maddələrlə zəngin olan, və hələ də səmərəli istifadə edilməyən EP-300 qurğusunda kub qalığı kimi əmələ gələn ağır piroliz qatranından məqsədyönlü istifadə edilərək tərkibi tədqiq edilmiş və müəyyən olmuşdur ki, tərkibinin 75-76 faizi politsiklik aromatik karbohidrogenlər, o cümlədən 25-28 faiz naftalindən ibarətdir.

Kub qalığından naftalin kompleksəmələgəlmə üsuluna əsasən ayrılmışdır. Kub qalığı olan ağır piroliz qatranın və ondan ayrılmış naftalin klassik Blan üsuluna əsasən brommetilləşdirilərək, brommetilləşdirilmiş ağır piroliz qatranı və β -brommetilnaftalin sintez edilmişdir. Sintez edilən hər iki məhsuldan kompozit materialların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında modifikator kimi istifadə edilib. Belə ki, hər iki məhsul 3-lü etilen-propilen elastomeri əsasında hazırlanmış kompozisiyalara müxtəlif nisbətlərdə əlavə edilmişdir. Hazırlanmış kompozisiyalar tədqiq edilərək fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşlığı müəyyən olunmuşdur.

Məsələnin qoyuluşu

Xüsusi təyinatlı məqsədlər üçün istifadə edilən üçlü etilen-propilen elastomerlə əsasən, kabel

sənayesində izolyasiya materialı, şin sənayesində diafraqma rezinlərinin və digər xüsusi təyinatlı məhsulların hazırlanmasında istifadə edilir. Bu səbəbdən də üçlü-etilen-propilen elastomerlənə olan tələbatın artması xüsusi təyinatlı texniki məmulatlar istehsalında özünü göstərir. Qeyd edilənləri nəzərə alaraq tədqiqat işi 3-lü etilen-propilen elastomeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların mənfi cəhətlərinin yaxşılaşdırılmasında [2;6;7] ağır piroliz qatranın və ondan ayrılmış naftalinin brommetil törəmələrindən modifikator kimi istifadə edilməsinə yönəldilmişdir.

Kub qalığı sayılan ağır piroliz qatranının tərkibi Markusson üsuluna əsasən tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ağır piroliz qatranının tərkibindəki karben-karboidlər və asfaltenlər [1;3;5] brommetilləşməyə mane olaraq məhsulun çıxımına pis təsir edir. Bu səbəbdən Qatran brommetilləşməyə məruz qalmazdan önce emal edilərək zənginləşdirir və nətcədə karben-karboidlər və asfaltenlər qatranın tərkibindən çıxarılır.

Zənginləşdirilmiş ağır piroliz qatranı molekulyar kompleks əmələgəlmə üsuluna əsasən naftalinin ayrılması prosesi üçün yararlı hesab edilir və komponent tərkibi cədvəl 1-də göstərilmişdir:

Cədvəl 1.

50 qr ağır piroliz qatranının komponentləri	Miqdar	
	Qr	%
Politsiklik aromatik karbohidrogenlər	37.925	75.83
Xüsusi qətranlar	6.4385	12.877
Asfaltenlər	4.5655	9.131
Karben – karboid izləri	0.0001	0.0002
Cəmi	48.9191	97.8382
İtki	1.0809	2.1618

LXM-80MD qaz maye xromatoqrafiyasının və digər müasir fiziki-kimyəvi analiz üsullarının tətbiqinə əsasən Ağır piroliz qatranının karbohidrogen tərkibi cədvəl 2-də verilmişdir.

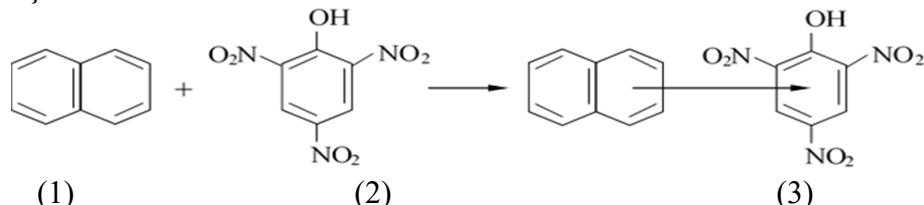
Cədvəl 2. Ağır piroliz qatranının karbohidrogen cədvəli

Karbohidrogenlər	Emaldan əvvəl (kütlə %)	Emaldan sonra (kütlə %)
Naftalin	20.80	27.0
α, β – metilnaftalin	5.28	11.19
α, β – etilnaftalin	3.00	4.05
1.7 dimetilnaftalin	1.47	1.99
1.3+1.6 dimetilnaftalin	4.72	6.38
2.3 dimetilnaftalin	1.24	1.68
1.4 dimetilnaftalin	0.59	0.80
1.5 dimetilnaftalin	0.70	0.95
Difenil-metildifenil	4.58	7.81
Asetonaftalin	6.13	8.28
Fenanren	4.09	5.53
Antrasen	1.42	1.92
Digər birləşmələr	4.78	2.34
Σ Doymamış birləşmələr	37.00	0.1

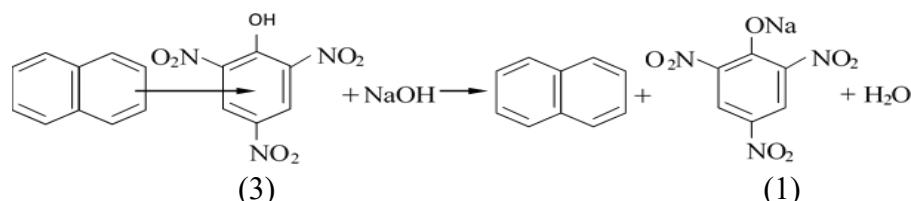
Ağır piroliz qatranından ayrılmış naftalin (1) əsərində sintez edilmiş β -brommetilnaftalin (4) və

brommetilləşdirilmiş ağır piroliz qatranı müasir fiziki-kimyəvi analiz üsullarının köməyilə, əsasən də məhsulun tərkibində bromun olması elementar analiz üsulunun tətbiqi nəticəsində təsdiq edilmişdir.

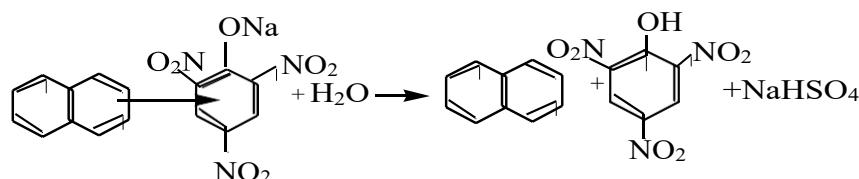
EP-300 qurğusunun yanməhsulu sayılan ağır piroliz [4;5] qatranının tərkibindən naftalin klatratəmələgəlmə üsuluna əsasən trinitrofenol (2) vasitəsilə 50°C-də aşağıda göstərilən reaksiyaya əsasən ayrılmışdır:



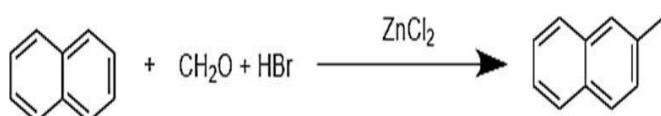
Prosesdə naftalin özünü donor, trinitrofenol (2) isə akseptor kimi apardığına görə klatrat kompleks (3) davamlı olur və buna görə də həllədicinin təsirindən klatratlar qatrandan asanlıqla ayrıılır. Naftalinin klatratın tərkobindən ayrılması qələvi iştirakı ilə baş verir:



Alınmış natrium pikrat sulfat turşusu vasitəsi ilə neytrallaşdırılırlaraq naftalin (1) və sərbəst halda pikrin turşusu (2) əmələ gəlir ki, bu da təkrar istifadəçiyə qaytarılır:



Klatratəmələgəlmə üsuluna əsasən ağır piroliz qatranından ayrılmış naftalinin [5] brommetilləşmə reaksiyası məlum Blan üsuluna əsasən aşağıdakı kimi həyata keçirilir:



Tədqiqat işində sintez edilmiş β-brommetilnaftalindən (4) elmi cəhətdən əhəmiyyətli və eləcə də praktiki cəhətdən maraqlı olan 4-lü ammonium duzlarının alınmasında xammal kimi istifadə etmək olar. Bundan başqa β-brommetilnaftalin (4) və brommetilləşdirilmiş ağır piroliz qatranı 3-lü etilen-propilen elastomeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların [7] xassələrinin yaxşılaşdırılmasında modifikator kimi istifadə edilmişdir.

Tədqiqat işində EP-300 qurğusunda yan məhsul kimi əmələ gələn və hələ də səmərəli istifadəsi olmayan ağır piroliz qatranını tədqiq edilərək ondan molekulyar kompleksəmələgəlmə üsuluna əsasən naftalin ayrılmışdır. Kub qalığı sayılan ağır piroliz qatranı və ondan ayrılmış naftalin klassik Blan üsuluna əsasən brommetilləşdirilmişdir və brommetilləşmiş ağır piroliz qatranı və β -brommetilnaftalin sintez edilmişdir. Brommetilləşmiş ağır piroliz qatranı və β -brommetilnaftalindən müxtəlif nisbətlərdə götürməklə 3-lü etilen-propilen sopolimeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında modifikator [2;6] kimi istifadə olunaraq kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələri yaxşılaşmışdır. Bundan başqa alınmış β -brommetilnaftalindən neftlərin reoloji xassələrini yaxşılaşdırıran, motor yağlarının donma temperaturunu aşağı salan və səthi aktiv maddələrin köpükəmələgətirmə xassələrini yaxşılaşdırmağa malik olan, ucuz əldə edilən, yüksək keyfiyyətli çoxfunksiyalı aşqar kimi tanınan 4-lü ammonium duzunun alınmasında xammal kimi istifadə edilə bilər.

Təcrübə hissə

Ağır piroliz qatranından naftalinin ayrılması.

100q ağır piroliz qatranı 1,5 litr petroleyn efirində həll olunur və qatranın tərkibindəki asfaltenlər dərhal çökərək məhluldan ayrılır. Sonra məhlul filtr kağızından süzüldükdən sonra efir qovulur və məhlulun üzərinə otaq temperaturunda qarışdırılırla 7,5q pikrin turşusu əlavə edilir. Qarışq 2 saat ərzində 50°C-də qarışdırılırla qızdırılır və qarışq 10°C-yə qədər soyudulur. Bu zaman qalıqda olan politsiklik aromatik karbohidrogenlərlə pikrin turşusunun təsirindən əmələ gəlmiş molekulyar kompleks kristallaşaraq çökür. Kristallar mayeden ayrırlaraq efirde həll olunduqdan sonra 5%-li NaOH-la 30 dəqiqə ərzində otaq temperaturda neytrallaşdırılır və kompleks parçalanır. Bu zaman natrium pikrat su təbəqəsinə keçir, aromatik karbohidrogenlər isə çöküntü halında ayrılır. Qarışq şəklində ayrılmış politsiklik aromatik karbohidrogenlər netrallaşdırılır və distillə edilərək 99,9% təmizliyə malik fərdi karbohidrogenlərə ayrıılır. Kub qalığından ayrılmış naftalinin fiziki göstəriciləri ədəbiyyatda verilənlərlə üst-üstə düşür.

β -brommetilnaftalinin sintezi.

Mexaniki qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş 500ml həcmli üçboğazlı yumrudibli kolbaya 32 q ağır piroliz qatranından ayrılmış naftalin, 13,75q paraformaldehid, 219 q qatı bromid turşusu və ZnCl₂ katalizatoru 3q yerləşdirilir. Brommetilləşmə reaksiyası 70°C temperaturda 6 saat qarışdırılırla aparılır. Reaksiya işıq şüasının udulması ilə baş verir. Proses başa çatdıqdan sonra reaksiya kütləsi 10°C-yə qədər soyudularaq, 10%-li K₂CO₃ casitəsilə neytral mühit alınanadək yuyulraq sözülür. Alınmış kristallar eksikatorda CaCl₂ üzərində 8 saat qurudulur. 99,9% təmizliyə malik məhsulun çıxımı 70%-dir. Sintez edilmiş β -brommetilnaftalin fiziki göstəriciləri ədəbiyyatda verilənlərlə üst-üstə düşür.

Ağır piroliz qatranının brommetilləşməsi.

500 ml həcmli Mexaniki qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı yumrudibli kolbaya 50q zənginləşdirilmiş ağır piroliz qatranı, ayrılmış naftalin, 13,75q paraformaldehid, 219q qatı bromid turşusu və katalizator olaraq 3 q ZnCl₂ yerləşdirilir. Brommetilləşmə reaksiyası 70°C temperaturda 6 saat qarışdırılırla işıq şüasının udulması ilə həyata keçirilir. Reaksiya işıq şüasının udulması ilə baş verir. Brommetilləşmə prosesi başa çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu 22°C-yə qədər soyudularaq, 10%-li K₂CO₃ vasitəsi ilə neytrallaşdırılırla eksikatorda CaCl₂ üzərində 8 saat qurudulur. Məhsulun çıxımı 60%-dir.

Brommetilləşmiş ağır piroliz qatranının 3-lü etilen-propilen sopolimeri əsasında hazırlanmış kompozisiyalara modifikator kimi təsiri cədvəl 3-də öz əksini tapmışdır:

Brommetilləşmiş ağır piroliz qatranının 3-lü etilen-propilen sopolimeri əsasında hazırlanmış

kompozisiyalara modifikator kimi təsiri cədvəl 3-də öz əksini tapmışdır:

Cədvəl 3.

Nö	Kompozisiyaların şifri	1	2	3	4	5
Göstəricilər						
1	Qırılmada möhkəmlik həddi, MPa	21.2	21.4	21.9	21.5	19.8
2	100 faiz uzanmada şərti gərginlik həddi, MPa	3.4	3.5	3.6	3.6	3.2
3	300 faiz uzanmada şərti gərginlik həddi, MPa	13.9	14.1	14.9	14.3	13.0
4	Nisbi uzanma, faiz	370	380	395	400	418
5	Qalıq deformasiya, faiz	14.1	14.1	13.2	13.5	14.5
6	Cırılma müqavimət, Kn/M	33.1	33.4	34.8	35.3	34.1
7	TM-2 Cihazı üzrə bərklik, 8.N.	71	70	68.2	67.0	66.2
8	Arxaya sıçrama üzrə elastiliklik, faiz	39.8	40	41	39.0	37.6
9	Metalla əlaqə möhkəmliyi, MPa	1.42	1.43	1.42	1.35	1.28
10	Çoxdəfəli deformasiyada yorulmaya müqavimət ($V=250$ dövr/dəq $C_{din}=200$ faiz, $T=295$ K), dövr	1098	1116	1116	1225	1287
11	393 K temperaturda 110 saat müddətdə köhnəlmə əmsalları E_p E_l	0.79 0.43	0.79 0.44	0.80 0.45	0.78 0.45	0.76 0.44
12	110 saat ərzində 296 K temperaturda şışmə dərəcəsi, faiz benzində	112	110	114	118	124
13	Yanma müddəti, san (tam yanma)	290	289	270	258	240

Tədqiqat nəticəsində aydın oldu ki, ağır piroliz qatranından modifikator kimi istifadə etməklə 3-lü etilen-propilen sopolimeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların keyfiyyəti nəzərəçarpacıq dərəcədə yaxşılaşmışdır.

Cədvəl 4

Nö	Kompozisiyaların şifri	1	2	3	4	5
Göstəricilər						
1	Qırılmada möhkəmlik həddi, MPa	21.2	21.8	22.7	23.8	22.7
2	100 faiz uzanmada şərti gərginlik həddi, MPa	3.4	3.6	4.1	4.3	4.2
3	300 faiz uzanmada şərti gərginlik həddi, MPa	13.9	14.3	14.7	15.2	15.0
4	Nisbi uzanma, faiz	370	380	390	405	395
5	Qalıq deformasiya, faiz	14.1	14.1	14.3	14.4	14.2
6	Cırılma müqavimət, Kn/M	33.1	33.7	34.9	35.6	34.9
7	TM-2 Cihazı üzrə bərklik, 8.N.	71	71.5	72.0	72.3	72.1
8	Arxaya sıçrama üzrə elastiliklik, faiz	39.8	40.3	40.7	41.2	40.9
9	Metalla əlaqə möhkəmliyi, MPa	1.42	1.56	1.73	1.90	1.84
10	Çoxdəfəli deformasiyada yorulmaya müqavimət ($V=250$ dövr/dəq $C_{din}=200$ faiz, $T=295$ K), dövr	1098	1115	1760	1375	1490
11	393 K temperaturda 110 saat müddətdə köhnəlmə əmsalları	0.79 0.43	0.80 0.43	0.82 0.44	0.83 0.45	0.85 0.44
12	110 saat ərzində 296 K temperaturda şışmə dərəcəsi, faiz benzində	112	110	104	100.2	97.2
13	Yanma müddəti, san (tam yanma)	290	298	308	316	330

Ağır piroliz qatranından kompleksəmələgəlmə üsuluna əsasən ayrılmış naftalin əsasındasintez edilmiş β -brommetilnaftalinin 3-lü etilen-propilen sopolimeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların mənfi cəhətlərinin əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırılmasında modifikator kimi təsirini müəyyən edilmişdir.

Nəticə

- “Etilen-polietilen” zavodunda yan məhsul kimi əmələ gələn ağır piroliz qatranından səmərəli istifadə edilərək ondan, naftalin yeni üsulla yüksək təmizliyə malik ayrılmışdır
- Kompleks əmələgəlmə üsuluna əsasən ayrılmış naftalin və kub qalığı sayılan ağır piroliz qatranı klassik Blan üsulu ilə brommetilləşməyə məruz qalmış və brommetilləşmiş ağır pirolizqatranı və β -brommetilnaftalin sintez olunmuşdur.
- Brommetilləşmiş ağır piroliz qatranı və β -brommetilnaftalindən 3-lü etilen-propilen elastomeri əsasında hazırlanmış kompozisiyaların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında yüksək keffiyətli modifikator kimi istifadə olunaraq kompozisiyaların fiziki-mexaniki xassələr yaxşılaşmışdır.
- Sintez edilmiş β -brommetilnaftalindən neftlərin reoloji xassələrini yaxşılaşdırıran, motor yağılarının domma temperaturunu aşağı salan və səthi aktiv maddələrin köpükəmələğətirmə xassələrini yaxşılaşdırımağa malik olan, ucuz əldə edilən, yüksək keyfiyyətli çoxfunksiyalı aşqar kimi tanınan 4-lü ammonium duzunun alınmasında xammal kimi istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat

- Ş.Z.Göyüşov. “Neft-kimya istehsalatları qalıqlarından fenantrenin ayrılması və onun əsasında sintezlər” Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri, - 2017, vol.9, №1, s.
- Əmirov F.Ə. Plastik kütlələrin və elastomerlərin emalının nəzəri əsasları. B.: ADNA, 2006, 193s.
- Goyushov Sh.Z., Hasanli R.Sh. Investigation of properties and based on kompositions of styrenebutadiene rubber modified with choloromethylated heavy pyrolysis resin. // Modern sciense İnternational scientific. Moskva. – 2020, № 04(3), p.380-384.
- Ş.Z.Göyüşov. “EP-300 qurğusunda əmələ gələn pirolizin maye məhsullarından ayrılmış tsiklopentadien, metiltsiclopentadien və antrasen əsasında sintezler”. Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri. - 2016, №2 (102), s. 47-51.
- Ш.З. Геюшов. “Выделение фенантрена из отходов нефтехимических производств и синтезы на его основе.” Ekoenergetika Elmi-Texniki Jurnal. - 2019, №1, с. 38-42.
- Баженов С.Л. Механика и технология композиционных материалов. М.: Химия, 2014, 325 с.
- И.Г.Мовлаев, Н.И. Курбанова, З.Н. Гусейнова. “Модификация бутадиенстирольного эластомера вхлорэтиловым эфиром трихлоруксусной кислоты”, Kimya və Neftkimyası, - 2005, №2, с.

СИНТЕЗ БРОММЕТИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ

Ш.З. Гоюшов¹, И.Х. Мовлаев², К.И. Мамедова³, П.И. Пашаева⁴

^{1,2,3}Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку

¹ shahin.shg@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9828-9524>

РЕЗЮМЕ

Бурное развитие научно-технического прогресса в нашей стране приводит к тому, что с каждым днем растет спрос на полимерные материалы. Учитывая, что нефтехимическое производство по-прежнему характеризуется достаточным количеством остатков производства, синтез присадок, которые можно использовать в различных целях за счет эффективного использования этих остатков, является одной из основных задач, стоящих перед учеными-исследователями, работающими в этой области. Процесс пиролиза осуществляется на установке ЭП-300 завода «Этилен-Полиэтилен», действующего при производственном объединении «Азеркимъя», в котором сырьем является низкооктановая бензиновая фракция прямого сжигания, получаемая на нефтеперерабатывающем заводе имени Г. Алиева в г. SOCAR.

В исследовательской работе эффективно использовали тяжелую пиролизную смолу, которую считают кубическим остатком, сначала тяжелую пиролизную смолу, затем выделенный из тяжелой пиролизной смолы нафталин бромметилировали и синтезировали их бромметилпроизводные. Синтезированные продукты использованы в качестве модификаторов для улучшения физико-механических свойств композиций на основе этиленпропиленового эластомера.

Ключевые слова: тяжелая пиролизная смола, тринитрофенол, бромметилнафталин, молекулярный комплекс, состав, тройной этиленпропиленовый эластомер, состав, модификатор.

SYNTHESIS OF BROMOMETHYL DERIVATIVES BASED ON HEAVY PYROLYSIS RESIN AND APPLICATION AS MODIFIERS

Sh.Z. Goyushov¹, I.H. Movlayev², C.I. Mammadova³, P.I. Pashayeva⁴

^{1,2,3,4}Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku

¹ shahin.shg@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9828-9524>

ABSTRACT

The rapid development of scientific and technological progress in our country leads to the fact that the demand for polymer materials is growing every day. Considering that petrochemical production is still characterized by a sufficient amount of production residues, the synthesis of additives that can be used for various purposes through the efficient use of these residues is one of

the main challenges facing research scientists working in this field. The pyrolysis process is carried out at the EP-300 installation of the Ethylene-Polyethylene plant, operating under the «Azerkimya» production association, in which the raw material is a low-octane gasoline fraction of direct combustion obtained at the Heydar Aliyev oil refinery in SOCAR.

In the research work, heavy pyrolysis resin, which is considered a cubic residue, was effectively used, first the heavy pyrolysis resin, then the naphthalene isolated from the heavy pyrolysis resin was bromomethylated and their bromomethyl derivatives were synthesized. The synthesized products were used as modifiers to improve the physical and mechanical properties of compositions based on ethylene propylene elastomer.

Key words: heavy pyrolysis resin, trinitrophenol, bromomethylnaphthalene, molecular complex, composition, ternary ethylene-propylene elastomer, composition, modifier.

FAZALARARASI KATALİZ ŞƏRAİTİNDƏ UNDESİN-1-İN SİNTEZİ

Hüseynova Tahirə Miryəhya¹, Əhmədov Amin Cabir²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ tm.huseynova@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-9744-3822

XÜLASƏ

Fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2-dihalogenundekannin dehidrohalogenləşmə reaksiyası öyrənilmiş, undesin - 1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur. Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu isə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Apadığımız tədqiqatda prosesin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək, əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini araşdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədi ilə 1,2-dihalogenundekannin dehidrogalogenləşmə reaksiyasının qanuna uyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələgətiricilərin, qələvilərin, həllədicilərin, həmcinin DB18K6 və KOH-ın qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, KOH-ın qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması undesin 1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması undesin 1-in undadien-1,2-yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Həmcinin DB18K6-nın qatılığı artdıqca undesin - 1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosesdə əsas faktordur.

Təklif olunan üsulda 1,2-dihalogenundekannin dehidrohalogenləşmə reaksiyasının fazalararası kataliz şəratitində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə aparılması ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükleri ilə fərqlənir.

Reaksiyada ucuz, zərərsiz həllədicilərdən istifadə edilir. Reaksiya aşağı temperaturda (100 – 130°C) aparılır. Əsas kimi KOH-dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən (DB18K6) istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkün kündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Açar sözlər: kraun efir, fazalararası kataliz, 1,2-dihalogenundekan, undesin-1.

Giriş

Kraun-efirlərin keşfi ilə bütün dünyada kimya sahəsində böyük nailiyyətlər əldə olmuş və müxtəlif sahələr üzrə yeni texnoloji proseslər yaradılmışdır. Çox az müddət ərzində kraun-efirlərin qələvi metallarının kationları ilə əmələ gətirdikləri metalkompleks katalizatorların vasitəsi ilə əvvəllər həyata keçirilməsi mümkün olmayan məsələlər həll edilmişdir.

Son illər aparılan elmi-tədqiqat işlərinin nəticəsi göstərir ki, asetilen və dien karbohidrogenlərini almaq üçün ən əlverişli və səmərəli katalizator kraun-efirlərdir.

Bu birləşmələri məlum üsullarla alıqdə: reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması (250°C), bahalı və zərərli həllədicilərdən (dimetilformaid, dimetilsulfooxid, trietenqlükol, metil spirti, asetonitril və s.), əsas kimi (sodium amid, kalium amid, qələvi metalların hidridlərindən və s.) istifadə edilməsi, əsasların miqdarının 10 dəfədən artıq götürülməsi əlavə məhsulların (izomerlərin və qətranların) alınması ilə nəticələnir. Bütün bunlar asetilen və dien karbohidrogenlərini almaq üçün məlum üsulların istehsal üçün yararsız olduğunu göstərir.

Göstərilən nöqsanları aradan qaldırmaq üçün bu birləşmələr son illər fazalararası kataliz şəraitində alınır. Lakin bu şəraitdə katalizator kimi dördlü aminlərdən istifadə olunur ki, bunlar da davamsız katalizatorlardır və bunların aktivliyini yenidən bərpa etmək mümkün olmur. Odur ki, apadığımız tədqiqatda kraun-efirlərin qələvi metalların kationları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərdən istifadə edərək, bu birləşmələrin alınması üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təklif olunmuşdur [1-5].

Ədəbiyyatda məlum olan üsulla 1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşmə reaksiyası yüksək temperaturda ($200\text{-}250^{\circ}\text{C}$) trietenqlükolda [6] və dördlü aminlərin [7] iştirakı ilə aparılmışdır. Bu üsullarda reaksiyanın yüksək temperaturda aparılması bahalı həllədicidən və katalizator kimi aktivliyinin bərpası mümkün olmayan davamsız dördlü aminlərdən istifadə olunması məhsulun çıxımını (40-50%) aşağı edir.

Təcrübə hissə

Hazırkı təqdim olunan işdə fazalararası kataliz şəraitində qələvi metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə 1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası tədqiq edilmiş və böyük sənaye əhəmiyyəti kəsb edən asetilen karbohidrogeni – undesin-1-in sintezi üçün yeni səmərəli, ekoloji təmiz üsul işlənib hazırlanmışdır.

1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyası bərk, toz halında olan KOH, maye halda olan doymuş 1,2- dihalogenundekandan və həllədicidən ibarət olan ikifazlı heterogen sistemdə aparılmışdır. Reaksiyada fazalararası katalizator kimi üç sinif kompleksəmələ-gətiricilərdən: kraun-efirlərdən- dibenzo-18-kraun-6 (DB18K6), 18-kraun-6 (18K6), pentametil- 15-kraun-5 (PM15K5), tetrametil-12-kraun-4 (TM12K4), onların açıq zəncirli analoqları olan qılımlılardan – diqlim, triqlim, tetraqlimlərdən və dördlü ammonium duzlarından – trietilbenzil-ammonium xloriddən istifadə olunmuşdur. Bundan əlavə reaksiyada KOH və müxtəlif həllədicilərdən istifadə olunmuşdur.

Müxtəlif kompleksəmələ-gətiricilərin və həllədicilərin, həmçinin kraun-efirlərin və KOH miqdarının 1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenləşməsi reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, prosesin gedişinə təsir edən, əsas faktor kraun-efirdir. Belə ki, kraun-efir fazalar arasında daşıyıcı rolunu oynayır. Kraun-efir KOH ilə kompleks əmələ gətirir və həmin kompleksi üzvi fazaya keçirir və onun orada həll olmasını təmin edir.



Üzvi fazada kompleks dissosiasiya edir və yüksək aktivliyə malik olan OH^- ionu alınır. Həmin ion 1,2- dihalogenundekanla qarşılıqlı təsirdə olub onu undesin-1-ə qədər dehidrohalogenləşdirir.



Apadığımız tədqiqatda əlavə məhsulun əmələ gəlməsinin səbəbini araşdırmaq və məhsulun çıxımını artırmaq məqsədilə 1,2-dihalogenundekanın dehidrohalogenləşmə reaksiyasının qanuna uyğunluqları öyrənilmişdir. Məhsulun çıxımına müxtəlif kompleksəmələğətiricilərin, qələvələrin, həllədicilərin, həmcinin DB18K6 və KOH-in qatılığının təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1. Qələvinin qatılığının undesin-1in çıxımına təsiri

(130°C, DBN -10 mmol, DB18K6 -4 mmol, ksilol -15 ml)

KOH mmol	Zaman (dəq.)	Undesin-1%	Undadien -1,2%
25	5	2,7	-
40	5	8,9	-
50	5	15,6	-
80	5	22,4	0,2
120	5	39,5	0,9
161	5	44,6	2,6
170	5	55,3	3,2

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

Cədvəldən göründüyü kimi, KOH-in qatılığının 25 mmoldan 50 mmola qədər artırılması nonin-1-in çıxımını artırır, lakin sonrakı mərhələdə qatılığın artması undesin-1-in undadien -1,2- yə izomerləşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 2. DB18K6-nın qatılığının undesin-1 -in çıxımına təsiri

(130°C, DBN -10 mmol, KOH -40 mmol, ksilol -15 ml)

DB18K6 mmol	Zaman (dəq.)	Undesin-1 %	Undadien -1,2 %
0,05	5	3,1	-
0,1	5	4,9	-
0,2	5	8,6	-
0,3	5	29,5	-
0,4	5	47,2	0,8
0,5	5	51,9	2,1
0,6	5**	77,2	2,6
0,8	5**	79,4	5,7
1	5**	82,2	9,6

* Cədvəldəki qiymətlər qaz-maye xromatoqrafiya göstəricilərinə əsasən hesablanmışdır.

** Qətranlaşma gedir.

Cədvəldən göründüyü kimi, DB18K6-nın qatılığı artdıqca undesin-1-in çıxımı artır. Bu, onu göstərir ki, həqiqətən dehidrohalogenləşmə prosesi üzvi fazada gedir və qələvinin üzvi fazaya ötürülməsi bu prosesdə əsas faktordur.

Peaksyanın gedişinə həmcinin müxtəlif kompleksəmələğətiricilərin təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu reaksiyada istifadə olunmuş üç sinif kompleksəmələğətiricilərdən ən səmərəlisi kraun-efirlərdir, sonra isə qlimlərdir.

Tədqiq olunan sistem üçün istifadə olunmuş kompleksəmələğətiricilərin aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:

Kraun-efirlərin aktivliyi isə öz növbəsində onların KMnO_4 ilə kompleks əmələgətirmə qabiliyyətindən və davamlılığından asılıdır. Bu isə bir sıra faktorlardan asılıdır:

Kraun-efir həlqəsinin ölçüsü ilə kationun ölçüsündən - bu ölçülər bir-birinə nə qədər yaxın olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının sayından - kompleksin davamlılığı donor atomlarının sayı artıqca artır. Donor atomlarının yerləşməsindən – bir müstəvi üzərində nə qədər çox donor atomu olarsa, kompleks o qədər davamlı olar. Donor atomlarının simmetriyasından və əsaslığından. Həmcinin kationun yükündən və solvatasiyasından.

Beləliklə, fazalararası kataliz şəraitində kraun-efirin iştirakı ilə 1,2- dihalogenundekanın dehidrohalogenleşmə reaksiyası öyrənilmiş, undesin-1-in sintezi üçün yeni, səmərəli və sadə üsul təqdim olunmuşdur.

Bu üsulda kraun-efirlərdən istifadə olunması prosesin çox aşağı temperaturda və yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan yaradır. Bu isə öz növbəsində müxtəlif tullantıların və zəhərli məhsulların alınmasının qarşısını alır.

Nəticələr

Təklif olunan üsul ədəbiyyatda məlum olan ənənəvi üsuldan bir sıra üstünlükleri ilə fərqlənir.

Belə ki, reaksiyada ucuz, zərərsiz həllədicilərdən aromatik və alkilaromatik (ksilol, toluol), sadə efirlərdən (dioksan) istifadə edilir, reaksiya aşağı temperaturda ($100\text{-}130^{\circ}\text{C}$) aparılır. Əsas kimi NaOH və KOH -dan, ən davamlı katalizatorlardan - kraun-efirlərdən istifadə olunur. Katalizatoru yenidən bərpa etmək mümkündür. Bütün bunların nəticəsində məhsulun çıxımı yüksək (96-98%) olur.

Ədəbiyyat

- Гусейнова Т.М. Исследованные закономерности дегидрогалогенирования п-бис-1,2-дигалогенэтил-бензола в условиях межфазного катализа. XI Всероссийская научно-техническая конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» Москва. 2016, с.211.
- Гусейнова Т.М., Abdullayeva G.N. Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. // Universum: технические науки, - 2022, Вып.6 (99), часть 4, с.58-61. DOI: 10.32743/Uni Tech.2022.99.6-4,
- Guseynova T.M. A new ecological and rational method in azobenzole synthesis. III-International anatolian congress on multidisciplinary scientific research. Kayseri,Türkiye. december 28, 2022.
- Guseynova T.M. The oxydation- reaction of N-heptanol in two-phase heterogeneonens system. International conference modern Problems of Theoretical & Experimantal Chemistry, BDU, 29-30 september, 2022, p.54.
- Guseynova T.M. A new ecological and effective method for the synthesis of 2,3-dimethylbutadiene. Umteb International Scientific Research Congress-XIII, Paris, France, June 29-30, 2023, p.461.
- Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под рук. А.Н.Коста / М.Мир,

- 1965, с. 223.
7. E.V.Dehmlow, M.Lissel. Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden mit testem kalium-tert-butylat und kronenether. // Liebigs annalen der chemie, - 1980, №1, p. 1-13.

СИНТЕЗ УНДЕСИНА-1 В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Гусейнова Тахира Миляхъя¹, Ахмедов Амин Джабир²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку

¹ tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенундекана в присутствии металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфирами с катионами щелочных металлов, в условиях межфазного катализа, и найден новый, эффективный и простой метод синтеза ундецина-1. Представлено. Использование в этом методе краун-эфиров позволяет проводить процесс при очень низкой температуре и в мягких условиях. Это, в свою очередь, предотвращает покупку различных отходов и токсичных продуктов.

В нашей работе изучены закономерности реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенундекана с целью определения оптимальных условий процесса, выяснения причины образования побочного продукта и увеличения выхода продукта. Изучено влияние различных комплексообразователей, щелочей, растворителей, а также концентрации DB18K6 и KOH на выход продукта.

Установлено, что увеличение концентрации KOH с 25 ммоль до 50 ммоль увеличивает выход ундецина 1, однако увеличение концентрации на более поздней стадии приводит к изомеризации ундецина 1 в унадиен-1,2.

Кроме того, по мере увеличения концентрации DB18K6 увеличивается выход ундецина-1. Это указывает на то, что действительно процесс дегидрогалогенирования происходит в органической фазе, и переход щелочи в органическую фазу является ключевым фактором в этом процессе.

В предлагаемом способе проведение реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенундекана в условиях межфазного катализа с присутствием металлокомплексных катализаторов, образованных краун-эфирами с катионами щелочных металлов, отличается от известного в литературе традиционного метода рядом преимуществ.

В реакции используются дешевые и безвредные растворители. Реакцию проводят при низкой температуре (100-130°C). В качестве основания используется KOH, а наиболеестабильными катализаторами являются краун-эфиры (DB18K6). Катализатор можно регенерировать. В результате всего этого выход продукта высокий (96-98%).

Ключевые слова: краун-эфир, межфазный катализ, 1,2-дигалогенундекан, ундецин-1.

SYNTHESIS OF UNDESINA-1 IN CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

Guseynova Tahira Miryakhya¹, Akhmedov Amin Jabir²

^{1,2} Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azerbaijan, Baku

¹ tm.huseynova@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9744-3822>

ABSTRACT

The dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane was studied in the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with cations of alkali metals under the conditions of interphase catalysis, and a new, efficient and simple method for the synthesis of undecine-1 was presented. The use of crown ethers in this method enables the process to be carried out at a very low temperature and under mild conditions. This, in turn, prevents the purchase of various waste and toxic products.

In our study, the regularities of the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane were studied in order to determine the optimal conditions of the process, to investigate the cause of the by-product formation and to increase the yield of the product. The effect of various complexing agents, alkalis, solvents, as well as the concentration of DB18K6 and KOH on the yield of the product was studied.

It was determined that increasing the concentration of KOH from 25 mmol to 50 mmol increases the yield of undecine 1, but increasing the concentration at a later stage leads to the isomerization of undecine 1 to unadiene-1,2.

Also, as the concentration of DB18K6 increases, the output of undecin-1 increases. This indicates that indeed the dehydrohalogenation process takes place in the organic phase, and the transfer of alkali to the organic phase is a key factor in this process.

In the proposed method, conducting the dehydrohalogenation reaction of 1,2-dihalogenundecane under the conditions of interphase catalysis with the presence of metal complex catalysts formed by crown ethers with cations of alkali metals differs from the traditional method known in the literature by several advantages.

Cheap, harmless solvents are used in the reaction. The reaction is carried out at low temperature (100-130°C). KOH is used as the base, and crown ethers (DB18K6) are the most stable catalysts. It is possible to regenerate the catalyst. As a result of all this, the yield of the product is high (96-98%).

Keywords: crown ether, interphase catalysis, 1,2-dihalogenundecane, undecine-1.

INNOVATIVE PRODUCTION PROCESS OF STYRENE

M.T. Mamedova¹, S.I. Abasov², D.B. Tagiyev³, A.A. Iskenderova⁴, Y.S. Isayeva⁵, A.A. Imanova⁶

^{1,2,3,4,5,6} Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan

¹ memmedova-melahet@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1714-8111

ABSTRACT

Composite catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene were synthesized based on zirconium, magnesium and aluminum oxide. Under the reaction conditions of WHSV=0.5h⁻¹, EB : air = 1:6 or EB : CO₂ = 1:5, 480°C, in the presence of O₂, the conversion of EB and selectivity of St on 1%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5% P₂O₅ catalyst reaches 62 and 90%, and in the presence of CO₂, these indicators reach 54 and 94%, respectively. The inclusion of copper in the synthesized catalysts increases their activity and selectivity. The conversion of EB in the presence of CO₂ over 1%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1% CuO under reaction conditions of WHSV =1h⁻¹, GHSV =500h⁻¹, 500°C is 62% and St selectivity is 96%. The inclusion of copper in the composition of the synthesized catalysts allows the conjugation of the dehydrogenation of EB to St with the steam conversion of carbon monoxide. The conjugation of these reactions increases the conversion of EB to St. In this case, under the reaction conditions of 500°C, WHSV=0.5h⁻¹, GSHV = 500h⁻¹, the conversion of EB is 65%, the St selectivity is 92 % on 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO catalyst. It was determined that the conjugation of the dehydrogenation of EB to St with the steam conversion of carbon monoxide allows to create a simultaneous and environmentally harmless process of obtaining styrene and hydrogen.

Keywords: ethylbenzene, oxidative dehydrogenation, styrene, steam conversion, carbon dioxide, carbon monoxide, conjugated reactions, environmentally friendly production.

Introduction

Catalytic transformations of hydrocarbons are usually accompanied by side reactions leading to the formation of undesirable products. The elimination of such shortcomings associated with catalytic processes is an urgent problem in chemistry. Innovative solutions to such problems can be the involvement of the resulting undesirable by-products of industrial processes in conjugated reactions of their disposal, without affecting the main process.

At the moment, there are some industrial processes that have such shortcomings and they need to be renewed. One of the largest industrial processes in need of renewal is the production of styrene. Styrene is an important monomer for the synthesis of polymeric materials based on it, the production of which is steadily increasing. The main industrial process for the production of St is direct, energy-intensive dehydrogenation of EB. Since this process is a high-temperature, equilibrium-limited process, in order to lower the partial pressure of EB as much as possible, it is diluted with steam heated to 700-800°C [1-4]. Steam dilution of EB has several advantages. Steam itself does not participate in the dehydrogenation reaction and acts as a diluent, shifting the equilibrium towards the conversion of ethylbenzene, providing part of the heat needed for

dehydrogenation, which is an endothermic reaction, reducing carbon deposits through the steam reforming reaction - preventing deactivation due to coke formation, by controlling the valence state of iron, i.e. limiting it to Fe_3O_4 under reaction conditions, it protects the catalyst from reduction to the metallic state - from overreduction and, therefore, from deactivation. However, the process of dehydrogenation of ethylbenzene with the presence of water vapor has important shortcomings. Thus, the dehydrogenation of EB to styrene is limited by equilibrium and is a highly endothermic reaction ($\Delta H_{0298K} = 28.1 \text{ kcal/mol}$ or $\Delta H_{0873K} = 125 \text{ kC/mol}$) [5-8]. Due to the endothermic nature of the reaction and the use of excess superheated water vapor, the industrial process consumes a lot of energy. Reducing the cost of production of St is possible by transferring the process from direct dehydrogenation of EB to oxidative one using CO_2 as an oxidizing agent [9-11]. In this case, the formation of St will be accompanied by an equivalent consumption of "specially prepared" CO_2 and the formation of an appropriate amount of carbon monoxide requiring utilization [12-14]. The noted drawbacks can be eliminated by involving the byproducts in conjugated reactions in a single reaction space. In the case of the oxidative conversion of EB to St with the participation of CO_2 , such a cojugated reaction can be the additional oxidation of carbon monoxide to dioxide by steam reforming. Carrying out such reactions is possible with the participation of composite catalytic systems, the components of which can be known catalysts of the main reaction and known catalysts of conjugated reaction.

The development of such processes with the participation of composite catalytic systems is very promising, but practically insufficiently studied and requires systematic research. Establishing the foundations for the use of the noted conjugated reactions for the implementation of such large-scale productions as the production of St is important not only for simplifying and intensifying these processes or eliminating their negative impact on the environment, but also for eliminating similar shortcomings in other industries.

The purpose of this work is to study the conjugation of dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with steam conversion of carbon monoxide.

The experimental part

To study the conjugation of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with steam conversion of carbon monoxide, catalysts based on zirconium, magnesium, aluminum and copper oxide were synthesized.

$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by impregnation of the corresponding metal salt solution in water into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dried at $120\text{-}150^\circ\text{C}$, calcined at 550°C and subsequent thermal calcining. $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by two methods: sequential and co-impregnation methods.

A part of prepared $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples was treated with orthophosphoric acid. For this purpose, after keeping them in orthophosphate acid solution for 24 hours, the water phase was evaporated, the obtained extrudates were dried at $80\text{-}120$ and 300°C for 3 hours and calcined at $500\text{-}600^\circ\text{C}$. The amount of phosphorus in the samples is 5% (based on P_2O_5).

Taking some of the synthesized $1.0\%\text{ZrO}_2,2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample, the $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{CuO}$ catalysts were prepared on its basis. The $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample is impregnated with copper 2-nitrate solution of a certain concentration and is treated with ammonium carbonate, dried, washed, filtered through filter paper and kept in orthophosphoric acid for 24 hours. It is then evaporated. The obtained mass is dried at $80\text{-}120$ and 300°C for three hours and calcined at $500\text{-}600^\circ\text{C}$. In the finished sample, the amount of copper (according to

CuO) is 1 wt.%, and that of phosphorus is 5 wt.% (according to P₂O₅).

The experiments were performed in a flow-type catalytic unit equipped with a quartz reactor with a stationary catalyst bed.

The reaction products were analyzed by gas chromatography.

Conversion, yield and selectivity were calculated based on the initial amount of the components in the reactant and remaining in the catalystsate.

Results and their discussion

Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to St on MgO/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ and ZrO₂,MgO/Al₂O₃ catalysts.

For comparison, the activity of the synthesized catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in the presence of atmospheric oxygen was first studied. The results of these studies are given below.

The primary aluminum oxide used in the preparation of catalysts is γ -Al₂O₃ with a specific surface area of 200 m²/g. Experiments show that this oxide is not very active in the oxidative dehydrogenation of EB. The activity of the catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene increases due to the effect of Mg, Zr (basic) oxides.

Impregnation of up to 2% MgO on alumina practically does not affect its activity, increasing the amount of MgO from 2% to 4% leads to EB conversion of 61.2 and selectivity to styrene to 90%. A further increase in the amount of MgO leads to a decrease in both activity and selectivity.

In case of impregnation of ZrO₂ on aluminum oxide, with the increase of ZrO₂ content from 0.4% to 2.0%, the activity of the samples increases up to 63.5% (ZrO₂ content is 1.3%) and then decreases. The selectivity of the conversion of ethylbenzene to styrene also increases monotonically from 86.3% to 91.5% with increasing ZrO₂ content from 0.4% to 1.3% and then decreases.

It is of interest to study the activity of the catalysts synthesized by joint impregnation of MgO and ZrO₂ on γ -Al₂O₃ in the oxidative dehydrogenation of EB to St. The results of the oxidative dehydrogenation of EB to styrene in the presence of oxygen on MgO/Al₂O₃ catalysts modified with 0.4% ZrO₂ show that the introduction of ZrO₂ into the catalyst under conditions standard for aluminomagnesium catalysts (500°C, table 1) changes their catalytic properties. This change is not unequivocal.

Table 1. Conversion of EB to styrene over ZrO₂,MgO/Al₂O₃ catalysts WSHV=0.5 h⁻¹; T = 500°C; EB:air = 1:6 (mol/mol)

MgO, %	ZrO ₂ , %	Conversion, %	St yield, mol%	ZrO ₂ , %	MgO, %	Conversion, %	St yield, mol%
4.0	0.0	61.2	50.4	1.3	0.0	63.5	58.1
2.0	0.4	63.0	52.1	0.4	2.0	55.7	50.1
4.0	0.4	60.5	49.3	0.7	2.0	60.2	54.8
6.0	0.4	59.5	48.5	1.0	2.0	63.5	58.4
8.0	0.4	57.4	42.3	1.3	2.0	60.2	51.2
10	0.4	40.4	32.9	2.0	2.0	53.6	44.5

Comparing the catalytic properties of ZrO₂, MgO/Al₂O₃ catalysts with MgO/Al₂O₃, it can be seen that the activity of ZrO₂, MgO/Al₂O₃ samples depends only on the amount of MgO. When

the amount of MgO in Al₂O₃ is increased to 2.0%, the introduction of ZrO₂ allows both the increase of the activity of the sample and the increase of the yield of St. A further increase in the amount of MgO decreases the activity of the catalyst. If we compare the conversion of EB and theyield of St at 500°C, we can see that a small change in the activity of the sample (57.5% instead of 63.0%) has little effect on the selectivity of St formation (84 % and 82.6%).

Incorporation of 0.4 % ZrO₂ into MgO/Al₂O₃ samples with large amounts of MgO led to a sharper decrease in activity than into samples with small amounts of MgO. To clarify this fact, the effect of MgO inclusion in the ZrO₂/Al₂O₃ sample on the activity of this sample in the oxidation of EB to St was investigated (table 1).

It can be seen from table 1 that the inclusion of MgO in ZrO₂/Al₂O₃ samples does not have an unambiguous effect on the oxidative dehydrogenation of EB to St. In contrast to the ZrO₂/Al₂O₃ samples, whose activities increase as the content of ZrO₂ increases up to 1.3%, the addition of 2.0% MgO leads to an increase in the activity of the ZrO₂/Al₂O₃ samples with only up to 1.0% ZrO₂. In samples with ZrO₂ content above 1%, addition of 2.0% MgO results in decreased activity.

Modification of ZrO₂/Al₂O₃ samples with MgO, as well as of MgO/Al₂O₃ samples with ZrO₂, allows lowering the reaction temperature to 475-480°C. At this time, the target product selectivity increases to 94% (1.0% ZrO₂, 2.0% MgO /Al₂O₃).

Thus, the study of the effect of the sequence of inclusion of activating ZrO₂ and MgO components shows that the sequence of inclusion of these components does not significantly affect the catalytic properties of ZrO₂, MgO/Al₂O₃ samples in the conversion of EB to St. The activity of these samples is probably limited by the total amount of activating components and the ratio of their amounts to each other.

A characteristic feature of the formation of St is the development of the activity of the catalyst during the course of the reaction, which ends in about 1 hour. Another feature of the primary catalyst is that it is not stable in the studied reaction. As can be seen from fig. 1a, the catalyst reaches the maximum yield of St and loses its activity after operating at this yield for some time (~1 h).

The effect of orthophosphoric acid modification on the activity of 1.0% ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ catalyst was studied and the results are shown in figure 1 b. It was found that themaximum activity of the sample in the conversion of EB (63.5%) and the maximum yield of St (58.4%) (at 500°C) did not change even after treatment with orthophosphoric acid. It can be seen from the figure that the modifition with orthophosphoric acid does not eliminate the effect of the development of the activity of the sample, but only slightly accelerates this process (the initial yield of styrene is 52% instead of 44% at 15 minutes). The possible importance of the modification with orthophosphoric acid is the increase in the stability of the catalyst. The results depicted in figure 1 b show that the activity of the orthophosphoric acid-modified sample does notdecrease even after 5 h of working over the development period, and the yield of St is distinguished by its high selectivity achieved after the visible development of the catalyst activity (2 h) (Fig.1b).

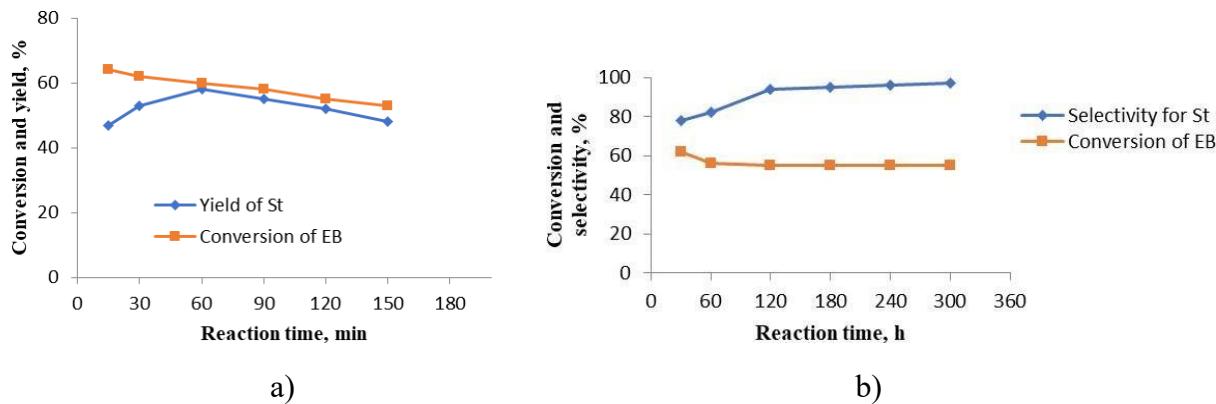


Figure 1. Dependence of the activity of 1.0% ZrO_2 ,2.0% MgO / Al_2O_3 (a) and 1.0% ZrO_2 ,2.0% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{P}_2\text{O}_5$ (b) catalysts in the oxidative dehydrogenation of EB to St from reaction time. WHSV = 0.5 h⁻¹, 480°C, EB : air = 1 : 6 (mole ratio).

Oxidative dehydrogenation of EB to St in the presence of CO₂ over 1% ZrO_2 ,2.0% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

The results of the study of the conversion of EB to styrene on zirconium-magnesium-aluminum oxide catalysts in the presence of CO₂ showed that the conversion of EB to St on these catalysts significantly depends on the ratio of CO₂ :EB (mol/mol). By increasing this ratio to 4-5 on 1.0% MgO , 2.0% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, the conversion of EB increases to 53-54%, and the selectivity St reaches 94%. On the 1.0% ZrO_2 , 2.0% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{P}_2\text{O}_5$ catalyst within the ratio of EB : CO₂ = 1 : 5 (mol/mol), the conversion of EB increases 2.5 times compared to conventional dehydrogenation, and the yield of St reaches 46%. A further increase in the EB : CO₂ ratio from 5 to 10 does not significantly affect the conversion of EB and the yield of St. Modification with orthophosphoric acid does not significantly affect the conversion and selectivity (conversion decreases by 3-4%, and selectivity decreases by 2%) (figure 2), and also increases the stability of the catalyst, as in the case of conversion in the presence of oxygen.

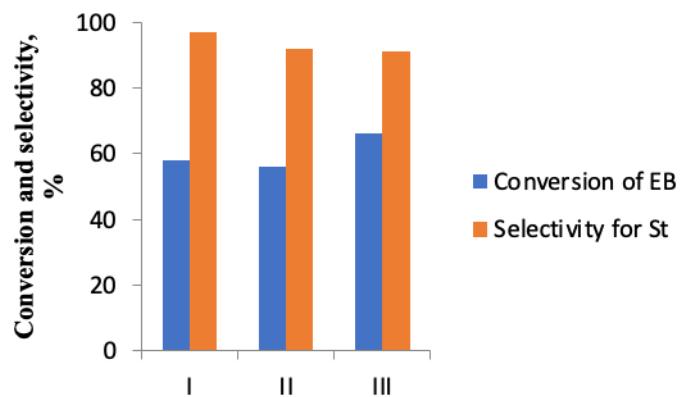


Figure 2. Conversion of EB to styrene in the presence of CO₂ over zirconium-magnesium-alumina catalysts. T=500°C; WHSV=1h⁻¹, GHSV=500h⁻¹; CO₂:EB=4:1 mol /mol. τ = 2 h.

I- 1.0% ZrO_2 ,2.0% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; II-1.0% ZrO_2 ,2.0% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 5.0\%\text{P}_2\text{O}_5$;

III-1.0% MgO ,2.0% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + 5.0\%\text{P}_2\text{O}_5 + 1\%\text{CuO}$

Promotion of 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ catalyst treated with orthophosphoric acid with copper oxide leads to a further increase in the conversion of EB, already at the ratio of CO₂ : EB = 4 (mol/mol), the activity of the catalyst in the conversion of EB reaches 64%, but at this time the selectivity for St decreases slightly to 91% (figure 2).

Thus, under the influence of CO₂ on all three catalysts, the dehydrogenation of EB and the yield of St are increased compared to conventional dehydrogenation.

Catalytic activity of ZrO₂, MgO/Al₂O₃ catalysts in steam conversion of carbon monoxide.

To conjugate the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with steam conversion of carbon monoxide, the catalyst must have the ability to carry out steam conversion. Therefore, in the following experiments, the steam conversion of carbon monoxide on the synthesized catalysts was studied. The study of the conversion of CO on the 1.0%ZrO₂,2.0% MgO/Al₂O₃ catalyst shows that this compound does not undergo conversion. However, upon contact with CO, the catalyst turns black. Such a change in the color of the catalyst (turning from white to black) indicates that it is coking. The deposition of coke on the catalyst indicates that the Bouduar reaction is taking place on it:



This reaction takes place in the active centers of the studied catalyst, and the coke formed surrounds such centers and deactivates the sample, preventing the further course of the reaction. Carrying out a similar process with a mixture of CO:H₂O, when the ratio of the components of the mixture is changed from 1 to 2.5, shows that at 400 to 500°C steam conversion of carbon monoxide i.e. reaction (2) not gone:



However, in addition, under these conditions, coking of the catalyst is observed, which can be explained by the departure of the Bouduar reaction. However, raising the temperature to 600°C allows reaction (2) to proceed over the 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ catalyst. The conversion of CO reaches 20% with the selective formation of H₂.

Modification of 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ catalyst with orthophosphoric acid and copper significantly affects its activity. Thus, the comparison of the conversion of CO:H₂O mixture on 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ and 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO catalysts shows that the results differ. If the conversion of CO over 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO catalyst at 500°C does not differ from the conversion over 1.0%ZrO₂,2.0%MgO /Al₂O₃, the introduction of H₂O molecules into the reaction at 500°C, activates reaction (2) on 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ +5%P₂O₅+1% CuO (table 2).

Table 2. Effect of water vapor on carbon monoxide conversion on 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ + 5%P₂O₅+1%CuO catalyst. T = 500°C; GHSV = 500h⁻¹

H ₂ O:CO, mol	Conversion of CO, %	τ*,min	Yield of H ₂ , mol	(CO ₂ +H ₂) selectivity, %
0	trace	-	-	-
0.25	11	15	0.029	26
0.5	18	40	0.07	38
1.0	37	55	0.17	48
2.0	43	20	0.4	93
2.5	43	120	0.41	96

* stable working time of the catalyst

Depending on the composition of the $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ mixture, the conversion of CO can be raised above 40%, and as the ratio of $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$ increases, the stability of the catalyst also increases (table 2).

The study of the conversion of the $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ mixture by additionally replacing carbon monoxide with synthesis gas ($\text{CO:H}_2 = 1:2$) shows that hydrogen, a direct conversion product of carbon monoxide, does not affect the process, that is, it does not slow down the reaction (Fig. 3).

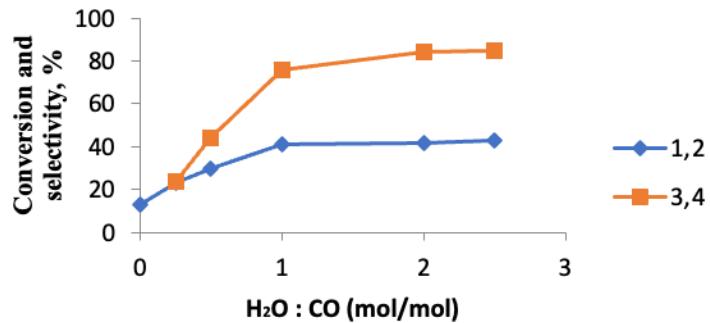


Figure 3. The effect of hydrogen on the conversion of carbon monoxide with water vapor. $T = 500^\circ\text{C}$; $\text{GHSV} = 500\text{h}^{-1}$. 1,2- CO conversion, 3,4 selectivity. 1 and 3- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; 2 and 4-($\text{CO} + \text{H}_2$) + H_2O).

Conjugation of conversion of EB to St with steam conversion of carbon monoxide on $\text{ZrO}_2,\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

The results of the study of the conjugation of conversion of EB to St with the steam conversion of carbon monoxide on $1.0\%\text{ZrO}_2,2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts showed that carbon monoxide itself does not affect the conversion of EB. However, it should be noted that coking deactivates the catalyst due to the Boudouar reaction. Conjugating the conversion of EB with the steam conversion of carbon monoxide increases the conversion of EB and the yield of St. Analysis of starting materials and reaction products shows that the conversion of carbon monoxide is very small, up to 8%. This, in turn, shows that the studied reactions are somewhat dependent on each other. The increase in EB conversion and selectivity to St in the presence of $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ mixture is undoubtedly due to the shift of the reaction towards the production of products, which leads to the idea of effective removal of the formed hydrogen from the reaction zone. Taking into account the low oxidizing capacity of CO, it can be assumed that either CO_2 , a product of steam conversion of carbon monoxide, or its intense hydridation to methane is the basis of the interaction (combination) of reactions. However, it was shown above that hydrogen does not affect the conversion of carbon monoxide with water vapor. Therefore, the effect of the matching process on the conversion of EB to St is negligible. Treatment of $1.0\%\text{ZrO}_2,2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with orthophosphoric acid and promotion with CuO leads to increase of EB conversion and selectivity to St in the presence of $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ mixture. As can be seen from figure 5, as the conversion of carbon monoxide increases in this catalyst, the conversion of EB and the selectivity to St also increase. At the same time, it should be noted that treatment of the $1.0\%\text{ZrO}_2,2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with orthophosphoric acid reduces the development time of the catalyst activity. If we take into account that the development of activity of catalysts of the dehydrogelation process is explained by the formation of CP on the surface of

the catalysts, then the effect of phosphoric acid can be limited only by accelerating the accumulation of CP, the formation of which occurs with the participation of acid centers. Therefore, the increase of the activity of the catalyst in the target reaction is not only due to the accumulation of disproportionation products of carbon monoxide, which is facilitated (activated) due to the modification of the catalyst with CP, but most probably due to the activation of the conversion of carbon monoxide with water vapor of CuO. Common to both cases is the accumulation of CO₂. Thus, CO₂, the product of the conversion reaction of carbon monoxide with water vapor, is a possible source of the observed change in the conversion of EB to St.

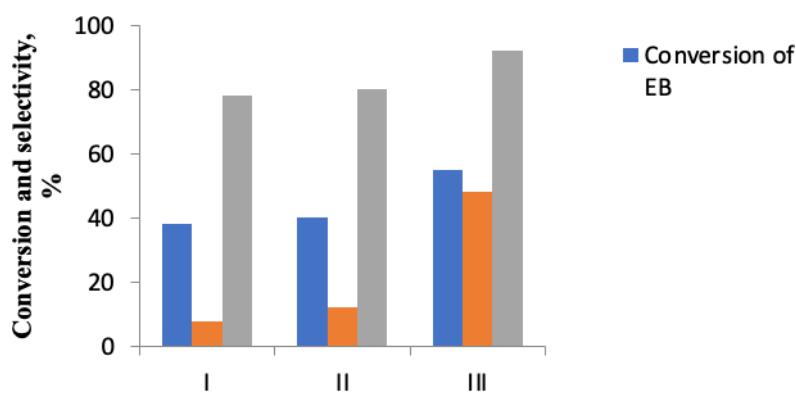
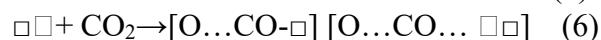


Figure 4. Conversion of EB to styrene in the presence of H₂O : CO. T=500⁰C; WHSV_{EB}=0.5 h⁻¹, GHSV_{H₂O:CO} = 500 h⁻¹, H₂O:CO = 2.5.
 I – 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃;
 II – 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5% P₂O₅;
 III – 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ + 1%CuO.

These results show that the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in the presence of CO₂ can be conjugated with steam reforming of the resulting carbon monoxide. Thus, the CO generated during the process can be converted into the oxidizing agent -CO₂ in the process itself and thus environmentally friendly St can be obtained.

Oxidative conversion of ethylbenzene is naturally accompanied by the formation and accumulation of oxidative condensation products (OCP), resulting in the development of low activity catalyst activity. It is believed that in the initial unstable stage of the process, St is formed in Lewis acid centers, then OCP is formed in the presence of these centers and oxygen. OCP is responsible for the oxidative dehydrogenation of EB. Accumulation of OCP until a monolayer is formed is the beginning of steady-state operation of the catalyst. A possible reason for the catalytic activity of OCP may be the geometric compatibility between EB and the centers located on the surface of OCP. As a result, there is a high concentration of carbon-oxygen centers responsible for the formation of St on the surface. Furthermore, the oxygen contained in the surface oxygenated groups is believed to be active enough to participate in the oxidative dehydrogenation of EB to St. Such a scheme does not involve EB forming any intermediate with oxygen. Therefore, the condensation products (CP) formed before the formation of OCP in oxidative conversion are the same as the CP formed during the direct dehydrogenation of EB. From this point of view, it can be assumed that similar forms of OCP are formed from the interaction of CO₂ with the previously formed CP as a result of the usual dehydrogenation of EB.

Thus, the following scheme of the formation of active centers in CP with the participation of O₂ and CO₂ in the conversion of EB to St can be proposed:



where $\square\square\square$ are carbon defects in CP; $[O...CO-\square] [O...CO... \square\square]$ shows the interaction of CO₂ with carbon centers (defects) in CP and its dissociation into oxygen atom and CO.

Thus, the results of the studies showed that an innovative process for the production of styrene can be implemented, which is environmentally friendly and allows significant savings in capital investments through the use of atmospheric oxygen, carbon dioxide and conjugating the dehydrogenation of ethylbenzene into styrene with steam conversion of carbon monoxide.

References

1. Hanqing, G.E., Wenchao, Y.I.N., Guoqing, Y.A.N.G.: Review on vanadium oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂. Chemical industry and engineering progress. 102, 1868–1882 (2021). doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1975
2. Jiang, N., Burri , A., Park, S.E. : Ethylbenzene to styrene over ZrO₂-based mixed metal oxide catalysts with CO₂ as soft oxidant. Chinese Journal of Catalysis. 37, 3–15 (2016). doi: 10.1016/S1872-2067(15)60901-9
3. Kai, R.J., Jin, S., Yong, H.: Catalytic behavior of manganese oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene wih carbon dioxide. Journal of CO₂ Utilization. 22, 63–70 (2017). doi: 10.1016/j.jcou.2017.09.011
4. Christian, N., Valeriya, Z., Ignacio, V. Application of staged O₂ feeding in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Al₂O₃ and P₂O₅/SiO₂ catalysts. Applied Catalysis A: General. 476, 204–214 (2014). doi: 10.1016/j.apcata.2014.03.002
5. Liu, W., Wang, C., Su, D.: Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on nanocarbon: Kinetics and reaction mechanism. Journal of Catalysis. 368, 1-7 (2018). doi: 10.1016/j.jcat.2018.09.023
6. Tehua, W., Siying, C., Tongtong, W.: The physicochemical properties and catalytic performance of carbon-covered alumina for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂. Applied Surface Science. 427, 1011 – 1018 (2018). 10.1016/j.apsusc.2017.08.139
7. Itika, K., Gurram, V.R.B., Jayesh, T.B.: Development of stable MoO₃/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to stryrene using CO₂ as soft oxidant. Journal of CO₂ Utilization. 18, 309 – 317 (2017). doi:10.1016/j.jcou.2017.02.010
8. Venkata, R.M. , Velpula,V., Thirupathaiah, K. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over γ -Al₂O₃ supported ceria-lanthanum oxide catalysts. Arabian Journal of Chemistry. 13, 772-782 (2020). doi:10.1016/j.arabjc.2017.07.014
9. Venkata, R.M., Peddinti, N., Challa, P.: La₂O₃ promotional effect to Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ as soft oxidant. Journal of Saudi Chemical Society. 23, 678-690 (2019). doi:10.1016/j.jscs.2018.10.001
10. Tagiev, D.B., Gasimov, G.O., Rustamov, M.İ.: Carbon deposits on the surface of CaO/SiO₂ as active catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. Catalysis Today. 102, 197 – 202 (2005). doi: 10.1016/j.cattod.2005.02.001

-
11. Borges, M. C., Barbosa, F.F., Morales, M. A.: Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over the CoFe₂O₄–MCM-41 catalyst: preferential adsorption on the O²⁻Fe³⁺O²⁻ sites located at octahedral positions. *Catalysis Sciences Technology.* 9, 2469–2484 (2019). doi:10.1039/C9CY00618D
 12. Zhang, N., Zhang Y., Li, X.: Ketone-group containing condensed organic molecules supported on SBA-15 for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Molecular Catalysis.* 517, 112-118 (2022). doi.:10.1016/j.mcat.2021.112018
 13. Zhiying, L., Yulin, L., Xiaohui, S.: Superior performance of K/Co₂AlO₄ catalysts for the oxidativedehydrogenation of ethylbenzene to styrene with N₂O as an oxidant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 112, 67-75 (2022). doi:10.1016/j.jiec.2022.04.036
 14. Mariana, G. C., Alain, F.K., Michel, M.R.: Inhaled anesthetics: environmental role, occupational risk, and clinical use. *Journal of Clinical Medicine.* 10, 2-22 (2021). doi: 10.3390/jcm10061306

STIROLUN İNNOVATİV İSTEHSAL PROSESİ

M.T. Məmmədova¹, S.İ.Abasov², D.B. Tağıyev³, A.A. İsgəndərova⁴, Y.S. İsayeva⁵, A.A.İmanova⁶

^{1,2,3,4,5,6} Akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu., Bakı, Azərbaycan

¹ memmedova-melahet@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1714-8111>

Xülasə. Etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün sirkonium, maqnezium və alüminium oksidləri əsasında kompozisiya tərkibli katalizatorlar sintez edilmişdir. WHSV=0.5h⁻¹, EB : hava = 1:6 və ya EB : CO₂ = 1:5 (mol/mol), 480⁰C reaksiya şəraitində, 1%ZrO₂,2 %MgO/Al₂O₃ +5% P₂O₅ katalizatoru üzərində O₂-nin iştirakı ilə EB-nin çevrilməsi və St görə seçicilik, müvafiq olaraq, 62 və 90%-ə, CO₂-nin iştirakı ilə isə bu göstəricilər 54 və 94%-ə çatır. Sintez edilən katalizatorlara misin daxil edilməsi onların aktivliyini və seçiciliyini artırır. WHSV =1h⁻¹, GHSV =500h⁻¹, 500⁰C reaksiya şəraitində 1%ZrO₂,2.%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO üzərində CO₂ -nin iştirakı ilə EB-nin çevrilməsi 62% və St görə seçicilik 96% təşkil edir. Sintez edilmiş katalizatorların tərkibinə misin daxil edilməsi dəm qazının buxar konversiyası ilə EB-nin St-a dehidrogenləşməsinin qoşulmasına imkan verir. Bu reaksiyaların qoşulması EB-nin St-a çevrilməsini artırır. Bu halda 500⁰C, WHSV=0,5h⁻¹, GHSV=500h⁻¹ reaksiya şəraitində 1%ZrO₂,2.%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO üzərində EB-nin çevrilməsi 65%, St görə seçicilik 92% təşkil edir. Müəyyən edilmişdir ki, EB-nin St-ə dehidrogenləşməsinin dəm qazının buxar konversiyası ilə qoşulması stirol və hidrogenin eyni vaxtda və ekoloji cəhətdən zərərsiz alınması prosesini yaratmağa imkan verir.

Açar sözlər: etilbenzol, oksidləşdirici dehidrogenləşmə, stirol, buxar konversiyası, karbon dioksid, karbon monooksid, qoşulmuş reaksiyalar, ekoloji təmiz istehsal

ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА

М.Т. Мамедова¹, С.И. Абасов², Д.Б. Тагиев³, А.А. Искандерова⁴, Ю.С. Исаева⁵,
Иманова А.А.⁶

^{1,2,3,4,5,6} Институт Нефтехимических Процессов им. Академика Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан
¹ memmedova-melaket@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1714-8111>

РЕЗЮМЕ

Синтезированы композиционные катализаторы окислительного дегидрирования этилбензола (ЭБ) в стирол (Ст) на основе оксидов циркония, магния и алюминия. На катализаторе 1%ZrO₂, 2%MgO/Al₂O₃+5% P₂O₅ в условиях реакции WHSV=0,5ч⁻¹, ЭБ:воздух = 1:6 или ЭБ:CO₂ = 1:5 (моль/моль), 480⁰C, в присутствии O₂ конверсия ЭБ и селективность по Ст достигает 62 и 90 %, а в присутствии CO₂ эти показатели достигают 54 и 94 %, соответственно. Включение меди в синтезированные катализаторы повышает их активность и селективность. Конверсия ЭБ в присутствии CO₂ на 1%ZrO₂, 2%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO в условиях реакции WHSV=1ч⁻¹, GHSV=500ч⁻¹, 500⁰C составляет 62%, а селективность по Ст-96%. Включение меди в состав синтезированных катализаторов позволяет сопрягать процесс дегидрирования ЭБ в Ст с паровой конверсией монооксида углерода. Сопряжение этих реакций увеличивает конверсию ЭБ в Ст. При этом на катализаторе 1,0%ZrO₂, 2%MgO/Al₂O₃+ 5%P₂O₅+1%CuO в условиях реакции 500⁰C, WHSV=0,5ч⁻¹, GSHV=500ч⁻¹ конверсия ЭБ составляет 65%, селективность по Ст - 92 %. Установлено, что сопряжение дегидрирования ЭБ в Ст с паровой конверсией монооксида углерода позволяет создать экологически безвредный процесс получения стирола и водорода.

Ключевые слова: этилбензол, окислительное дегидрирование, стирол, паровая конверсия, диоксид углерода, монооксид углерода, сопряженные реакции, экологически чистое производство.

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW HETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON PYRIMIDINE DERIVATIVES

A.M. Maharramov¹, E.Z. Huseyinov², F.M. Abdullayeva³, A.S. Safarova⁴

^{1,2,4} Baku State University, Baku, Azerbaijan

³ Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.G.Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

³ chemist_bsu_85@mail.ru, http://orcid.org/0009-0004-1899-9649

ABSTRACT

The presented work reflects the synthesis and transformation processes of some thio-substituted compounds on the basis of the thiopyrimidin substances, the study of their antioxidant properties in model reactions and the results of the established relationship between the structure of the synthesized compounds their antioxidant properties. Some transformations of thiouracil compounds obtained from the cyclization of cyanoacetic acid and acetoacetic acid ethyl esters containing methylene active groups and thiourea were also reflected in the presented work.

Keywords: pyrimidine derivatives, antioxidant properties, model reactions, sulfur-substituted compounds.

Introduction

As is well known, pyrimidines are six-membered heterocyclic compounds found in most natural compounds. For example, vitamin B₁ or thymine has a pyrimidine ring. Synthetic derivative-barbituric acid, sleep inducers-beronol, luminol, which are compounds of this type. Nowadays uracil and its various derivatives find broad applications among pyrimidine derivatives. It should be noted that uracil is widely used directly in the biosynthesis of nucleic acids [1-3].

Pyrimidine derivatives, cytosine, thymine and uracil are the important structural motif of nucleic acids that play an important role in the functioning of the living organism [4]. In addition pharmacophore groups containing uracil scaffold, is used against the formation of oncological tumors, the synthesis of new constituent compounds based on them is currently of urgent importance, such as 5-bromouracil and 5-fluorouracil, etc. 5-bromouracil has strong chemical mutagenic properties, so it is used to change hereditary traits by replacing one or another nitrogen base in the matrix of nucleic acid at mutation points. 5-bromouracil has found a wide field of application both as a radiosensitizer and in the treatment of oncological tumors. Among the other derivatives of uracil, 5-oxomethyl-4-methyluracil (pentoxide) and 4-methyluracil (metasyl) are powerful cold remedies. Pentoxy, metasyl, urosyl, cytosine play an essential role in the formation of the protein part of the blood. 2,6-dioxopyrimidine-4-carboxylic acid is a primary product in the synthesis of nucleic acids [3]. 5-fluorouracil is used as a drug in oncological diseases. [5, 6]. It should be noted that, recently, literature data on the immunotropic, antiradical, and membrane stabilization properties of uracil derivatives have also been found.

Thiouracil derivatives are drugs widely used in the treatment of a number of neurological diseases as Alzheimer's, Parkinson's, Huntington's, migraine, depression and memory impairment.

It is known from the literature that thiouracil derivatives act as an inhibitor of the transcriptase of the human immunodeficiency virus in calming the nervous system.

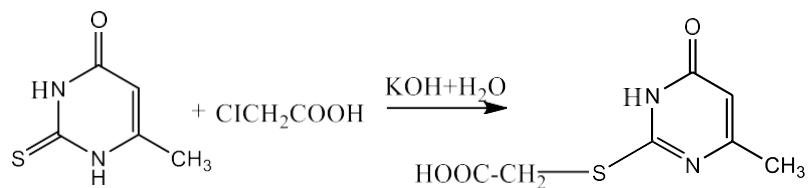
On the basis of before mentioned information, the presented study reviewed the synthesis and research of some conversion processes and synthesized new derivatives of thiouracil compounds obtained from the cyclization of cyanoacetic acid and acetoacetic acid ethyl esters containing methylene active groups and thiourea.

Results and discussion

Synthesis of pyrimidinthio derivatives and some sulfur-substituted compounds based on them

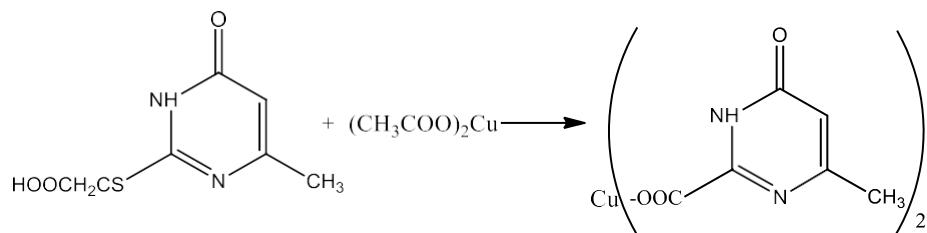
6-Methylthiouracil, which is used as a starting material in research work, was synthesized by multistep reaction from the method known in the literature. In the first step, condensation of thiourea with ester of α -keto acid occurs in the potassium hydroxide solution in ethanol in a water bath for 30 minutes. After removing ethyl alcohol from the product, the residue is dissolved in water and neutralized with 10% chloride or acetic acid [6-12,24,25].

The corresponding carboxylate derivative 2-((4-methyl-6-oxo-1,6 -dihydropyrimidin-2-yl)thio)acetate is obtained from the reaction of 6-methylthiouracil with chloroacetic acid in the presence with KOH solution, at room temperature for 20 hours. The reaction scheme of the process is shown below:



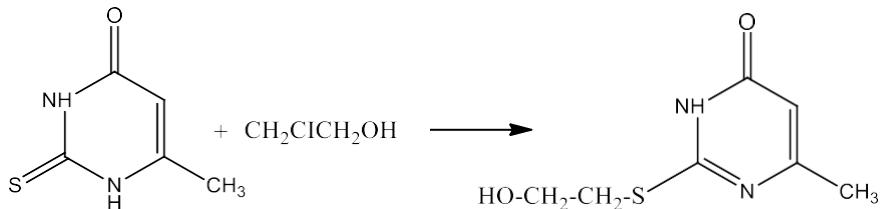
Scheme 1. Synthesis of 2-((4-methyl-6-oxo-1,6 -dihydropyrimidin-2-yl)thio)acetate

A new compound copper salt-Cu-2-((4-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-2-yl)thio)acetate was synthesized from the reaction of carboxylate derivative 2-((4-methyl-6-oxo- 1,6-dihydropyrimidin-2-yl)thio)acetate and copper-2-acetate.



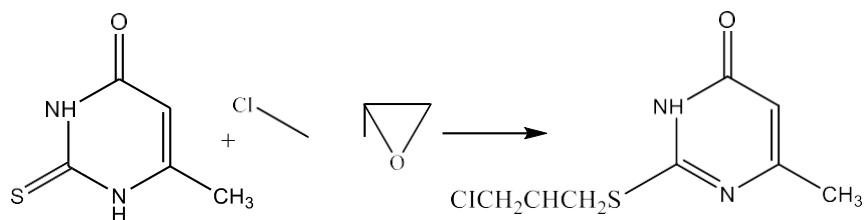
Scheme 2. Synthesis of Cu-2-((4-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-2-yl)thio)acetate

2-((2-hydroxyethyl)thio)-6-methylpyrimidin-4(3H)-one is obtained from the reaction of 6-methylthiouracil with ethylene chlorohydrin in the presence of KOH solution in water according to the following scheme. Usually, this reaction is carried out in a boiling water bath for 6-8 hours.



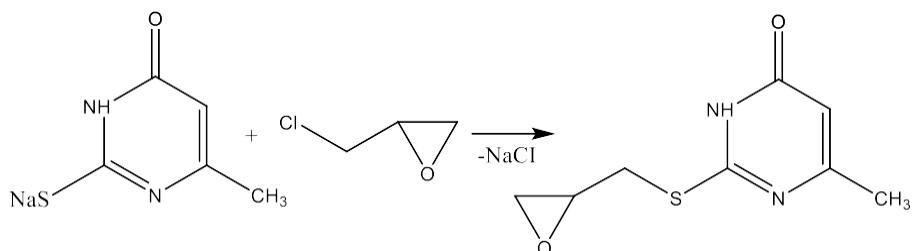
Scheme 3. Synthesis of 2-((2-hydroxyethyl)thio)-6-methylpyrimidin-4(3H)-one

Depends on conditions the reaction of 1,2-epoxy-3-chloropropane with 6-methylthiouracil occurs in two direction. 2-((3-chloro-2-hydroxypropyl)thio)-6-methylpyrimidine-4(3H)-one compound was obtained, if the reaction is proceed in a solution of potassium hydroxide in water:



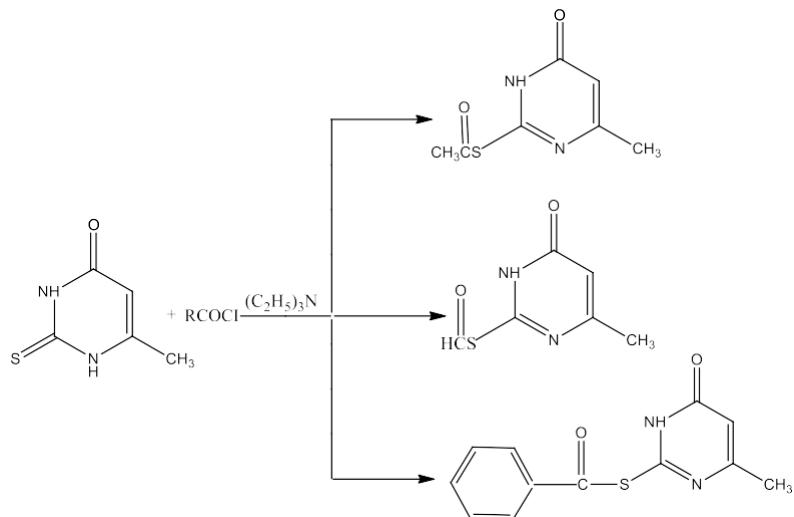
Scheme 4. Synthesis of 2-((3-chloro-2-hydroxypropyl)thio)-6-methylpyrimidin-4(3H)-one

When the reaction is carried out in the second direction, in the first step, sodium mercaptide or sodium 4-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-2 was synthesized from the interaction of 6-methyluracil with sodium hydroxide. Sulphur-substituted oxiranyl derivative 6-methyl-2-((oxiran-2-ylmethyl)thio)-pyrimidin-4(3H)-one was obtained from the interaction of sodium mercaptide with 1,2-epoxy-3-chloropropane in the next step.



Scheme 5. Synthesis of 6-methyl-2-((oxiran-2-ylmethyl)thio)pyrimidin-4(3H)-one

S-acyl derivatives like 2-(methoxythio)-6-methylpyrimidin-4(3H)-one, S-(4-methyl-6-oxo-1,6-S-dihydropyrimidin-2-yl) methanethioate, S-(4-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-2-yl) benzothioate were obtained from the one pot two component reaction of 6-methylurasil with acylation reagents as acetylchloride, benzoylchloride in the presence of triethylamine in dimethyl media at 20°C. It was known from the studies that the acylation process happens in thione sulphur:



Scheme 6. Synthesis of S-acyl derivatives of pyrimidinethiones

Study of antioxidant properties of synthesized compounds

One of the most important problems of modern chemical science is to protect fuels and other petroleum products from the oxidation process during long-term storage or operation. Antioxidant compounds are used to protect fuels and lubricants from oxidation. At present, in the national agriculture alkylphenols, aminophenols, various sulfides, metal salts of dithiophosphate acid, etc. widely used as antioxidants additives.

Numerous scientific articles characterizing the oxidizing properties of sulphur compounds have been published. Sulfides, dithiophosphate, xanthogenate, and sulphur-containing heterocycles were used as a research objects. However, there is not enough information about the antioxidant property of sulphur-containing N-substituted thioureas. Taking into account the above, the antioxidant properties of some synthesized acyclic and cyclic thioureas, as well as their primary products, were studied in model reactions in order to determine the relationship between the structure of N-substituted thiourea derivatives and thiooxidizing properties. Cumene was used as a model hydrocarbon to evaluate the antioxidant activity of the synthesized compounds. Because its oxidation mechanism has not been studied enough.

The oxidation reaction occurring in the presence of α,α -azobisisobutyronitrile initiator, in chlorobenzene solution and at 600°C temperature is used as a model reaction. The oxidation reaction was studied based on automatic compensation of oxygen pressure due to oxygen absorption in a monometric device. In all studied samples, the concentration of AIBN was stable and is 2×10^{-2} mol/l. In order to evaluate the antioxidant properties of the synthesized compounds, the kinetics of their reactions with cumyl hydroperoxide radicals and cumyl hydroperoxide were studied. The concentration of compounds which investigated antioxidant properties was learn in the range of 5×10^{-6} mol/l- 3×10^{-4} mol/l. As a part of research work it was found that acyclic and cyclic thioureas, as well as isothiocyanates and benzylrhodanide slow down the oxidation of cumene with the initiator. It should be noted that all the studied compounds also have a catalytic effect on cumyl hydroperoxide, which is obtained as an intermediate product during the oxidation of cumene, and breaks it down into molecular products. The catalytic factor of the synthesized compounds varies between 4500-6000. In conclusion we can say that the studied derivatives of

thiouracil compounds belong to the class of antioxidants with a combined effect. They both break the oxidation chain by reacting with cumyl hydroperoxide radicals, and break cumylhydroperoxide that obtained from the oxidation of cumene into catalytic molecular products.

Result

In conclusion we can say that for the synthesis heterocyclic thiouracil derivatives and for some transformations interaction of ethyl ether of cyanoacetic acid with thiourea in the presence of sodium ethylate is used.

Methylthiouracil and its sulfur-substituted derivatives were synthesized and investigated from the condensation ethyl ether of cyanoacetic acid with thiourea in the presence potassium hydroxide in ethyl alcohol media. 6-methylthiouracil was synthesized based on the reaction of ethyl ester of acetoacetic acid with thiourea in the presence of sodium hydroxide and ethyl alcohol. Reaction of 6-aminothiouracil with epichlorohydrin, 6-methylthiouracil with benzoyl chloride, formalin, monochloroacetic acid, acetyl chloride, copper (II) acetate, ethylenechlorohydrin, and sodium hydroxide was studied. The antioxidant properties of some of the synthesized compounds were analyzed and determined by model reactions, which break the chain formed by cumyl peroxide radicals and catalytically decomposition of cumyl hydroperoxide, it was determined that the catalytic factor of these compounds varied between 4500-6000.

References

1. D.Hemant, Hj Divyashree. "Pharmacological potentials of pyrimidine derivative: A review". *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, Vol. 8 (4), p.171-174, (2015), <https://doi.org/10.1002/slct.202300132>
2. Laila M. Break, Mosselhi A.M.Mohamed. "Nucleosides 10: Synthesis of new derivatives of pyrimidine and fused pyrimidine nucleosides of expected biological activity". *International Journal of organic chemistry*, Vol. 9. №3, p.148-151, (2018), DOI: 10.4236/ijoc.2019.93010
3. А.М.Мәһәррәмов, М.А.Allahverdiyev. "Üzvi kimya", Bakı, Çaşıoğlu, 2005, 378 s.
4. Н.К.Кочетков, Е.И. Будовский. "Органическая химия нуклеиновых кислот", Москва, Химия, 1970, 718 с.
5. Л.Д.Проценко, З.П.Булкина. "Химия и фармакология синтетических противоопухолевых препаратов", 1985, 260 с.
6. Химическая энциклопедия, Москва, Изд-во. Большая Российская энциклопедия, 1999, с.210
7. В.П.Кривоногов, Г.А.Толстиков, Б.И.Галимов и др. Синтез и ПВА производных 13-тиабицикло-8,2,1,5-тридекена. Сообщение 2. // Хим. Фарм. Ж. – 1995, № 10, с.14-16.
8. Кривоногов В.П., Сивкова Г.А., Козлова Г.Г и др. Синтез бициклических производных пиридининтиальдегидов. // Всероссийский симпозиум. Химия органических соединений кремния и серы. Тезисы докладов. Иркутск.-2001.-С.205
9. Кривоногов В.П., Толстиков Г.А.Муринов Ю.И. Синтез пергроВ,Н. [1.4.7]тиадиазонин-5-карботиальдегида. Всероссийский симпозиум .Хим. Фарм.Ж. 1997. Т.31.с.24
10. Кубеков К.И., Афанасьева Е.О., Ковалев Д.Г., Озерев А.А. Синтез и психотропная активность новых производных 5-(N-пирролидидино)-и 5-(N-пиперазино) урайила. Волгоград.обл.2005, №3-4, с.10-11
11. Хисамутдинов Р.А., Потапов В.В., Муринов Ю.И.,Кривоногов В.П. Синтез новых биологически активных соединений и экстрагентов благородных металлов на основе пиридинина и его производных // ЖНХ, - 2001, Т.46, с.513.

PİRİMİDİN TÖRƏMƏLƏRİ ƏSASINDA YENİ HETEROSİKLİK BİRLİKLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

A.M. Məhərrəmov¹, E.Z. Hüseynov², F.M. Abdullayeva³, A.S. Səfərova⁴

^{1,2,4} Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

³ Akademik adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu. Y.G. Məmmədəliyev, Bakı, Azərbaycan

³ chemist_bsu_85@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə tiopirimidin maddələri əsasında bəzi tioəvəz edilmiş birləşmələrin sintezi və onların çevrilmə prosesləri, model reaksiyalarda onların antioksidant xassələrinin öyrənilməsi və sintez olunan birləşmələrin strukturu ilə onların antioksidant xassələri arasında müəyyən edilmiş əlaqənin nəticələri öz əksini tapmışdır. Təqdim olunan işdə tərkibində metilen aktiv qrupları və tiokarbamid olan siansirkə turşusu və asetosirkə turşusu etil efirlərinin tsiklləşməsi nəticəsində əldə edilən tiourasil birləşmələrinin bəzi çevrilmələri də öz əksini tapmışdır.

Açar sözlər: pirimidin törəmələri, antioksidant xassələri, model reaksiyaları, kükürdlə əvəzlənmiş birləşmələr.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДОВ

А.М. Магеррамов¹, Э.З. Гусейнов², Ф.М. Абдуллаева³, А.С. Сафарова⁴

^{1,2,4} Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

³ Академический институт нефтехимических процессов. Ю.Г. Мамедалиев, Баку, Азербайджан

³ chemist_bsu_85@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

РЕЗЮМЕ

В представленной работе отражены процессы синтеза и превращения некоторых тиозамещенных соединений на основе тиопиримидиновых веществ, исследование их антиоксидантных свойств в модельных реакциях, а также результаты установления связи между строением синтезированных соединений и их антиоксидантными свойствами. В представленной работе отражены некоторые превращения тиоурациловых соединений, полученных в результате циклизации этиловых эфиров циануксусной кислоты и ацетоуксусной кислоты, содержащих метиленовые активные группы и тиомочевину.

Ключевые слова: производные пиримидина, антиоксидантные свойства, модельные реакции, серозамещенные соединения.

C₆-KARBON TURŞUSUNUN ALLİL EFİRİNİN BUTİLMETAKRİLAT, STİROL VƏ α -METİLSTİROLLA ÜÇLÜ BİRGƏPOLİMERLƏRİ SÜRTKÜ YAĞLARINA ÇOXFUNKSİYALI ÖZLÜLÜK AŞQARLARI KİMİ

L.K.Kazimzadə, C.Ş.Həmidova, E.İ.Həsənova, E.U.İsakov, N.C.Hüseynova

ARETN-nin akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
aki05@mail.ru

XÜLASƏ

Təqdim olunan iş ali C₆-karbon turşusunun allil efirinin butilmetakrilat, stirol və α -metilstirolla üçlü bırgəpolimerlərinin sürtkü yağlarına özlülük aşqarları və depressor kimi tədqiqinə həsr edilmişdir. Ali C₆-karbon turşusunun allil efiri, butilmetakrilat, stirol və α -metilstirolla üçlü bırgəpolimerlərinin yüksək özlülük-temperatur, termiki davamlılıq və depressor xassələrinə malik effektiv çoxfunksiyalı özlülük aşqarları olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: C₆-karbon turşusu, allil efiri, butilmetakrilat, stirol, α -metilstirol, üçlü bırgəpolimer, özlülük aşqarları, depressor.

Giriş

Yerüstü nəqliyyat və texnikanın uzunmüddətli və etibarlı istismarını təmin etmək üçün istifadə edilən sürtkü yağlarının keyfiyyətini yaxşılaşdırması günün tələbi kimi qalmaqdadır. Sürtkü yağları kompozision tərkibə malik olub, müxtəlif funksional xassələri aşqarlardan təşkil edilir və bu aşqarlar içərisində özlülük aşqarları mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Özlülük aşqarları sürtkü yağlarının özlülük indeksinin qiymətini artırmaq üçün istifadə edilir və yüksək özlülük indeksinə malik yağlar almağın ən sadə, iqtisadi cəhətdən səmərəli və etibarlı yolu bu yağların tərkibində özlülük aşqarlarından istifadə edilməsidir [1, 2].

Aparılan araşdırmların müsbət nəticələrini nəzərə alaraq [3-8], özlülük aşqarları almaq üçün istifadə edilən monomerlərin xammal ehtiyatlarını genişləndirmək məqsədilə, mürəkkəb allil efirlərinin sintezi və onları vinil monomerləri ilə birgə polimerləşdirərək (allil monomerləri praktiki olaraq polimerləşmirlər, lakin digər monomerlərlə asanlıqla reaksiyaya girirlər) özlülük aşqarları alınması elmi maraq kəsb edir.

Bir çox özlülük aşqarları çoxfunksiyalı xassələrə malikdir, məsələn, özlülük indeksini yaxşılaşdırmaqla bərabər donma temperaturunu aşağı salan depressor aşqarları kimi də təsir edirlər. İki və üç müxtəlif təbiətli monomer manqalarının bir molekulda birləşməsinin, yəni kimyəvi modifikasiyanın nəticəsi kimi, alınan polimerlər sürtkü yağlarının özlülük-temperatur xassələrinin və destruktiv təsirlərə qarşı davamlılığını yaxşılaşdırmaqla bərabər, onlara depressiya, antikorroziya və s. xassələr də vermiş olur.

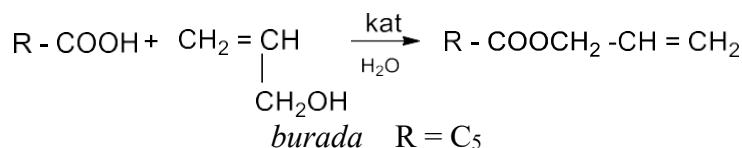
Təqdim olunan işdə ali C₆-karbon turşusunun allil efirinin butilmetakrilat, stirol və α -metilstirolla üçlü bırgəpolimerlərinin sürtkü yağlarına özlülük aşqarları və depressor kimi tədqiqinə həsr edilmişdir.

Təcrübi hissə

C_6 -karbon turşusunun allil efiri məlum efirləşmə reaksiyası ilə karbon turşularına allil spirti ilə təsir etməklə alınır. Həm turşu, həm də allil spirti efirləşmə reaksiyasına təzə qovulmuş halda daxil edilir.

Reaksiya metodiki olaraq aşağıdakı kimi aparılır.

Din-Stark tutucusu ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda reagentlər, müəyyən miqdarda toluol (reaksiya zamanı əmələ gələn suyu azeotrop qovulma yolu ilə ayırməq üçün), reaksiya qarışığının 1%-i miqdarında KY-2 kationiti əlavə edilib, qarışq 110-120°C temperaturda, qarışdırılmaqla, su ayrılması dayanana qədər, qızdırılır:



Proses başa catdıqdan sonra KY-2 katalizatoru süzülüb sistemdən ayrıılır, məhsul neytrallaşana qədər iliq su ilə yuyulur, toluol və allil spirtinin izləri ayrıldıqdan sonra vakuumda qovulur. Alınmış müvafiq turşunun mürəkkəb efirləri fiziki-kimyəvi üsullarla analiz edilmişdir (cədvəl 1) və tərkib və quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir.

Cədvəl 1. C_6 -karbon turşusunun mürəkkəb allil efirinin (allilkapronatın) fiziki-kimyəvi göstəriciləri

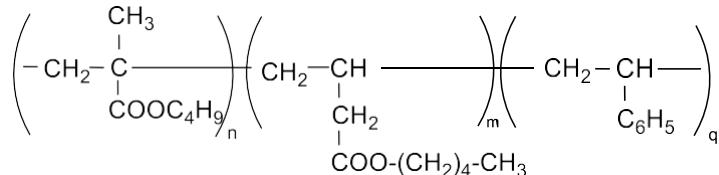
Mürəkkəb allil efiri	n_D^{20}	M_k	$T_{qay}, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20} \text{ kg/m}^3$
Allilkapronat	1,4208	156	90/20 mm c.st.	913

Alınmış mürəkkəb allil efiri allilkapronat–butilmətakrilat–stirol və allilkapronat–butilmətakrilat– α -metilstirol üçlü birgə polimerlərinin alınmasında istifadə edilmişdir.

Birgə polimerləşmə radikal polimerləşmə mexanizmi üzrə, iniciator olaraq benzoil peroksid (BP) iştirakı aparılmışdır. Birgə polimerləşmə şəraitinin alınan birgə polimerin xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

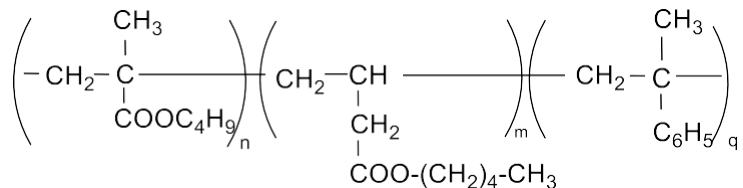
Sintez edilmiş üçlü birgə polimerlərin tərkib və quruluşu İQ- və NMR ^1H spektroskopiya üsulları ilə tədqiq olunmuşdur və aparılmış tədqiqatların nəticələrini ümumiləşdirərək, birgə polimerlər üçün aşağıdakı ümumi formulu təklif edilmişdir:

1) C_6 -karbon turşusunun mürəkkəb allil efirinin butilmətakrilat və stirolla üçlü birgəpolimeri



burada $n = 22-32$, $m = 13-19$, $q = 9-17$

2.) C₆-karbon turşusunun mürəkkəb allil efirinin butilmətakrilat və α-metilstirolla üçlü birgəpolimeri



burada n= 20-30, m=12-18, q = 8-15

Sintez olunmuş üçlü birgə polimerlərin nümunələri üçün molekul kütlə paylanması (MKP) öyrənilmişdir (cədvəl 2). MKP-nin parametrləri “Kovo” firmasının (Çexiya) refraktometrik detektorlu yüksək effektli maye xromatoqrafında təyin olunmuşdur. 3,3×150 mm ölçülü kolonka, hissəciklərinin ölçüsü 7 mmk olan və 100Å məsaməli “Separon-SGX” sabit fazası istifadə edilmişdir.

Elyuent kimi dimetilformamid seçilmişdir (verilmə sürəti 0,3 ml/san, 1 hesab =0,13 ml, temperatur – otaq). M=(2x100)² diapazonda lgM-in V_R-dən kalibrənmə asılılığını polietilenqlikol standartından istifadə etməklə alınmışdır:

$$V_R = C_1 - C_2 \cdot \lg M$$

burada C₁=24,4 və C₂=4

MKP-xromatoqramının interpretasiyası [9] metodу ilə yerinə yetirilmişdir.

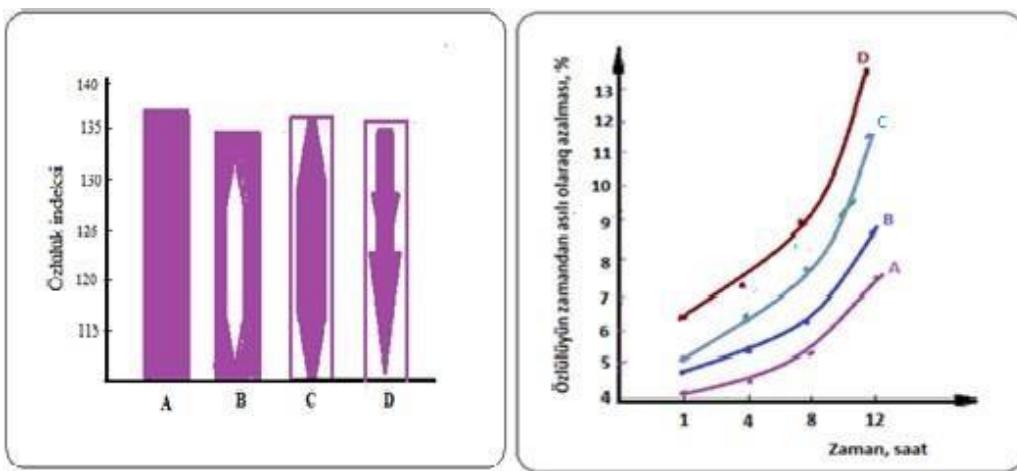
Cədvəl 2. Allilkapronat–butilmətakrilat (BMAK)–stirol (St) və allilkapronat–BMAK–α- metilstirol (α-MSt) üçlü birgə polimerlərinin molekul kütlə paylanması (MKP)

Nümunələr	MKP		
	M _w	M _n	M _w /M _n
Allilkapronat–BMAK–St üçlü birgəpolimeri	8000	6760	1,18
Allilkapronat–BMAK–α-MSt üçlü birgəpolimeri	8000	6720	1,19

Sintez edilmiş üçlü birgə polimerlər sintez şəraitindən asılı olaraq neft və sintetik yaqlarda asan həll olan açıq sarı rəngli özlü maddədir.

Nəticələrin müzakirəsi

Birgəpolimerlərin istifadəsi ilə qatlaşdırılmış sənaye İ-12A yağıının (ГОСТ 20799-88) özlülük-temperatur xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün təxminən eyni molekul kütləsinə (≈ 10000) və tərkibə (butilmətakrilat:stirol və butilmətakrilat:α-metilstirol manqalarının kütlə % ilə nisbəti 20:20) malik olan birgəpolimerlər 4,5-5,0% qatlılıqda İ-12A yağına əlavə edildikdə, yağıın özlülük indeksinin qiyməti 90-dan 130-132-yə qədər artır. Nəticələr şəkil 1-də verilir.



Şəkil 1. Üçlü birgəpolimerlərin I-12A yağıının özlülük-temperatur xassələrinə təsiri

A – allilkapronat–BMAK–St üçlü birgəpolimeri, B – allilkapronat–BMAK– α -MSt üçlü birgəpolimeri, C – polialkilmətakrilat B-2, D – poliizobutilen

Şəkil 2. Üçlü birgəpolimerlərin yağın termiki stabilliyinə təsiri

Bu birgəpolimerlərin özlülük-temperatur xassələrinin sənaye aşqarları olan polialkilmətakrilat B-2 markalı polimerlə və poliizobutilenlə müqayisəsi göstərir ki, bu xassələrə görə tədqiq olunan polimer birləşmələr eyni səviyyədədirlər.

Birgəpolimerlərin tərkibindəki neft yağlarının tərkibində termiki onların stabilliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bunun üçün sintez edilmiş üçlü birgəpolimerlərin turbin "J" yağında 5%-li məhlullarının temiki destruksiyası məlum metodika üzrə öyrənilmişdir [10]. Üsulan mahiyyəti ondan ibarətdir ki, göstərilən məhlullar 200°C-də 12 saat ərzində qızdırılır. Müəyyən zaman fasılələrindən sonra nümunələr götürülərək, özlülüğün azalması təyin edilir və bu qiymətə görə özlülük aşqarının stabilliyi haqqında fikir yürüdülür. Aparılmış tədqiqatların nəticələri şəkil 2-də verilir. Bu birgəpolimerlərin sənaye aşqarları olan polialkilmətakrilat B-2 markalı polimerlə və poliizobutilenlə müqayisəsi göstərir ki, özlülük-temperatur xassələrinə görə onlar eyni səviyyədə olsalar da, termiki destruksiyaya davamlılığına görə birgəpolimerlər sənaye aşqarlarından xeyli üstündürlər.

Sürtkü yağlarını xarakterizə edən mühüm istismar göstəricilərindən biri də onların mexaniki destruksiyaya qarşı davamlılığıdır. Mexaniki destruksiya nəticəsində polimerin əsas zəncirində olan C-C rabitəsi sınır (C-C rabitəsinin sınımağa meylliliyi isə ayrı-ayrı rabitələr üzrə mexaniki təsirin qeyri bərabər paylanması ilə əlaqədardır).

Ultrasəsəndən istifadə etməklə mexaniki destruksiyanın təyini geniş yayılıb və bu üsul standartlaşdırılmışdır (ГОСТ 6794-75); destruksiyani aparmaq üçün UZDN-1 markalı disperqatordan istifadə edilir. Özlülük aşqarlarının mexaniki destruksiyası yağı məhlulunda öyrənilir. Üsulan üstünlüyü ondan ibarətdir ki, çox az miqdarda məhlul (20 ml) tələb olunur və sınaq müddəti 15-60 dəq təşkil edir. Polimer məhlulu cihazın stəkanına tökülrək lazımlı olan müddətdə ultrasəs təsirinə məruz edilir. Məhlulun ilkin özlülüyü ilə sınaqdan sonrakı özlülüğünün müqayisəsinə əsasən polimerin mexaniki təsirə qarşı stabilliyi haqqında fikir yürüdülür.

Sintez edilmiş birgəpolimerlərin (molekul kütləsi 12000) və sənaye aşqarı

polialkilmekatrilat B-2-nin nəticələri cədvəl 4-də verilir.

transformator yağında mexaniki destruksiyasının müqayisəli

Cədvəl 4. Birgə polimerlərin transformator yağında məhlullarının mexaniki destruksiyası

Birgə polimer		Birgə polimerin transformator yağında məhlulu			
molekul kütləsi	yağda qatılığı, %	başlangıç özlülük, mm ² /s	göstərilən müddət (dəq.) ərzində özlülünün azalması, %		
			15	30	60
Allilkapronat-BMAK-St birgə polimeri					
12000	5,5	9,76	10,3	13,9	18,3
Allilkapronat-BMAK- α -MSt birgə polimeri					
12000	5,6	9,79	10,4	14,0	18,5
Polialkilmekatrilat B-2					
12000	6	9,0	18,6	21,3	27,2

Nəticələrin sənaye aşqarı olan polialkilmekatrilatlarla müqayisəli tədqiqi göstərir ki, birgəpolimerlər öyrənilən xassələrə görə üstünlüyü malikdirlər – 60 dəqiqədən sonra özlülülüğün azalması uyğun olaraq 18,3 %, 18,5%, və 27,2 % təşkil edir.

Üçlü birgəpolimerlərin tərkibindəki efir və metakril qruplarının məcmusu onların yağların tərkibində depressor aşqarı kimi istifadə edilə biləcəyini labüb edir. Sintez edilmiş birgə polimerlərin depressiya xassələrinin öyrənilməsi üçün onların İ-12A yağında 0,5%, 1,0%, 0,5% və 3,0% qatılıqda hazırlanmış nümunələrinin donma temperaturu təyin edilmişdir. Bütün nümunələr İ-12A yağından donma temperaturunu mənfi 15°C-dən mənfi 36°C-yə qədər dəyişir.

Nəticə

Beləliklə, ali C₆-karbon turşusunun allil efirinin butilmekatrilat, stirol və α -metilstirolla üçlü birgəpolimerləri yüksək özlülük-temperatur, termiki və mexaniki davamlılıq və depressor xassələrinə malik effektiv çoxfunksiyalı özlülük aşqarları olduğu müəyyən edilmişdir.

Ədəbiyyat

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л: Химия, 1985. 315 с.
2. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М. Полимерные добавки и масла. Баку: Элм, 2000. 175 с.
3. Akhmedov A I., Gamidova D.Sh., Mekhtieva S.T. Synthesis of allyl caproate copolymers with styrene and study of these compounds as viscous additives to petroleum oils. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 6. 998-1000.
4. Həsənova E.İ., Həmidova C.Ş., İsakov E.U., Musayeva M.Ə. Allil və vinil monomerlərinin polimer və oliqomerləri yüksək özlülük indeksinə malik baza yağlarının alınmasında. "Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri" Beynəlxalq Elmi konf. Materialları. 2017. S. 225-228.
5. Кязимзаде Л.К., Гамирова Д.Ш., Гасanova Э.И. Соолигомеры сложных аллиловых эфиров как вязкостные присадки. // Международный научный журнал «Молодой учёный». 2019. № 52 (290). С. 309-312.
6. J.Sh. Hamidova, L.K. Kazimzade, E.I. Hasanova, E.U. Isakov, S.S. Babayev. Synthesis of allylcaprylate-styrene copolymers and their research as a viscosity additive to lubricant oils. // Chemical Problems. 2020. № 2 (18). P. 158-163.

7. E.I. Hasanova, L.K. Kazimzadeh, J.Sh. Hamidova, E.U. Isakov. Synthesis and study of thermal properties of allyl caprinate-styrene polymers. Materials of International Conference dedicated to 100th Anniversary of Azerbaijan State Oil and Industry University “Actual Problems of Chemical Engineering. 2020. Baku. P. 188-192.
8. L.K. Kazimzadə C₆, C₈, C₁₀-karbon turşularının allil efirləri–butilmətakrilat birgə polimerlərinin termiki xassələri. // Pedaqoji Universitetin Xəbərləri “Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası”. 2022. № 4. S. 39-46.
9. Бекташи Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 1. С. 64-72.
10. Папок К.К., Семенидо Е.Г. Моторные и реактивные масла и жидкости. Л.: Химия, 1964. 704 с.

ТРОЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА С₆-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, СТИРОЛОМ И α -МЕТИЛСТИРОЛОМ КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВЕННЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Кязимзаде Л.К., Гамирова Ч.Ш., Гасanova Э.И., Исаков Э.У., Гусейнова Н.Ч.

Институт Химии Присадок имени Академика А.М.Гулиева АРЭТН, Баку, Азербайджан
aki05@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Представленная работа посвящена исследованию тройных сополимеров аллилового эфира высшего С₆-карбоновой кислоты с бутилметакрилатом, стиролом и α -метилстиролом в качестве вязкостных присадок и депрессорных присадок смазочных материалов. Установлено, что тройные сополимеры аллилового эфира высшей С₆-карбоновой кислоты, бутилметакрилата, стирола и α -метилстирола являются эффективными многофункциональными вязкостными добавками, обладающими высокими вязкостно-температурными, термостабильными и депрессорными свойствами.

Ключевые слова: С₆-карбоновая кислота, аллиловый эфир, бутилметакрилат, стирол, α -метилстирол, тройной сополимер, вязкостные присадки, депрессор.

TERNARY COPOLYMERS OF ALLYL ESTER OF C₆CARBONİC ACİD WİTH BUTYL METHACRYLATE, STYRENE AND α -METHYLSTYRENE AS MULTİFUNCTİONAL PROPRIETARY ADDİTİVES TO LUBRİCATİNG OİLS

Kazimzade L.K., Hamidova Ch.Sh., Gasanova E.I., Isakov E.U., Guseinova N.Ch.

Institute of Chemistry of Additives named after Academician A.M. Guliyev ARETN, Baku, Azerbaijan
aki05@mail.ru

ABSTRACT

The presented work is devoted to the study of ternary copolymers of allyl ester of higher C₆-carboxylic acid with butyl methacrylate, styrene and α -methylstyrene as viscosity additives and depressants for lubricants. It has been established that ternary copolymers of allyl ester of higher C₆-carboxylic acid, butyl methacrylate, styrene and α -methylstyrene are effective multifunctional viscosity additives with high viscosity-temperature, thermostable and depressant properties.

Key words: C₆-carboxylic acid, allyl ether, butyl methacrylate, styrene, α -methylstyrene, terpolymer, viscosity additives, depressant.

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF POLYMER MATRIX PRODUCTION OF NANO-ZNO ANTIMICROBIAL PACKAGING MATERIALS

Sadi A. Azizkhanli¹ and Solmaz B. Aliyeva²

¹ Baku State University, Baku, Azerbaijan

¹ Sakarya University, Sakarya, Turkey

¹ SOCAR Turkey, STAR Refinery, Izmir, Turkey

² Scientific-Research Institute “Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry”, Baku, Azerbaijan

¹ sadi_azizhanli@yahoo.com, http://orcid.org/0009-0007-7537-2924

² solmaz.aliyeva@yahoo.com, http://orcid.org/0000-0003-4345-526X

ABSTRACT

Petroleum-based polymers offer beneficial packaging properties, but their environmental impact necessitates a shift to bio-based alternatives. The study analyzes the “cradle-to-gate” life cycle assessment (LCA) of polymer matrices of ZnO nanoparticles/low-density polyethylene (LDPE), ZnO nanoparticles/ethylene vinyl acetate copolymer (EVA), and ZnO nanoparticles/polylactic acid (PLA). Results indicate that PLA produced from renewable biomass requires more water consumption than LDPE and EVA produced from petroleum feedstocks. PLA production's dependence on water-intensive agricultural processes contributes to its water footprint. In addition, a comparative analysis of energy demand showed that the production of LDPE and EVA is significantly dependent on non-renewable fossil energy sources, while the production of PLA is more dependent on renewable biomass and alternative energy sources. Findings from environmental impact categories such as eutrophication, global warming potential, and ecotoxicity highlight the various environmental concerns associated with PLA and the need for sustainable production methods. The study highlights the importance of LCA when selecting materials for future manufacturing, advocating the use of polymers with a lower environmental impact.

Keywords: Life cycle assessment, Antimicrobial packaging, Environmental impact, Polymer, Polyethylene, Ethylene vinyl acetate, Polylactic acid.

Introduction

The sustainable design of nanocomposites made from petroleum and bio-based polymers as antimicrobial packaging is currently the focus of researchers. The advantage of petroleum-based polymers is that they have traditional processability (blown film or cast film), high tensile strength, suitable elasticity, flexibility, and high heat resistance. Antimicrobial packaging usually uses petroleum-based polymers, and attempts are being made to replace them with bio-based polymers whenever possible. Because the production of petroleum-based polymers consumes 65% more energy and emits 30-80% more greenhouse gases than the production of bio-based polymers [1]. The design of new polymer-based materials can be achieved by incorporating nanoparticles (NPs) into the polymer matrix. The application of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) in improving the properties of polymer packaging such as barrier, mechanical, and

antimicrobial properties is known [2]. ZnO NPs/polymer nanocomposites designed by encapsulating ZnO NPs in a polymer matrix inhibit the growth of bacteria and fungi and prevent spoilage by increasing product shelf life [2].

As the application of ZnO NPs/polymer nanocomposites in food packaging increases, the study of the life cycle assessment (LCA) of these materials also becomes important. In the preparation of antimicrobial packaging ZnO NPs/polymer nanocomposites, petroleum-based polymers such as low-density polyethylene (LDPE), polyethylene terephthalate, polypropylene, polyvinyl chloride, ethylene-vinyl acetate (EVA) and biologically based polymers such as polylactic acid (PLA), polycaprolactone, polyglycolic acid, polybutylene succinate-co-adipate, polyhydroxyalkanoates, and polyhydroxybutyrate are used [1].

The study is about an investigation of the “cradle-to-gate” LCA of polymer matrices of ZnO NPs/LDPE [2], ZnO NPs/EVA [3], and ZnO NPs/PLA [4] nanocomposites known in the literature for use in packaging and showing antimicrobial properties. The purpose of choosing these nanocomposites is that nanocomposites with these matrices can be prepared by extrusion. Nanocomposites are designed via the extrusion method, blending the polymer with a specific quantity of ZnO nanoparticles in a twin-screw extruder [2–4]. In general, if the synthesis process is the same for all three composites, the LCA of the materials will depend on the matrix production.

LDPE is ideal for food packaging due to its water vapor resistance and gas permeability. EVA, a blend of polyethylene and polyvinyl acetate, is preferred for refrigerated food packaging due to its low vapor permeability, flexibility, and transparency. PLA, derived from biomass like corn, is biodegradable but has limited gas permeability, restricting its use in food packaging. Despite this, PLA's non-toxic and biocompatible nature often leads to its use, sometimes in blends with other polymers [5]. Fig. 1 shows LDPE, EVA, and PLA structures.

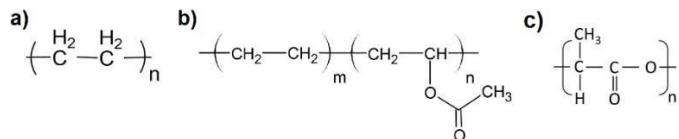


Fig.1. The structure of LDPE (a), EVA (b), and PLA (c) polymers.

Materials and Methods

The database in SimaPro 9.5.0 software (Demo version without additional data input), which contains the EcoInvent 3 life cycle inventory databases was used to compare “cradle-to-gate” LCA of LDPE, EVA, and PLA with “AWARE”, “Cumulative energy demand” (CED), and “CML-IA baseline” methods. For comparison, 1 kg of 'Polyethylene, low density, pellet {RER}| production | Cut-off, S', 1 kg of 'Polyethylene, low density, pellet {RER}| production | Cut-off, S', 1 kg 'Polylactide, granule {GLO}| production | Cutting, S' and 1 kg of 'Ethylene vinyl acetate copolymer {RER}| production | Cut-off, S' processes are selected. It is known that input (energy, water, raw materials, and ancillary materials) and output (emissions, waste, wastewater, and products) materials define the boundaries of LCA for each stage of polymer production [6]. For LDPE, EVA, and PLA, the functional unit is 1 kg.

The “cradle-to-gate” analysis involves evaluating the life cycle of a product from the extraction of resources used in its production (cradle) to the point just before its delivery to the

consumer (factory gate) [7]. Freshwater eco-factors are currently identified using the “AWARE” method, which measures the relative amount of water remaining in watersheds after both human and ecosystem needs have been met. CED reflects the total amount of primary energy consumed during the life cycle of a product or service. The “CML” method, provides versatility by allowing the assessment of both intermediate and end points [7].

Results and Discussion

Water Consumption

Fig.2 illustrates that PLA production consumes more water than LDPE and EVA production, based on the AWARE/Characterization method in SimaPro 9.5.0 [7, 8]. Differences in water footprints, production processes, and raw materials contribute to variances among PLA, LDPE, and EVA copolymer. Several factors explain why producing 1 kg of LDPE and EVA may require more water than 1 kg of PLA: 1) Raw material distinctions: PLA is typically derived from renewable resources like corn or sugarcane, necessitating significant water for biomass growth. The agricultural phase in PLA production notably impacts water pollution. Conversely, LDPE and EVA are commonly derived from fossil fuels, such as ethylene from natural gas or oil. Although water is also essential for fossil fuel extraction and processing, biomass-based materials like PLA can have a higher water footprint; 2) Processing methods and stages: Production processes for different polymers involve varying levels of water consumption. For instance, PLA production entails multiple steps like sugar fermentation, extraction, and polymerization, each potentially requiring water for cooling, cleaning, or other purposes [9].

While LDPE and EVA manufacturing processes are also water-intensive, they can be simpler and less water-intensive compared to the complex PLA manufacturing process. Efficient water management, including recycling and reuse, further contributes to reducing water consumption. Particularly, LDPE and EVA production often feature advanced water recycling systems, decreasing overall water usage per production unit. However, it's crucial to note that water consumption may vary among polymer types, influenced by diverse production practices across different enterprises and regions. Additionally, technological advancements and evolving manufacturing processes may alter water requirements in polymer production over time. Efforts are underway to mitigate the environmental impact of polymer production, including minimizing water usage through sustainable materials development.

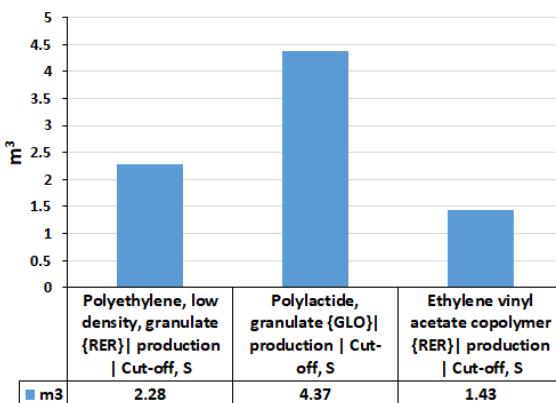


Fig.2. Comparison of water use during the synthesis of 1 kg of the LDPE, EVA, and PLA by the

Water-intensive stages in PLA production include sugar cane cultivation, sugar milling, lactic acid production, lactide production, and various PLA production stages, with lactic acid fermentation being the most water-consuming. Notably, water consumption in sugar factories is relatively low as treated water from the mill is often reused for irrigation nearby. Despite PLA production's overall higher water demand compared to LDPE and EVA, many PLA facilities can fulfill most water needs from industrial complex reservoirs, collecting rainwater and wastewater [9].

Comparative CED

Table 1 presents the comparative total energy requirements for producing 1 kg of LDPE, PLA, and EVA, reported in percentage points across various energy-related categories. Notably, LDPE and EVA exhibit the largest impact in the “Non renewable, fossil” category, indicating their reliance on non-renewable fossil energy sources. The primary non-renewable fossil energy sources in LDPE and EVA production typically involve fossil fuels like natural gas and oil. LDPE, derived from ethylene, is synthesized via steam cracking of hydrocarbons like ethane or naphtha, derived from natural gas or oil. Similarly, EVA copolymer, also based on ethylene, utilizes fossil fuels, mainly natural gas or petroleum feedstock, for ethylene production. Additionally, the production of vinyl acetate, used as a co-monomer in EVA production, also relies on fossil fuels [10]. Consequently, the “Non renewable, fossil” category is more pronounced in EVA production (100%) compared to LDPE (99.8305%). The extraction, processing, and conversion of fossil fuels into ethylene, and subsequently into LDPE or EVA copolymer, contribute to the generation of non-renewable fossil energy sources associated with their production. The high-energy intensity of fossil fuels and the dependency of LDPE and EVA production on these resources underscore their reliance on non-renewable sources [11].

Table 1. Comparative CED in percentage points (%) of production 1 kg LDPE, EVA, and PLA using SimaPro 9.5.0 (Characterization) [7, 11]

Impact category	LDPE, granulate {RER} production Cut-off, S	PLA {GLO} production Cut-off, S	EVA {RER} production Cut-off, S
Non renewable, fossil	99.8305	51.7984	100
Non-renewable, nuclear	100	62.3835	63.0124
Renewable, biomass	1.6707	100	1.8678
Renewable, wind, solar, geothermal	76.0352	100	40.9973
Renewable, water	55.9332	100	39.8359

Furthermore, in Table 1, the “Non-renewable, nuclear” category exhibits the lowest value for PLA, with LDPE production showing the highest value (100%). Nevertheless, significant values are also observed in PLA (62.3835%) and EVA (63.0124%) production. Nuclear energy, often utilized in electricity generation, is integrated into the LCA when energy for raw material extraction, transportation, and polymer processing originates from non-renewable nuclear sources. This impact is reflected in the “Non-renewable, nuclear” category, contributing to the overall

LCA analysis.

PLA production demonstrates the highest impact level (100%) in the “Renewable, biomass” category compared to LDPE (1.6707%) and EVA (1.8678%) production. Commonly used biomass sources in PLA production include: 1) Corn Starch – derived from corn kernels, corn starch undergoes microbial fermentation to produce lactic acid, which is then polymerized into PLA; 2) Sugarcane – rich in fermentable sugars, sugarcane can be fermented to yield lactic acid, which polymerizes into PLA; 3) Cassava – this root crop, abundant in starch, serves as a biomass source for PLA production. Cassava starch is converted into lactic acid and subsequently polymerized into PLA; 4) Sugar Beet – another source of fermentable sugar, sugar beet, can also be utilized in PLA production; 5) Other Biomass – additional sources like millet, wheat, and barley are also used in PLA production [9, 12].

In the “Renewable, wind, solar, geothermal” category, PLA exhibits the highest impact score, indicating its reliance on renewable energy sources such as wind, solar, and geothermal energy. The higher value of the "Renewable, water" category in PLA production compared to LDPE and EVA is attributed to the increased utilization of collected rainwater and purified water in its production process.

CML-IA baseline method

Fig.3 shows the environmental impact of LDPE, EVA, and PLA polymers according to the basic CML-IA method: values are normalized on a scale from zero to 100, with 100 indicating the highest environmental impact.

Analyzing the data reveals that PLA, scoring 100, exhibits the highest impact in most categories (excluding “Photochemical Oxidation” and “Abiotic Depletion (fossil fuels)”). In LDPE production, ethylene plays a crucial role in photochemical oxidation, a phenomenon occurring under specific atmospheric conditions like sunlight, low humidity, nitrogen oxides, and volatile organic compounds (VOCs). Ethylene, a VOC released during LDPE (and EVA) production, contributes to the formation of photochemical oxidants, aligning with conditions favoring their formation [14].

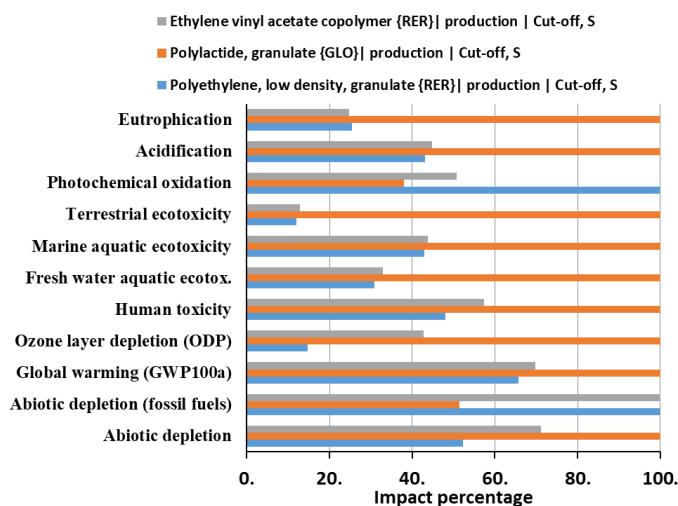


Fig.3. Comparative LCA results of 1 kg LDPE, EVA, and PLA production by CML-IA baseline/ Characterization method (SimaPro 9.5.0) [13]

PLA's biomass starch significantly impacts "Eutrophication" due to the high Chemical Oxygen Demand (COD) in wastewater. Additionally, PLA's "Eutrophication" impact peaks during cultivation due to agrochemical usage like fertilizers and pesticides, enhancing eutrophication potential. PLA biopolymer production notably exhibits higher effects in categories like "Abiotic depletion", "Global warming potential (GWP100a)", "Ozone layer depletion (ODP)", "Human toxicity", "Freshwater aquatic ecotoxicity", "Marine aquatic ecotoxicity", "Terrestrial ecotoxicity", and "Acidification" compared to LDPE and EVA polymer production. This discrepancy primarily arises from increased SO₂ and NO_x formation in sugar production, as well as SO₂ emissions from sulfuric acid production in the lactic acid production process [15].

Limitations and Future Directions

Limitations of the study affecting result interpretation and application include: 1) The study employs a "cradle-to-gate" analysis, focusing on the manufacturing stage of LDPE, EVA, and PLA polymers. Neglecting other life cycle steps (transportation, usage, disposal, and end-of-life) restricts the environmental impact assessment's comprehensiveness. Future research could explore a more holistic "cradle-to-grave" analysis for a complete polymer life cycle understanding; 2) The study assumes a single production scenario for LDPE, EVA, and PLA polymers, based on software data. Differences in production methods, regional disparities, and evolving technologies can alter environmental impacts. Considering various scenarios would provide a more accurate representation; 3) While environmental impact is highlighted, the study offers limited information on the antimicrobial efficacy of ZnO NPs/polymer nanocomposites; 4) Primarily comparing two petroleum-based polymers with bio-based PLA overlooks other biodegradable polymers with varying environmental impacts. Further research on alternative polymers could enhance understanding of eco-friendly options.

Determining these limitations and taking them into account in future research is crucial to determining directions for future research. Addressing some of the limitations in future research may improve our understanding of the environmental impacts associated with the design and use of new antimicrobial packaging materials.

Conclusion

In conclusion, LCA studies of the polymer matrices of ZnO NPs/LDPE, ZnO NPs/EVA, and ZnO NPs/PLA nanocomposites provide important insight into the environmental impacts associated with these materials. Given the current emphasis on reducing the environmental impact of industrial processes, finding sustainable packaging solutions is critical. The study shows the environmental impact of producing two petroleum-based polymers (LDPE and EVA) and one bio-based PLA on water consumption, cumulative energy demand, and environmental toxicity. PLA exhibits significant biodegradability, requires greater water consumption to produce, and is a biomass-dependent renewable energy source. In many impact categories, the environmental impact of LDPE and EVA is almost similar.

As the demand for antimicrobial packaging materials continues to grow, this type of research can provide valuable information to researchers and industries looking to choose more sustainable alternatives to balance environmental impact and address environmental issues.

References

1. Emamifar, A.: Applications of Antimicrobial Polymer Nanocomposites in Food Packaging. In: Hashim, A. (ed.) Advances in Nanocomposite Technology. IntechOpen, Rijeka (2011). <https://doi.org/10.5772/18343>.
2. Emamifar, A., Mohammadizadeh, M.: Preparation and Application of LDPE/ZnO Nanocomposites for Extending Shelf Life of Fresh Strawberries. *Food Technol. Biotechnol.* 53, 488–495 (2015). <https://doi.org/10.17113/ftb.53.04.15.3817>.
3. Oliveira, C., Junior, J., Tavares, M.I.: The Use of Zinc Oxide Nanoparticles in Eva to Obtain Food Packing Films. *Adv. Nanoparticles.* 09, 59–80 (2020). <https://doi.org/10.4236/anp.2020.93005>.
4. Murariu, M., Benali, S., Paint, Y., Dechief, A.-L., Murariu, O., Raquez, J.-M., Dubois, P.: Adding Value in Production of Multifunctional Polylactide (PLA)–ZnO Nanocomposite Films through Alternative Manufacturing Methods. *Molecules.* 26, 1–19 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26072043>.
5. Huang, T., Qian, Y., Wei, J., Zhou, C.: Polymeric Antimicrobial Food Packaging and Its Applications. *Polymers (Basel).* 11, (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11030560>.
6. Klöpffer, W., Grahl, B.: Life Cycle Assessment (LCA): A Guide to Best Practice. *Life Cycle Assess. A Guid. to Best Pract.* 1–396 (2014). <https://doi.org/10.1002/9783527655625>.
7. PRÉ Sustainability: SimaPro database manual Methods library. (2020).
8. Hélias, A.: Comments on the international consensus model for the water scarcity footprint (AWARE) and proposal for an improvement. *Sci. Total Environ.* 709, 136189 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136189>.
9. Morão, A., de Bie, F.: Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand. *J. Polym. Environ.* 27, 2523–2539 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01525-9>.
10. Almqvist, C., Larsson, P.: A Comparative Life Cycle Assessment of Alternative Polymers to Poly(vinyl chloride) for Use in Flooring Applications, <https://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordOID=9058701&fileOID=9058786>, (2021).
11. Fröhlich, T., Liebich, A., Volz, S.: Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers - High-density Polyethylene (HDPE), Low-density Polyethylene (LDPE), Linear Low-density Polyethylene (LLDPE), (2014).
12. Rezvani Ghomi, E., Khosravi, F., Saedi Ardahaei, A., Dai, Y., Neisiyan, R.E., Foroughi, F., Wu, M., Das, O., Ramakrishna, S.: The Life Cycle Assessment for Polylactic Acid (PLA) to Make It a Low-Carbon Material. *Polymers (Basel).* 13, (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13111854>.
13. Sustainability, Pr.: SimaPro database manual, <https://simapro.com/wp-content/uploads/2020/10/DatabaseManualMethods.pdf>, (2020).
14. Harding, K.G., Dennis, J.S., von Blottnitz, H., Harrison, S.T.L.: Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly- β -hydroxybutyric acid using life cycle analysis. *J. Biotechnol.* 130, 57–66 (2007). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2007.02.012>.
15. Papong, S., Malakul, P., Trungkavashirakun, R., Wenunun, P., Chom-in, T., Nithitanakul, M., Sarabol, E.: Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective. *J. Clean. Prod.* 65, 539–550 (2014).

POLİMER MATRİSLİ NANO-ZnO ANTİMİKROB İSTEHSALININ HƏYAT QİYMƏTLƏNMƏSİ QABLAŞMA DÖVRÜNÜN

Sədi A. Əzizxanlı¹ və Solmaz B. Əliyeva²

1 Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

1 Sakarya Universiteti, Sakarya, Türkiyə

1 SOCAR Türkiyə, STAR neft emalı zavodu, İzmir, Türkiyə

2 "Neft, Qaz və Kimyanın Geoteknoloji Problemləri" Elmi-Tədqiqat İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ sadi_azizhanli@yahoo.com, <http://orcid.org/0009-0007-7537-2924>

² solmaz.aliyeva@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0003-4345-526X>

XÜLASƏ

Neft əsaslı polimerlər faydalı qablaşdırma xüsusiyyətləri təklif edir, lakin onların ətraf mühitə təsiri bio-əsash alternativlərə keçidi tələb edir. Tədqiqat ZnO nanohissəciklərinin/əşəri sıxlıqlı polietilenin (ASPE), ZnO nanohissəciklərinin/etilen vinil asetsopolimerinin (EVA) və ZnO nanohissəciklərinin/polilaktik turşunun (PLA) polimer matrislərinin "beşikdən qapıya" həyat dövrünün qiymətləndirilməsini (HDQ) təhlil edir. Nəticələr göstərir ki, bərpa olunan biokütlədən əldə edilən PLA, neft xammalından istehsal olunan ASPE və EVA-dan daha çox su istehlakı tələb edir. PLA istehsalının su tutumlu kənd təsərrüfatı proseslərindən asılılığı onun su izlərinə kömək edir. Bundan əlavə, enerji tələbatının müqayisəli təhlili göstərdi ki, ASPE və EVA istehsalı əhəmiyyətli dərəcədə bərpa olunmayan fosil enerji mənbələrindən, PLA istehsalı isə bərpa olunan biokütlədən və alternativ enerji mənbələrindən daha çox asılıdır. Evtrofifikasiya, qlobal istiləşmə potensialı və ekotoksiklik kimi ətraf mühitə təsir kateqoriyalarından əldə edilən nəticələr PLA ilə bağlı müxtəlif ekoloji problemləri və davamlı istehsal üsullarına ehtiyacı vurğulayır. Tədqiqat gələcək istehsal üçün material seçkən HDQ-nın əhəmiyyətini vurgulayır, ətraf mühitə daha az təsir göstərən polimerlərin istifadəsini müdafiə edir.

Açar sözlər: Həyat dövrünün qiymətləndirilməsi, Antimikrob qablaşdırma, Ətraf mühitə təsir, Polimer, Polietilen, Etlen vinil asetat, Polilaktik turşu.

ОЦЕНКА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПРОИЗВОДСТВА НАНО-ЗНО АНТИМИКРОБНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сади А. Азизханлы¹ и Солмаз Б. Алиева²

1 Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

1 Университет Сакарья, Сакарья, Турция

1 SOCAR Турция, НПЗ STAR, Измир, Турция

2 Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», Баку, Азербайджан

¹ sadi_azizhanli@yahoo.com, <http://orcid.org/0009-0007-7537-2924>

² solmaz.aliyeva@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0003-4345-526X>

РЕЗЮМЕ

Полимеры на основе нефти обладают полезными упаковочными свойствами, но их воздействие на окружающую среду требует перехода на альтернативы на биологической основе. В исследовании анализируется оценка жизненного цикла (ОЗЦ) «от колыбели до ворот» полимерных матриц наночастицы ZnO/полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), наночастицы ZnO/сополимер этиленвинилацетата (ЭВА) и наночастицы ZnO/полимолочная кислота (ПЛА). Результаты показывают, что ОЗЦ, произведенный из возобновляемой биомассы, требует большего потребления воды, чем ПЭНП и ЭВА произведенные из нефтяного сырья. Зависимость производства ПЭНП от водоемких сельскохозяйственных процессов увеличивает потребление воды. Кроме того, сравнительный анализ спроса на энергию показал, что производство ПЭНП и ЭВА существенно зависит от невозобновляемых ископаемых источников энергии, тогда как производство ПЛА в большей степени зависит от возобновляемой биомассы и альтернативных источников энергии. Результаты таких категорий воздействия на окружающую среду, как эвтрофикация, потенциал глобального потепления и экотоксичность, подчеркивают различные экологические проблемы, связанные с ПЛА, и необходимость в устойчивых методах производства. Исследование подчеркивает важность ОЗЦ при выборе материалов для будущего производства, пропагандируя использование полимеров с меньшим воздействием на окружающую среду.

Ключевые слова: Оценка жизненного цикла, Антимикробная упаковка, Воздействие на окружающую среду, Полимер, Полиэтилен, Этиленвинилацетат, Полимолочная кислота.

AĞIR NEFTLƏRİN HAZIRLANMASI ÜÇÜN KOMPLEKS TƏSİRLİ KOMPOZİSIYANIN TƏSİRİNİN TƏDQİQİ

A.V. Qasimzadə

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan
aysel.qasimzade@asoiu.edu.az, http://orcid.org/0000-0002-5461-7677

XÜLASƏ

Təqdim olunan məqalədə aqreqativ və kinetik dayanıqlığa malik su-neft emulsiyalarının deemulsasiya prosesi, ağır neft nümunələrinin donma temperaturu, dinamiki özlülüyü və həmçinin hidrogen sulfidli lay suyunda korroziya sürəti üzrə aparılmış tədqiqatların gedisi və alınmış yeni eksperimental nəticələrin təhlili öz əksini tapmışdır. Belə ki, ilk dəfə olaraq müxtəlif təyinatlı reagentlərdən istifadə edərək laboratoriya şəraitində kompleks təsirə malik şərti adı A-3 olan çoxfunksiyalı kompozisiya hazırlanmış və onun xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqat obyektiolaraq dayanıqlı su-neft emulsiyasına malik Muradxanlı və Umbakı olmaqla ağır neft nümunələrindən istifadə edilmişdir. Hər iki neft nümunəsi ağır neftlərdir və yüksəkmolekullu komponentlər olan asfalten-qatran-parafin birləşmələrinin miqdarının çox olması ilə fərqlənirlər. Xüsusilə Umbakı neftində asfalten-qatran-parafin komponentlərinin miqdarı daha çox olduğundansızlığı və özlülüyü Muradxalı nefti ilə müqayisədə daha çoxdur. Bu da Umbakı neftinin reoloji cəhətdən daha çox mürəkkəbləşmiş ağır neft olduğunu deməyə əsas verir. Qeyd etmək lazımdır ki, hər iki neftin ağır komponentləri çox olduğundan, həmin neftlərin lay suyu ilə yaratdığı emulsiyalar aqreqativ və kinetik cəhətdən dayanıqlıdır. Yeni kompozisiyanın hər iki xam neft nümunəsinin müxtəlif temperaturlarda deemulsasiya prosesinə, əmtəə və müxtəlif sulaşma dərəcəsinə malik nümunələrin donma temperaturuna və dinamiki özlülüğünə təsiri öyrənilmişdir. Həmçinin A-3 kompozisiyanın hidrogen sulfidli lay suyunda korroziya sürətinə təsiri də tədqiq edilmişdir. A-3 kompozisiyası çoxfunksiyalı olmaqla kompleks effektli təsirə malikdir və onun optimal sərf norması 600q/t-dur. Beləliklə, laboratoriya şəraitində yerinə yetirilmiş sınaqlardan alınmış nəticələrin təhlilinə əsaslanaraq yeni A-3 kompozisiyanın ağır neftlərin mədən şəraitində deemulsasiyasında və eyni zamanda nəqlə hazırlanma qurğularının daxili səthinin korroziyadan mühafizəsində iqtisadi və ekoloji baxımından səmərəli reagent kimi tətbiq edilməsi tövsiyə olunur.

Açar sözlər: deemulsasiya, korroziya, donma temperaturu, effektiv özlülük, kompozisiya, reagent, deemulqator.

Giriş

Məlumdur ki, neft sənayesi inkişaf etmiş ölkələrdə istismarın ilk dövründə olan quyulardan hasil olunan neftin sulaşma dərəcəsi olduqca kiçik rəqəmlərlə ifadə olunur. Lakin müəyyən müddətdən sonra isə quyuda suyun miqdarının artması neft quyusundan hasil olunan karbohidrogen xammalının sulaşma dərəcəsinin yüksəlməsinə səbəb olur. Məhz bu baxımdan hazırda istər respublikamızda, istərsə də neft sənayesinə malik ölkələrdə istismarın son mərhələsində olan quyularda sulaşma dərəcəsi olduqca yüksək olan ağır neftlərin hasılat payı artmaqdadır. Qeyd etmək lazımdır ki, quyularda olan neftlər və həmçininin lay suları tərkib

komponentlərin miqdrına görə fərqli olurlar. Fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müxtəlif olan lay suyunun və neftin sürətli qarışması zamanı su-neft emulsiyaları formalaşır. Məhz neftin tərkibində asfalten, qatran, parafin kimi komponentlərin və lay suyunun tərkibində əsasən mineral duzların, mexaniki qarışqların miqdarı aqreqativ və kinetik davamlı su-neft emulsiyaların yarınmasına səbəb olur. Daha doğrusu qeyd olunanların miqdarı artdıqca formalaşan su-neft emulsiyaların da dayanıqlığı artır. Ağır neftlər bu səbəbdən dayanıqlı su-neft emulsiyasına malik olurlar [1-3].

Ağır neftlərdə formalaşan dayanıqlı su-neft emulsiyalarını yenidən su və neft fazasına ayırmaq üçün daha effektli kimyəvi reagentlərin tətbiq olunması tələb edilir. Çünkü, nisbətən yüngül neftlərdə əmələ gələn su-neft emulsiyalarının deemulsasiyasında istifadə olunan deemulqatorlar ağır neftlərdə formalaşan su-neft emulsiyaların parçalanmasında az effektli olurlar. Bu səbəbdən də dayanıqlı su-neft emulsiyasına malik neftlərin nəqlə hazırlamasınday yüksək səthi aktivliyə malik kompozisiyalardan istifadə edilməsi hazırda ən mühüm məqsəd olaraqqalmaqdadır. Bu baxımından dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı tərkib komponentlərindənəsli olaraq kompozisiyaların ağır neftlərin əmələ gətirdiyi dayanıqlı su-neft emulsiyalarına təsir effektinin necə dəyişdiyini öyrənmək məqsədi ilə həmçinin laboratoriya şəraitində eyni təyinatlı reagentlərin müxtəlif nisbətlərindən yeni kompozisiyalar hazırlayaraq, onların dayanıqlı su-neft emulsiyalarının deemulsasiyasında effektliyini tədqiq etmişik. Qarşıya qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün hazırlanmış yeni A-3 kompozisiyاسının ağır neft qrupuna daxil olan Muradxanlı və Umbakı neft nümunələrinin deemulsasiya prosesinə və reoloji parametrlərinə təsiri laboratoriya şəraitində tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatın metodikası

Dissertasiya mövzusu üzrə laboratoriya şəraitində tədqiqatlar aparmaqdan ötrü “SOCAR”-ın Muradxanlı və Umbakı yataqlarından hasil olunan xam neft nümunələrindən istifadə edilmişdir. Neftlərin qeyd olunan yataqlardan seçilməsində məqsəd onların müxtəlif reo-fiziki- kimyəvi xassələrə malik olmaqla yanaşı, dayanıqlı su-neft emulsiyasına malik ağır neft tipinə aid olmasıdır. Həmçinin mövcud yataqlarda neftveriminin yüksəldilməsi üçün müxtəlif kimyəvi reagentlərdən istifadə olunur ki, buda öz növbəsində su-neft emulsiyalarının aqreqativ və kinetik davamlılığının yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Tədqiqat üçün götürülmüş neftlərin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları cədvəl.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Neft nümunələrinin fiziki-kimyəvi xarakteristikası

Nº	Göstəricilər	Muradxanlı	Umbakı
1	Sıxlıq 20°C, kg/m ³	947,3	962,5
2	Özlülük 20°C, mP·san,	2157	2246
3	Suyun miqdarı, küt, %	41	31
4	Xlor duzlarının miqdarı, mg/l	534,3	152,1
5	Mexaniki qarışqların müdari, küt, %	5,86	1,9
6	Qatranların miqdarı, küt, %	18,1	9,7
7	Asfaltenlərin miqdarı, küt, %	4,5	5,0
8	Parafinlərin miqdarı, küt, %	5,8	6,2
9	Donma temperaturu, °C	+19,5	+16

Cədvəl.1-dən göründüyü kimi tədqiqat üçün götürülmüş hər iki neft nümunələri sıxlığın, özlülüğün, xlorid duzlarının, mexaniki qarışqlarının yüksək qiyməti ilə xarakterizə olunurlar. Ümumiyyətlə cədvəldə verilən neftlərin fiziki-kimyəvi xarakteristikası onların dayanıqlı su-neft emulsiyası formalaşdırmaq xüsusiyyətinə malik olmasının göstəricisidir. Qeyd edək ki, neftlərin

reofiziki və kimyəvi xassələri əsasən aparılan analizlərin nəticəsindən aslı olur. Riyazi analizlər və nəzəri hesablamalar əsasən praktikada özünü doğrultmur. Bu səbəbdən müasir standartlara uyğun analizlərin aparması məqsədə uyğun hesab edilir [3]. Analizlərin aparılması götürülən neft nümunəsinə qoyulan tələblərin GOCT 2517-85 standartlarına cavab verməsi vacib şərtlərdəndir. Areometri neft nümunəsinin içərisinə daxil etməklə mövcud temperaturda areometrin şkalasının göstəricisinə əsasən 20°C-də neftin sıxlığını təyin edilmişdir [4]. Neftin tərkibində olan uçucu qazların 37,8°C-də yarada biləcəyi doymuş buxar təzyiqi GOCT 2517-85-ə uyğun olaraq təyin edilmişdir [5]. Neftin tərkibində suyun miqdarının təyini [6]-da, mexaniki qarışqların miqdarının təyini [7]-də, xlor duzlarının miqdarının təyini [8]-də, kükürdünlərin miqdarının təyini isə [9]-da verilmiş ardıcılıqlı üzrə həyata keçirilmişdir. Həmçinin neftin yüksəkmolekullu komponentləri olan qatran və asfaltenlərin miqdarının təyini [10]-da, parafin karbohidrogenlərin təyini isə [11]-də verilmiş metodikaya uyğun yerinə yetirilmişdir. Tədqiq olunan neft nümunələrinin dinamiki özlülüyüնü təyin etmək üçün son dərəcə dəqiq və geniş temperatur intervalında işləmə qabiliyyətinə malik olan Anton Paar SVM 3001 aparatından (-60°C-dən +135°C-ə qədər) istifadə edilmişdir. Neft nümunələrinin kinematik və dinamik özlülüklərinin təyini beynəlxalq ASTM D445 standartı əsasında aparılmışdır [12]. Qeyd etmək lazımdır ki, beynəlxalq standartlara (GOCT və ASTM-ə) görə aparılmış analizlərin nəticələri arasındaki xəta yol verilə bilən həddən çox olmamalıdır [13-14].

Neft emulsiyasının tərkibinin butulka üsulu ilə təyini şüşə qaba doldurulmuş neft nümunəsinin verilmiş temperaturda, neftdən ayrılan suyun faizlə miqdarına əsaslanır. Prosesin mexanizmi isə əvvəlcədən götürülmüş neft nümunəsinə əlavə olunmuş deemulgatorun neftlə birgə intensiv sürətdə qarışdırılmasından sonra neftdə olan emulsiyanının dağılması səbəbindən suyun ayrılmamasına əsaslanır. Butulkadakı neftin üzərinə əlavə olunan 3-4 damcı deemulgator xüsusi xassələrini, normativ tələblərə uyğun ödəməlidir. Mədəndən götürülmüş neft ilkin olaraq görünüş baxımdan analiz olunur və adı şəraitdə müyyən olunmuş zamana görə növbəti görünüş analizi aparılır. Sonda verilmiş temperatur və kimyəvi reagent əlavə olunduqdan sonra riyazi ekspres analiz vasitəsi ilə neftdən ayrılmış suyun miqdarı təyin olunur.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Tədqiqat prosesində istifadə olunan kompozisiyanın effektivliyini qiymətləndirmək bacımından ilk öncə hər iki neft nümunələrinin reagent əlavə edilməmiş halda 40, 50, 60 və 70°C temperaturlarda deemulsasiyasının zaman dan asılılığı öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl.2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Dayanıqlı su-neft emulsiyalarının deemulsasiyası

№	Neft nümunəsi Deemulsasiya müddəti, s	Temperatur, °C	Ayrılan suyun miqdarı , qr				Deemulsasiyadan sonra ballast suyun miqdarı, %
			0,5	1,0	1,5	2,0	
1	Muradxanlı	40	2,9	6,4	8,2	10,2	34,3
2	Umbakı		1,7	2,1	2,7	3,1	28,8
1	Muradxanlı	50	3,2	7,4	10,5	12,1	32,9
2	Umbakı		2,7	3,2	4,1	4,6	27,6
1	Muradxanlı	60	5,2	10,4	16,7	18,8	27,3
2	Umbakı		3,5	5,7	8,3	9,6	23,6
1	Muradxanlı	70	8,5	14,9	22,8	31,4	14,1
2	Umbakı		7,2	12,4	14,5	18,9	14,9

Cədvəl.2-dən göründüyü kimi zaman keçidkə və temperatur artdıqca emulsiyadan ayrılan

suyun miqdarda artır. Aparılmış iki saat müddətində deemulsasiya prosesindən sonra 40, 50, 60 və 70°C temperaturlarda uyğun olaraq Muradxanlı nümunəsində ballast suyun miqdarı 34.3, 32.9, 27.3, 14.1%, Umbakı neftində isə 28.8, 27.6, 23.6, 14.9% təşkil edir. Muradxanlı nefti ilə müqayisədə Umbakı neftində suyun az miqdarda ayrılması məhz onun daha dayanıqlı su-neft emulsiyası əmələ gətirməsi ilə izah etmək olar.

Aqreqativ və kinetik dayanıqlı su-neft emulsiya sistemləri formalaşdırmaq qabiliyyətinə malik ağır neftlərin hasilat payının yüksəlməsi ənənəvi texnologiyaların təkmilləşdirilməsini, karbohidrogen xammalının sonrakı emala hazırlanmasını tələb edir. Bu tip neftlərin hazırlanması və nəqlində mühüm aspekt yüksək səthi aktivliyə malik kompozisiya reagentlərin işləniləbilə hazırlanması hesab edilir. Bu baxımdan tədqiqat işinin yerinə yetirilməsi zamanı müxtəlif təyinatlı reagentlərdən yeni A-3 kompozisiyası hazırlanmış və onların çoxfunksiyalı xassələri laboratoriya şəraitində öyrənilmişdir. Cədvəl 3-də A-3 kompozisiyanın komponent tərkibi və komponent nisbətləri verilmişdir.

Cədvəl 3. Kompozisiyanın şərti adı və komponent tərkibi

Adı	Komponent tərkibi	Tərkib nisbəti
A-3	ND-12+Qossipol qətrani +izoproponol	4:1,5:0,5

İlk önce laboratoriya şəraitində A-3 kompozisiyasının 40°C temperaturda Muradxanlı və Umbakı yatağından hasil olunan xam neft nümunələrin deemulsasiyasına təsiri tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir

Cədvəl 4. 40°C-də A-3 kompozisiyasının iştirakı ilə neft nümunələrinin deemulsasiyası

Nö	Neftlər	Reagentin sərfi, q/t	Ayrılan suyun miqdarı qr	Suyun qahq miqdarı, qr	Deemulsasiyadan sonra ballast suyun miqdarı, %
1	Muradxanlı	200	24,8	16,2	21,5
		400	27,1	13,9	19,1
		600	30,6	4,4	6,9
2	Umbakı	200	11,7	19,3	21,9
		400	17,6	13,4	16,3
		600	24,2	6,8	8,9

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi kompozisiyanın qatılığı artdıqca tədqiq olunan neft nümunələrində ayrılan suyun miqdarı artır və optimal qatılıqda ən yüksək nəticə hasil olunur. Optimal qatılığda A-3 kompozisiyasının iştirakı ilə gedən deemulsasiyadan sonra iki saat müddətində ilkin sulaşma dərəcəsi 41% olan Muradxanlı və 31% sulaşma dərəcəsi olan Umbakı neft nümunələrində uyğun olaraq ballast suyun miqdarı 6.9%, 8.9%, təşkil edir. Tədqiqatın növbəti mərhələsində qeyd olunan emulsiyalı neftlərin deemulsasiyasına A-3 kompozisiyasının təsirini öyrənmək məqsədilə laboratoriya şəraitində "Butulka test" üsulu ilə təcrübələr Muradxanlı nefti üçün 50 və 60°C, Umbakı neft üçün isə 50, 60 və 70°C temperaturlarda aparılmışdır. A-3 kompozisiyası üçün nəticələr cədvəl 5 və 6-da öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 5. A-3 kompozisiyasının iştirakı ilə Muradxanlı neft nümunəsinin deemulsasiyası

İlkin sulaşma dərəcəsi %	Deemulsasiya temperaturu, °C	Sərf, q/t	Ayrılan suyun miqdarı (həcm%)				Qalıq suyun faiz miqdarı, (həcm %)	Deemulsasiyadan sonra ballast suyun miqdarı, %
			30	60	90	120		
41	50° C	300	59,7	78,9	91,2	95,4	4,6	3,0
		400	67,2	87,4	93,5	97,8	2,2	1,5
		500	78,1	90,7	95,2	99,1	0,9	0,6
		600	81,3	93,6	97,4	99,82	0,18	0,12
41	60° C	300	63,4	82,6	93,1	96	4,0	2,7
		400	70,4	88,7	95,3	98	2,0	1,4
		500	81,6	92,4	97,1	99,4	0,6	0,4
		600	85,7	94,8	98,3	99,86	0,16	0,1

Cədvəl.5-dən göründüyü kimi 50 və 60°C temperaturlarda A-3 kompozisiyanın qatılığının 300-600q/t intervalında artması zamanı ilkin sulaşma dərəcəsi 41% olan Muradxanlı neft nümunəsində ballast suyun miqdarı uyğun olaraq 3,0-0,12% və 2,7-0,1% arasında dəyişir.

Cədvəl 6. A-3 kompozisiyasının iştirakı ilə Umbakı neft nümunəsinin deemulsasiyası

İlkin sulaşma dərəcəsi %	Deemulsasiya temperaturu, °C	Sərf, q/t	Ayrılan suyun miqdarı (həcm%)				Qalıq suyun faiz miqdarı, (həcm %)	Deemulsasiyadan sonra ballast suyun miqdarı, %
			30	60	90	120		
31	50°C	300	57,4	61,9	67,2	72,6	27,4	10,96
		400	65,3	70,4	76,7	81,5	18,5	7,67
		500	68,6	70,7	75,3	84,2	15,8	6,63
		600	71,3	79,8	87,6	89,94	10,06	4,33
31	60°C	300	58,4	66,7	73,2	81,4	18,6	7,71
		400	64,5	73,7	80,1	83,6	16,4	6,86
		500	70,8	76,4	82,3	89,5	10,5	4,50
		600	79,6	88,2	91,4	94,86	5,14	2,26
31	70°C	300	65,4	86,7	94,2	97,5	2,5	1,11
		400	72,4	89,5	95,9	98,4	1,6	0,71
		500	83,2	93,1	97,8	99,5	0,5	0,22
		600	87,2	96,3	99,6	99,72	0,28	0,13

Cədvəl.6-dan göründüyü kimi 50, 60 və 70°C temperaturlarda A-3 kompozisiyanın qatılığının 300-600q/t intervalında artması zamanı ilkin sulaşma dərəcəsi 31% olan Umbakı neft nümunəsində ballast suyun miqdarı uyğun olaraq 10.96-4,33%, 7.71-2.26% və 1.11-0,13% arasında dəyişir. Cədvəllərdən göründüyü kimi məhz A-3 kompozisiyasının iştirakı ilə uyğun olaraq 31% və 41% ilkin sulaşma dərəcəsinə malik Muradxanlı və Umbakı neft nümunələrində ballast suyun faizlə miqdarı minimuma enir.

100 qramlı neft nümunəsinində olan ballat suyun faizlə miqdarına əsaslanaraq tərtib olunmuş aşağıdakı empirik formulla deemulsasiya zamanı A-3 kompozisiyasının deemulsasiya prosesi zamanı effektivlik dərəcəsi hesablanmışdır.

$$Z\% = \frac{V_0 - V}{V_0} 100\% \quad (1)$$

burada, Z%-kompozisiyanın effektivlik dərəcəsi, %, V₀-deemulsasiyadan əvvəl suyun miqdarı, %, V-deemulsasiyadan sonra ballast suyun miqdarı.

Məlum olmuşdur ki, ilkin sulaşma dərəcəsi 41% olan Muradxanlı neft nümunəsinin 50 və 60°C temperaturlarda deemulsasiyası prosesində A-3 kompozisiyanın qatılığının 300-600q/t intervalında artması effektivlik dərəcəsinin uyğun olaraq 92.7-99.7% və 93.4-99.8 % intervalında dəyişməsi ilə, ilkin sulaşma dərəcəsi 31% olan Umbakı neft nümunəsinin 50, 60 və 70°C temperaturlarda deemulsasiyası prosesində A-3 kompozisiyanın qatılığının 300-600q/t intervalında artması effektivlik dərəcəsinin uyğun olaraq 65,8-86,0%, 75,1-92,7% və 96,4-99,6 % intervalında dəyişməsi ilə nəticələnir.

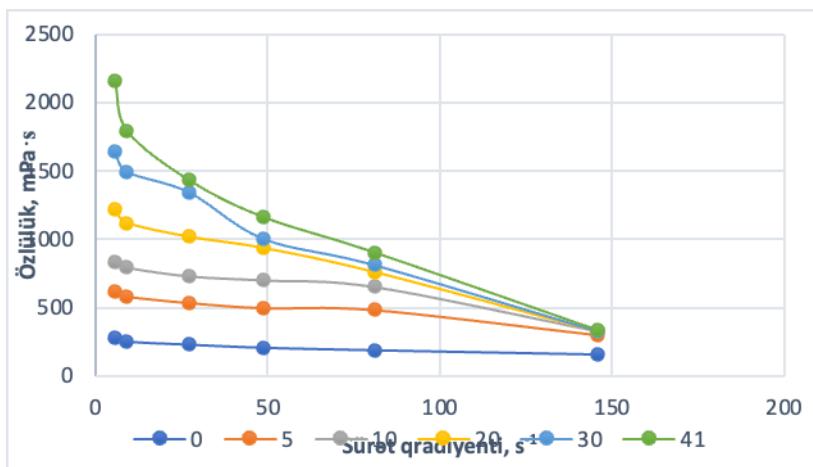
A-3 kompozisiyasının Muradxanlı və Umbakı əmtəə neft nümunələrinin donma temperaturuna təsiri laboratoriya şəraitində РД 39-3-812-82 metodikasına uyğun tədqiq edilmişdir [15]. Çoxsaylı laboratoriya sınaqların nəticələri cədvəl.7-də verilmişdir.

Cədvəl 7. A-3 kompozisiyasının əmtəə neftlərinin donma temperaturuna təsiri

Kompozisiya	C _{A-1} , q/t		t _{donma} , °C		Təsir effekti, %	
	Muradxanlı	Umbakı	Muradxanlı	Umbakı	Muradxanlı	Umbakı
A-3	0	0	+12,5	+11,0	0,0	0,0
	200	150	+8,5	+8,5	32,0	22,7
	400	300	+6,0	+6,0	52,0	45,5
	600	450	+5,0	+4,0	60,0	63,6

Cədvəldən göründüyü kimi, A-3 kompozisiyanın qatılığının 200-600q/t intervalında artması zamanı Muradxanlı və Umbakı əmtəə neft nümunəsinin donma temperaturu uyğun olaraq +8,5 - (+5,0)°C və +8,5- (+4)°C, təsir effekti isə 32,0-60% və 22,7-63,6% arasında dəyişir.

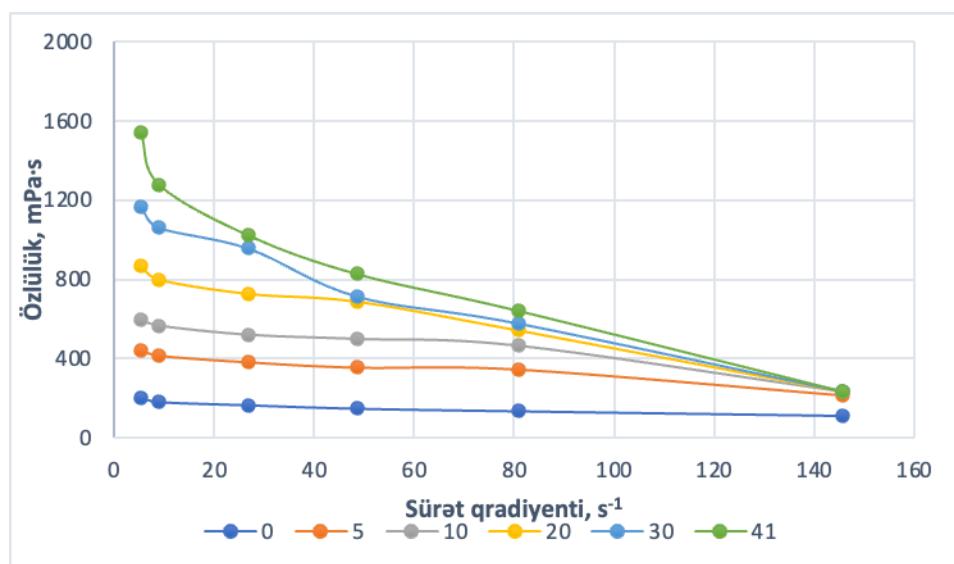
Tədqiqat işinin yerinə yetirilməsi zamanı yeni A-3 kompozisiyasının Muradxanlı və Umbakı neft nümunələrinin əmtəə və emulsiyalı formasının dinamiki özlülüyünə təsiri də laboratoriya şəraitində öyrənilmişdir. Təcrübələr Muradxanlı nefti üçün 20°C temperaturda və Umbakı nefti üçün isə 40°C temperaturda “Reotest-2” viskozimetridə yerinə yetirilmişdir. İlk önce kompozisiya əlavə edilməmiş Muradxanlı neft nümunələrinin dinamiki özlülüyünün sürət qraidiyentinin 5,4-145,8 s⁻¹ intervalında artması zamanı necə dəyişdiyi tədqiq edilmiş və alınan nəticələr qrafik.1 də verilmişdir.



Qrafikdən göründüyü kimi, özlülüğün aşağı qiyməti ilə xarakterizə olunan suyun həcminin

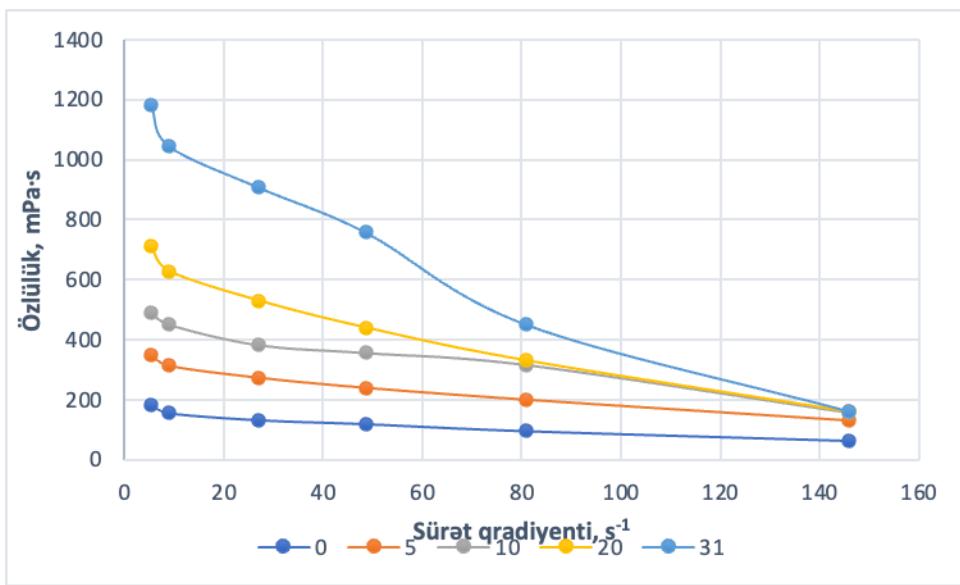
emulsiyada artmasına baxmayaraq, emulsiyanın özlülüyü yeddi dəfədən çox artır. Belə bir halin olması məhz adsorbsiya qatı və onunla bağlı olan solvat örtüyünün öz-özlüyündə yüksək dərəcədə quruluş özlülüğünə malik olması ilə əsaslandırılır. Həmçinin faza ayırma səthinin doymuş halında bu təbəqə elastikliyə və mexaniki möhkəmliyə malik olur. Qrafik.1-dən göründüyü kimi sürət qraidenti artdıqca əmtəə neftin və emulsiyanın dinamiki özlülüyü azalır. Belə ki, sürət qradiyentinin 5.4-dən 145.8 kimi yüksəlməsi əmtəə neftinin dinamiki özlülüğünün 45.4%, 5% -li emulsiyanın 51.8%, 10%-li emulsiyanın 61%, 20%-li emulsiyanın 73%, 30%-li emulsiyanın 79.8% və 41%-li emulsiyanın isə 84.6% azalması ilə nəticələnir.

Eksperimental sınaqlar A-3 kompozisiyasının optimal qatılığının əmtəə və 5, 10, 20, 30, 41% sulaşma dərəcəsi ilə xarakterizə olunan Muradxanlı neft nümunələrinə əlavə edilməklə yerinə yetirilmişdir. Viskozimetrik təcrübələrinin nəticələri qrafik.2-də verilmişdir.



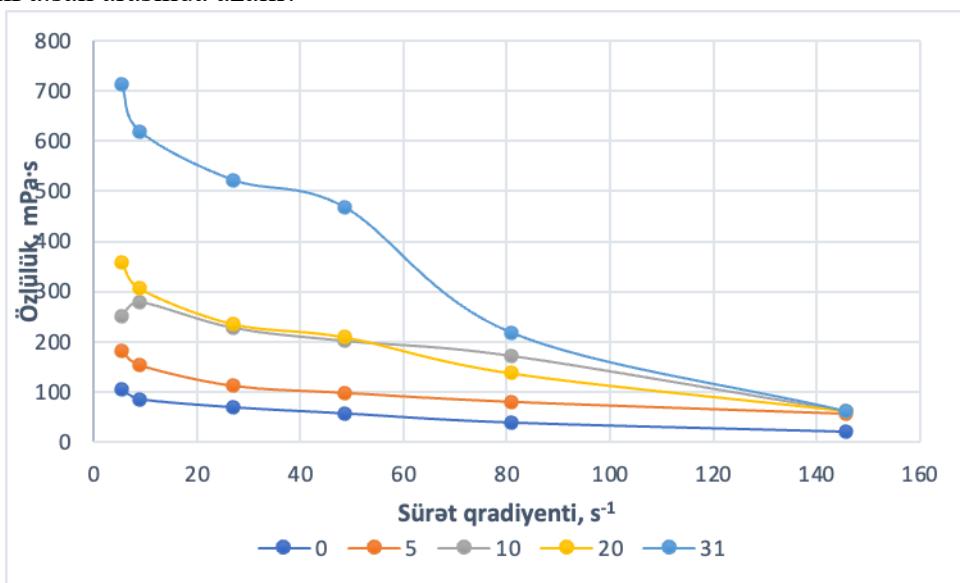
Qrafik. 2. 20°C temperaturda Muradxanlı su-neft emulsiyasının özlülüğünün sürət qradiyentindən asılılığı. (A-3)

Qrafik 2-dən göründüyü kimi tədqiq olunan sürət qradiyentində A-3 kompozisiyasının optimal qatılığının əlavə edilməsi zamanı əmtəə neftinin və 5, 10, 20, 30, 41% sulaşma dərəcəsinə malik neft nümunələrin dinamik özlülüyü uyğun olaraq 60.6, 65.7, 72.2, 80.8, 85.6 və 89.0% azalır. Bu da kompozisiyazız neft nümunələri ilə müqayisədə uyğun olaraq dinamiki özlülüğün daha 15.2%, 13.9%, 11.2%, 7.8%, 5.8% və 4.4% azalmasını göstərir. Təcrübələr kompozisiyazız və A-3 kompozisiyazızın optimal sərf normaları əlavə edilmiş Umbakı neft nümunələrində də sürət qradiyentinin 5.4-145.8 s^{-1} intervalında dəyişməsi zamanı dinamiki özlülüğünün necə dəyişdiyi öyrənilmiş və 40°C temperaturda alınan nəticələr qrafik.3 və 4-də verilmişdir.



Qrafik.3. 40°C temperaturda Umbakı su-neft emulsiyasının özlülüyünün sürət qradiyentindən asılılığı. (reagentsiz)

Qrafik 3-dən göründüyü kimi sürət qradiyentinin $5.4-145.8 \text{ s}^{-1}$ intervalında artması zamanı sulaşma dərəcəsi 0.0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 31% olan Umbakı neft nümunələrinin kompozisiya əlavə edilməmiş halda dinamiki özlülüyü uyğun olaraq 182-64, 350-130, 490-158, 710-160 və 1183-162 mPa.san arasında azalır.



Qrafik. 4. 40°C temperaturda Umbakı su-neft emulsiyasının özlülüyünün sürət qradiyentindən asılılığı. (A-3)

Qrafik 4-dən göründüyü kimi sürət qradiyentinin $5.4-145.8 \text{ s}^{-1}$ intervalında artması zamanı

sulaşma dərəcəsi 0.0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 31% olan Umbakı neft nümunələrinin A-3 kompozisiyasının optimal sərf norması əlavə edilməmiş halda dinamiki özlülüyü uyğun olaraq 105-22, 182-56, 251-61, 359-63 və 712-62 mPa.san arasında azalır.

Su-neft emulsiyاسını yaradan lay suyunun tərkibində mineral duzların, karbon qazının, hidrogen sulfid qazının və sulfat reduksiyaedici bakteriyaların olması nəqlə hazırlanma qurğularının daxili səthinin elektrokimyəvi korroziyaya uğramasına səbəb olur. Bu baxımdan kompozisiyanın tərkib hissəsi olan korroziya reagenti kimi Qossipol qətranının və A-3 kompozisiyasının deemulsasiyaedici təsir effekti ilə yanaşı korroziyadan mühafizə effekti laboratoriya şəraitində tədqiq edilmişdir. Aqressiv korroziya mühiti kimi hidrogen sulfidli lay suyundan istifadə edilmişdir. Korroziyanın sürəti həm reagentsiz, həm də reagentli mühitlərdə qravimetrik üsulla təyin edilərək, Qosipol qətranının və A-3 kompozisiyasının korroziyadan mühafizə effekti hesablanmışdır (cədvəl. 5-6).

Cədvəl 5. Hidrogen sulfidli lay suyunda Qossipol qətranının korroziyadan mühafizə effektivliyi

$C_{inq,q/t}$	S, m^2	m_1, qr	m_2, qr	m_1-m_2, qr	$K_0, q/m^2·s$	$K_{inh}, q/m^2·s$	γ	$K_p, mm/il$	$Z, %$
0	0,0013	8,6697	8,6589	0,0108	1,3840	0	0	0	0
100	0,0013	8,6697	8,6662	0,0035	1,3840	0,4429	3,12	0,496	68
150	0,0013	8,6697	8,6679	0,0017	1,3840	0,2214	6,25	0,248	84
200	0,0013	8,6697	8,6686	0,0011	1,3840	0,1384	10	0,155	90

Cədvəl.5-dən göründüyü kimi, Qossipol qətranının miqdarının 100, 150, 200q/t miqdarında artması zamanı onun mühafizə efektivliyidə uyğun olaraq, 68%, 84%, 90% qiymət almış olur.

Cədvəl 6. Hidrogen sulfidli lay suyunda A-3 kompozisiyasının korroziyadan mühafizə effektivliyi

$C_{inq,q/t}$	S, m^2	m_1, qr	m_2, qr	m_1-m_2, qr	$K_0, q/m^2·s$	$K_{inh}, q/m^2·s$	γ	$K_p, mm'il$	$Z, %$
0	0,0013	8,6697	8,6589	0,0108	1,3840	0	0	0	0
200	0,0013	8,6697	8,6676	0,0002	1,3840	0,2629	5,26	0,294	81
400	0,0013	8,6697	8,6689	0,0007	1,3840	0,0968	14,29	0,108	93
600	0,0013	8,6697	8,6694	0,0002	1,3840	0,0277	49,96	0,031	98

Cədvəl.6-dan göründüyü kimi qatılığın 200, 400, 600q/t qiymətində A-3 kompozisiyanın mühafizə efektivliyi uyğun olaraq 81%, 93%, 98%, təşkil edir.

Beləliklə, yuxarıda alınan nəticələrin müqayisəli təhlili davamlı su-neft emulsiyasına malik ağır neftlərin nəqlə hazırlanması zamanı yüksək deemulsasiyaedici effekti, donma temperaturunu və özlülüyü kəskin azaltmaqla nəql prosesini yaxşılaşdırıran və korroziyadan mühafizə effekti göstərən A-3 kompozisiyasının mədən şəraitində geniş tətbiqi iqtisadi və ekoloji baxımdan daha səmərəli olduğunu deməyə əsas verir. Çünkü, çox funksiyalı A-3 kompozisiyası emulsiyanı parçalamaqla, nəqli yaxşılaşdırmaqla yanaşı, həmdə nəqlə hazırlanma qurğularının, nəqli həyata keçirdən boru kəmərlərinin istismar və təmirlərarası müddətin artmasına səbəb olur.

Nəticə

1. İlk dəfə olaraq üç müxtəlif təyinatlı reagentlərdən istifadə edərək laboratoriya şəraitində şərti

adı A-3 olan yeni kompozisiya hazırlanaraq xassələri tədqiqat obyekti Muradxanlı və Umbakı neft nümunələri olmaqla öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, yeni kompozisiya çoxfunksiyalı olmaqla kompleks təsir effektinə malikdir. Təcrübələr zamanı kompozisiyanın 200, 400, 600q/t miqdaları götürülmüş və onun optimal sərf normasının 600q/t olduğu müəyyən edilmişdir.

2. 40, 50, 60°C temperaturda Muradxanlı yatağından hasil olunan xam neft nümunələrin deemulsasiyasına iki saat müddətində A-3 kompozisiyasının optimal qatılığının təsiri zamanı uyğun olaraq ballast suyun miqdarı 6.9%, 0.12%, 0.1% təşkil etmişdir. Kompozisiyanın 40, 50, 60, 70°C temperaturda Umbakı neft nümunələrinin deemulsasiyasına təsiri zamanı isə uyğun olaraq ballast suyun miqdarı 8.9%, 4.3%, 2.26% və 0.13% təşkil etmişdir.

3. Müəyyən edilmişdir ki, A-3 kompozisiyasının optimal qatılığının əlavə edilməsi zamanı əmtəə və 5, 10, 20, 30, 41% sulaşma dərəcəsinə malik Muradxanlı neft nümunələrin dinamik özlülüyü uyğun olaraq 60,6, 65,7, 72,2, 80,8, 85,6 və 89,0% azalır. Bu da kompozisiyasız neft nümunələri ilə müqayisədə uyğun olaraq dinamiki özlülüğün daha 15.2%, 13.9%, 11.2%, 7.8%, 5.8% və 4.4% azalmasını göstərir.

4. Sürət qradiyentinin $5.4\text{-}145.8 \text{ s}^{-1}$ intervalında artması zamanı sulaşma dərəcəsi 0.0%, 5%, 10%. 15%, 20%, 31% olan Umbakı neft nümunələrinin A-3 kompozisiyasının optimal sərf norması əlavə edilmiş halda dinamiki özlülüyü uyğun olaraq 105-22, 182-56, 251-61, 359-63 və 712-62 mPa.san arasında azalır.

5. Laboratoriya sınaqlarının nəticələrindən məlum olmuşdur ki, hidrogen sulfidli lay suyunda A-3 kompozisiyası korroziyadan mühafizədə yüksək təsir effektinə malikdir. Belə ki, qatılığın 200, 400, 600q/t qiymətində A-3 kompozisiyanın korroziyadan mühafizə efektivliyi uyğun olaraq 81%, 93%, 98%, təşkil edir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Aga-Zde, A.R., Alsafarov, M.E., Akberova A.F.: Selection of an effective demulsifier for the destruction of oil-water emulsion and research to determine compatibility with the base demulsifier. Socar Proceedings. 1, 75-82 (2018).
2. Matiev, K.I., Agha-Zade, A.G., Alsafarova M.E.: Depressor additive for high-retaining paraffinic oils. Socar Proceedings. 3, 32-37 (2018).
3. Jennings, D.W., Weispfenning, K.: Effect of shear and temperature on wax deposition cold finger investigation with a gulf of mexico crude oil. Energy Fuels. 19, 1376-1386 (2005).
4. Glushchenko, V.N.: Evaluation of the effectiveness of inhibitors of asphaltene resin paraffin deposits. Oil Economy. 5, 84-87 (2007).
5. Farhanmuthana, M., Al-Jumialyahmed, M., Al-Muhammadi, D., Ismail, A.S.: Development Of A New Method For Reducing The Loss Of Light Hydrocarbons At Breather Valve Of Oil Tanks. Energy Procedia. 141, 471–478 (2017). doi: 10.1016/J.Egypt.2017.11.061
6. Guevara, E.K., Marushkin, A.B., Sidorok, P.V., Garankov, I.N., Sukharev, K.V.: Purification of partially prepared oil from hydrogen sulfide by non-regenerable reagents. Bashkir Chemical Journal. 26, 58-61 (2019). doi: 10.17122/Bcj-2019-3-58-61
7. Abdurakhmanov, A., Orazaliyev, B., Zhusin, B., Tynysbekova, S., Krzysztofik, B.: Solutions To Pollution Problems Of Oil. Agricultural Engineering. 21, 5 -14 (2017).
8. Gurbanov, H.R. Gasimzade, A.V.: Research of the impact of new compositions on the decomposition of stable water-oil emulsions of heavy oil. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 6, 19-28 (2022).
9. Strunkin, S.I., Gladkova, N.Kh., Kuzmina, E.P., Matveev, V.V., Kaemov, S.A.: Experience Of

- Application Of Hydrocyclone Processor For Removal Of Hydrogen Sulfide And Light Mercaptans In Jsc Samaraneftegaz. Scientific And Technical Bulletin Of Nk Rosneft. 2, 75-77 (2014).
10. Aleksandrov, A.N., Rogachev, M.K., Raupov, I.R.: Study of Rheological Properties of Highly Paraffinic Oil. Oil and gas territories. 6, 52-58 (2018).
 11. Torlomoeva, A.E, Cheshkova, T., Kovalenko, E., Kovalenkot, A., Sagachenko, T.A.: Chemical Composition Of Petroleum Of Krapivinskoe Oilfield. News of the Tomsk Polytechnic University. 326, 48-55 (2015).
 12. Wilde, J.: Chemical Processing For The Fight Against Deposits Of Paraffins. Oil And Gas Technologies. 9, 25-29 (2009).
 13. Guevara, E.C., Marushkin, A.B., Sidorok, P.V., Gilmutdinov, A.T.: Cleaning Of Oil From Hydrogen Sulfide In Hydrocyclone Processors. Scientific And Technical Journal "World Of Petroleum Products". 1, 32-34 (2020). doi 10.32758/2071-5951-2020-0-01-32-34
 14. Charepitsa, S.V., Zayats, N.I., Zadreyko, Y.V., Sytova, S.: Estimation Of The Accuracy Of Methodfor Quantitative Determination Of Volatile Compounds In Alcohol Products. Proceedings Of Bstu, Series: Chemistry, Organic Substances Technology And Biotechnology. 4, 201-205 (2014).
 15. Ismayilova, F.B.: Influence Of Water Cut And Rates Of Cooling On Oil Flow. Kazakhstan Journal For Oil and Gas Industry. 3, 109-116 (2021). doi: <https://Doi.Org/10.54859/Kjogi99714>

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИИ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

F.B. Гасымзаде

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
aysel.qasimzade@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-5461-7677>

РЕЗЮМЕ

В представленной статье рассмотрен процесс деэмульгирования водонефтяных эмульсий, обладающих агрегативной и кинетической устойчивостью, температурой замерзания образцов тяжелой нефти, динамической вязкостью, а также ход исследований скорости коррозии в сероводородных пластовых водах и анализ были отражены новые экспериментальные результаты. Таким образом, впервые в лабораторных условиях с использованием реагентов различного назначения приготовлена многофункциональная композиция с условным названием А-3 комплексного действия и изучены ее свойства. В качестве объекта исследования были использованы образцы тяжелой нефти типа Мурадханлы и Умбаки со стабильной водонефтяной эмульсией. Обе пробы нефти относятся к тяжелым и различаются по количеству асфальтен-смоло-парафиновых соединений, являющихся высокомолекулярными компонентами. В частности, поскольку количество асфальтено-смоло-парафиновых компонентов в нефти Умбаки выше, ее плотность и вязкость выше, чем у нефти Мурадхали. Это говорит о том, что нефть Умбаки является реологически более сложной тяжелой нефтью. Следует отметить, что поскольку обе нефти содержат много тяжелых компонентов, образуемые этими нефтями с

пластовой водой, агрегативно и кинетически стабильны. Изучено влияние новой композиции на процесс деэмульгации как проб нефти при различных температурах, так и на температуру замерзания и динамическую вязкость товарной и проб с разной степенью разбавления. Также изучено влияние состава А-3 на скорость коррозии в сероводородных пластовых водах. Композиция А-3 многофункциональна и оказывает комплексное воздействие, оптимальная норма ее расхода составляет 600 г/т.

Таким образом, на основании анализа результатов, полученных в результате испытаний, проведенных в лабораторных условиях, рекомендуется использовать новый состав А-3 в качестве экономически и экологически эффективного реагента при деэмульгации тяжелых нефтей в горнодобывающих условиях и одновременно при анткоррозионной защите внутренней поверхности объектов транспортной подготовки.

Ключевые слова: деэмульгация, коррозия, температура замерзания, эффективная вязкость, состав, реагент, деэмульгатор.

STUDY OF THE EFFECT OF A COMPLEX EFFECT COMPOSITION FOR THE PREPARATION OF HEAVY OILS

A.V. Gasimzadeh

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
aysel.qasimzade@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-5461-7677>

ABSTRACT

In the presented article, the deemulsification process of water-oil emulsions with aggregative and kinetic stability, the freezing temperature of heavy oil samples, dynamic viscosity, and also the progress of the research conducted on the corrosion rate in hydrogen sulphide formation water and the analysis of new experimental results were reflected. Thus, for the first time, a multi-functional composition with a conventional name A-3 with a complex effect was prepared in laboratory conditions using reagents of various purposes, and its properties were studied. Heavy oil samples such as Muradkhanli and Umbaki with stable water-oil emulsion were used as the research object. Both oil samples are heavy oils and differ in the amount of asphaltene-resin-paraffin compounds, which are high-molecular components. In particular, since the amount of asphaltene-resin-paraffin components in Umbaki oil is higher, its density and viscosity are higher than Muradkhali oil. This suggests that Umbaki oil is rheologically more complex heavy oil. It should be noted that since both oils have a lot of heavy components, the emulsions formed by these oils with reservoir water are aggregatively and kinetically stable. The effect of the new composition on the deemulsification process of both crude oil samples at different temperatures, on the freezing temperature and dynamic viscosity of commodity and samples with different degrees of dilution was studied. Also, the effect of A-3 composition on the corrosion rate in hydrogen sulphide formation water was also studied. A-3 composition is multifunctional and has a complex effect, and its optimal consumption rate is 600g/t.

Thus, based on the analysis of the results obtained from the tests performed in laboratory conditions, it is recommended to use the new A-3 composition as an economically and ecologically efficient reagent in the deemulsification of heavy oils in mining conditions and at the

same time in the corrosion protection of the internal surface of transport preparation facilities.

Keywords: deemulsification, corrosion, freezing temperature, effective viscosity, composition, reagent, demulsifier.

INVESTIGATION OF Na, K, NH₄ COMPLEXES OF SULFONIC ACIDS SYNTHESIZED ON THE BASIS OF LIGHT GAS OIL FRACTION AS BACTERICIDE

A.B. Abdullazade¹, M.J. Ibragimova², V.M. Abbasov³, S.A. Mammadkhanova⁴,
D.B. Aghamalieva⁵, S.A. Seidova⁶

^{1,4} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

^{2,3,5,6} Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.G.Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

¹ abdullazade.ayssel@gmail.com

ABSTRACT

The article is devoted to the preparation of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acids synthesized on the basis of the light gas oil fraction obtained from the catalytic cracking process, the preparation of solutions of these salts in a mixture of ethyl alcohol+water and isopropyl alcohol+water, and the application of the synthesized samples as bactericide against sulfate-reducing bacteria. As a result of the research, it was determined that the bactericidal effect of the solutions of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic acid in a mixture of ethyl alcohol+water at a concentration of 150 mg/l was 95%, 91.7%, 93%, respectively. While the solution of potassium salt prepared in a mixture of isopropyl alcohol+water at a concentration of 150 mg/l showed a lower result of 78.8% bactericidal effect, the solutions of sodium and ammonium salts taken at the same concentration in a mixture of isopropyl alcohol+water showed a bactericidal effect of 92% and 91%, respectively, and the number of bacteria minimized. The bactericidal effect of solutions of Na, K, NH₄ salts of oligoalkylarylsulfonic acid in a mixture of ethyl alcohol+water at a concentration of 150 mg/l was 90.5%, 83%, 92.4%, accordingly. The solution of sodium salt prepared in a mixture of isopropyl alcohol+water showed a 94% bactericidal effect at a concentration of 150 mg/l and significantly reduced the number of bacteria. Also, it was determined that many samples of solutions of both alkylarylsulfonates and oligoalkylarylsulfonates prepared in a mixture of alcohol+water at a relatively low concentration of 75 mg/l show an effect of more than 80%.

Keywords: microbiological corrosion, sulfate-reducing bacteria, bactericide, alkylarylsulfonate, oligoalkylarylsulfonate.

Introduction

Sulfate-reducing bacteria are a group of bacteria that can thrive under a wide range of environmental conditions. This group of bacteria is found in shallow marine and freshwater basins, deep underground environments such as oil wells, hydrothermal vents, mud volcanoes, and also in pipelines [1-4]. Sulfate-reducing bacteria are anaerobic microorganisms, but they can also live under aerobic conditions. Their cell size is in the range of 0.5-1.3 x 0.8-5 μm (Desulfovibrio) and 0.5-2 x 2-9 μm (Desulfotomaculum). The cell wall of these bacteria lacks peptidoglycan, the cell membrane has a specific composition of lipids, and ribosomes are characterized by a specific sequence of nucleotides in the RNA chain [5-7]. Sulfate-reducing

bacteria use sulfate as an electron acceptor for respiratory metabolism, and eventually produce large amounts of sulfide. They have a limited nutritional spectrum, generally unable to thrive on carbohydrate sources or biopolymers, but preferentially use short-chain organic acids or alcohols, many of which can additionally oxidize hydrogen as a source of metabolic energy [8]. Sulfate-reducing bacteria play an important role in microbiological corrosion. The result of the corrosion process is the transition of a metal atom from the metal lattice to the ionic state with the formation of soluble metal oxides, hydroxides or more complex compounds. Microbiological corrosion of metals by sulfate-reducing bacteria occurs for several reasons: directly, microorganisms consume structural materials as a food source; indirectly, the exchange products of bacteria create various electrochemical concentration elements on the metal surface, aggressive chemical compounds are formed in the solution or on the metal surface, and the electrochemical potentials of the environment change as a result of the change of oxygen concentration in the solution. Sulfate-reducing bacteria adapt quickly and easily to changing physical, chemical and biological environmental conditions. They can adaptively produce enzymes (oxidoreductase and hydrolase) necessary for the transformation of the nutrient environment.

Synthesis of bactericide-inhibitors is an important condition in combating microbiological corrosion caused by sulfate-reducing bacteria. Inhibitors can change the rate of the corrosion process only if they affect the kinetics of the electrochemical reactions that determine this process. Using inhibitors, it is possible to inhibit the anodic reaction, the cathodic reaction, or both reactions simultaneously. Anodic inhibitors, when entering the corrosive environment, almost completely stop the corrosion process. Cathodic inhibitors reduce the rate of corrosion by inhibiting individual steps of the cathodic reaction or by reducing the cathode area [9,10].

Solutions of methylamine, ethylamine, butylamine salts of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acids in water, water+ethyl alcohol, water+isopropyl alcohol mixtures, and also solutions of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acids in water were synthesized to combat sulfate-reducing bacteria. It was determined that the synthesized samples have high bactericidal properties [11-13].

Experimental part

In the study, the bactericidal properties of solutions in a mixture of alcohol + water of various alkaline salts of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acids synthesized on the basis of the light gas oil fraction obtained in the catalytic cracking process were studied. First, alkylarylsulfonic acid was synthesized on the basis of aromatic hydrocarbons contained in the light gas oil fraction obtained in the catalytic cracking process. In the next step, oligoalkylarylsulfonic acid was synthesized by polycondensation reaction of alkylarylsulfonic acid with an aqueous solution of formaldehyde [14]. Na, K, NH₄ salts of sulfonic acids were synthesized, and their 15% solutions were prepared in a mixture of ethyl alcohol+water, isopropyl alcohol+water. The physicochemical parameters of the samples were determined by the accepted standard methods - density by ASTM D5002 method in DMA 4500 M device, freezing temperature by GOST 20287-91 and refraction coefficient in Abbemat 500 device and the results are given in Table 1.

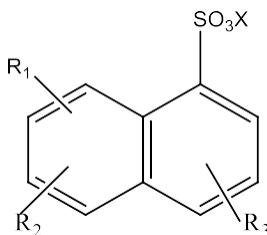
The bactericidal properties of the synthesized samples against sulfate-reducing bacteria were studied. The study of the bactericidal property was carried out using the 1143 strain of SRB "Desulfovibrio desulfuricans" according to the known method [15]. The bactericidal effect of the reagents was determined by keeping them in a thermostat for 15 days at a temperature of 32°C

and calculating the amount of H₂S formed at the end. The amount of H₂S was determined by the iodometric method and the reduction rate of sulfate-reducing bacteria was calculated (OST 39- 234-89).

Table 1. Physico-chemical properties of solutions of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acid prepared in ethyl alcohol + water, isopropyl alcohol + water mixtures

Symbol of complexes	Density, g/cm ³ , 20°C	Freezing temperature, °C	Refraction coefficient, 20°C
A ₁	0.9478	-55	1.3828
A ₂	0.9290	-40	1.3886
A ₃	0.9404	-45	1.3725
A ₄	0.9261	-37	1.3819
A ₅	0.9350	-52	1.3743
A ₆	0.9272	-40	1.3830
B ₁	0.9238	-40	1.3650
B ₂	0.9174	-40	1.3703
B ₃	0.9320	-50	1.3675
B ₄	0.9200	-37	1.3748
B ₅	0.9350	-50	1.3688
B ₆	0.9220	-43	1.3757

The chemical formula of complex salts of alkylarylsulfonic acids used in the preparation of solutions are as follows:



R₁, R₂, R₃ – H, CH₃, C₂H₅;

X – sodium (A₁, A₂), potassium (A₃, A₄), ammonium (A₅, A₆)

A₁, A₃, A₅ - solutions prepared in a mixture of ethyl alcohol + water;

A₂, A₄, A₆ - solutions prepared in a mixture of isopropyl alcohol + water.

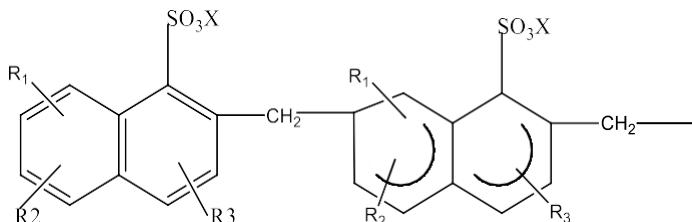
Bactericidal effect results of alkylarylsulfonates are given in Table 2. The bactericidal effect of solutions of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic acid in ethyl alcohol + water mixture at a concentration of 150 mg/l was 95%, 91.7%, 93%, respectively. The solutions prepared in isopropyl alcohol + water mixture of Na and NH₄ salts showed 92% and 91% bactericidal effect, separately, and reduced the number of bacteria.

Table 2. Bactericidal effect of solutions of Na, K, NH₄ salts of alkylarylsulfonic acid prepared in mixtures of ethyl alcohol + water, isopropyl alcohol + water

Symbol of complexes	Concentration of a substance, C-mg/l	The number of bacteria (number of cells/ml)	Content H ₂ S, mg/l	Bactericidal effect, Z -%

A ₁	50	10^3	93.5	75
	75	10^2	60	85
	150	10^1	19	95
A ₂	50	10^2	82.5	78
	75	10^1	41	89
	150	10^1	30	92
A ₃	50	10^3	116	69
	75	10^2	64	82.9
	150	10^1	31	91.7
A ₄	50	10^4	162.5	56.6
	75	10^3	112	70.1
	150	10^2	79.3	78.8
A ₅	50	10^3	125	66
	75	10^3	98.2	74
	150	10^1	24.5	93
A ₆	50	10^3	98.2	74
	75	10^2	64	82
	150	10^1	35	91
Control-1. Amount of H ₂ S in without SRB conditions		24 mg/l		
Control-2. Amount of H ₂ S in with SRB conditions		375 mg/l		
Control-3. Number of bacteria in the nutrient medium		10^8 number of cells /ml		

The chemical formula of complex salts of oligoalkylarylsulfonic acid used in the preparation of solutions are as follows:



X – sodium (B₁, B₂), potassium (B₃, B₄), ammonium (B₅, B₆)

B₁, B₃, B₅- solutions prepared in a mixture of ethyl alcohol + water;

B₂, B₄, B₆- solutions prepared in a mixture of isopropyl alcohol + water.

The bactericidal effect results of the oligoalkylarylsulfonates are given in Table 3. The bactericidal effect of solutions of Na, K, NH₄ salts of oligoalkylarylsulfonic acid in a mixture of ethyl alcohol + water at a concentration of 150 mg/l was 90.5%, 83%, 92.4%, accordingly. The solution of sodium salt prepared in a mixture of isopropyl alcohol + water showed a 94% bactericidal effect and reduced the number of bacteria to a minimum.

Table 3. Bactericidal effect of solutions of Na, K, NH₄ salts of oligoalkylarylsulfonic acid prepared in mixtures of ethyl alcohol + water, isopropyl alcohol + water

Symbol of complexes	Concentration of a substance, C-mg/l	The number of bacteria (number of cells/ml)	Content H ₂ S, mg/l	Bactericidal effect, Z -%
B ₁	50	10 ³	98	74
	75	10 ²	75	80
	150	10 ¹	35.5	90.5
B ₂	50	10 ³	119	68.2
	75	10 ²	56	85
	150	10 ¹	21	94
B ₃	50	10 ⁴	158	58
	75	10 ³	115.4	69.2
	150	10 ²	65.4	83
B ₄	50	10 ⁵	169	55
	75	10 ³	112	70.1
	150	10 ²	79.3	78.8
B ₅	50	10 ³	122.2	67.4
	75	10 ²	65.4	83
	150	10 ¹	28.3	92.4
B ₆	50	10 ⁵	189	49.6
	75	10 ⁴	132	64.8
	150	10 ²	83.4	77.7
Control-1. Amount of H ₂ S in without SRB conditions		24 mg/l		
Control-2. Amount of H ₂ S in with SRB conditions		375 mg/l		
Control-3. Number of bacteria in the nutrient medium		10 ⁸ number of cells /ml		

Table 4 shows the results of the antibacterial effects of AMDOR IK-7 and AMDOR IK-10 brand bactericide-inhibitors, which are used as a standard in the world industry.

Table 4. Bactericidal effect results of AMDOR-IK-7 and AMDOR-IK-10 brand bactericide-inhibitors

Complexes	Concentration of a substance, C-mg/l	The number of bacteria (number of cells/ml)	Content H ₂ S, mg/l	Bactericidal effect, Z -%
AMDOR-IK-7 (standart)	75	10 ⁴	84.8	60
	150	10 ³	53.2	75
	200	10 ¹	43	90
AMDOR-IK-10 (standart)	75	10 ⁴	84.8	60
	150	10 ³	44.8	80
	200	10 ¹	3	93

The synthesized samples have a stronger effect than the AMDOR IK-7 and AMDOR IK-10 bactericidal inhibitors used as a standard in the industry. Many examples of both alkylarylsulfonates and oligoalkylarylsulfonates show a bactericidal effect higher than 90% at a concentration of 150 mg/l. Standard bactericide-inhibitors achieve this result at a higher concentration of 200 mg/l. Also, while most of the synthesized samples at a concentration of 75 mg/l show a bactericidal effect higher than 80%, the standard bactericidal-inhibitors show a result of 60%.

Result

Thus, the alkaline complexes of alkylarylsulfonic and oligoalkylarylsulfonic acids at a concentration of 150 mg/l showed a bactericidal effect in the range of 91-95%, and it was determined that they are more promising bactericides than AMDOR IK-7 and AMDOR IK-10 brand bactericidal-inhibitors (bactericidal effect: 75-80%), which are used as standard bactericidal-inhibitors in the industry.

References

1. Gerard Muyzer, Alfons J. M. Stams. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology* volume 6, pages 441–454, 2008
2. Zhao Zhang, Chunhui Zhang, Yang Yang, Zhuowei Zhang, Yuanhui tang, Peidong Su, Zhiwei Lin. A review of sulfate-reducing bacteria: Metabolism, influencing factors and application in wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, Volume 376, 20 November 2022. doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134109
3. Saeid Kakooei, Mokhtar Che Ismail and Bambang Ariwahjoedi. Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review. *World Applied Sciences Journal* 17 (4): 524-531, 2012. ISSN 1818-4952
4. J. Knisz, R. Eckert, L. M. Gieg, A. Koerdt, J. S. Lee, E. R. Silva, T. L. Skovhus, B. A. An Stepec, S. A .Wade. Microbiologically influenced corrosion—more than just microorganisms, *FEMS Microbiology Reviews*, Volume 47, Issue 5, September 2023. doi.org/10.1093/femsre/fuad041

5. Brenda J. Little, Jason S. Lee. Microbiologically Influenced Corrosion, 272 pages, 2007. ISBN:9780470112441, 0470112441
6. ALCAMO I.E. Fundamentals of Microbiology, Sixth edition, Jones and Bartlett Publishers Inc., Sudbury, Massachusetts, 832 pages, 2001
7. A. Wargin*, K. Ołańczuk-Neyman, M. Skucha. Sulphate-reducing bacteria, their properties and methods of elimination from groundwater. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 4 , page 639-644, 2007
8. W. Allan Hamilton. Sulphate-reducing bacteria and their role in biocorrosion. In: Flemming, H.C., Geesey, G.G. (eds) Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 187-193, 1991. doi.org/10.1007/978-3-642-76543-8_10
9. Zhu Hailin, LU Xiaomeng, LI Xiaofen, WANG Junxia, LIU Jianhua, FENG Li, MA Xuemei, HU Zhiyong. Synthesis, Corrosion Inhibition and Bactericidal Performance of an Ammonium Salt Surfactant containing thiadiazole. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. 42(1):51 59, 2022. DOI: 10.11902/1005.4537.2021.082.
10. Rajeev P, Surendranathan A.O, Murthy Ch.S.N Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – a review // J Mater Environ Sci. v.3, No.5, p.856–869, 2012
11. Vagif M. Abbasov, Minaver J. Ibrahimova, Aysel B. Abdullazade , Durna B. Agamaliyeva, Sabina A. Seidova. Influence of various amine complexes based on alkylarylsulfonic- and oligoalkylarylsulfonic acids as bactericidal to vital activity of sulfate-reducing bacteria. PPOR, Vol. 23, No. 3, pp. 358-365, 2022
12. Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.Г. , Абдуллазаде А.Б., Агамалиева Д.Б., Сейдова С.А., Мамедова Н.М., Абдуллаева Х.А. Влияние алкиларилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии. Нефтепереработка и нефтехимия, №1, 2021
13. Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.А., Абдуллазаде А.Б., Агамалиева Д.Б., Сейдова С.А., Мамедова Н.М. Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии. Практика противокоррозионной защиты. 2020; 25(4):18-25. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2
14. Guseinov, N.I., Ibragimova, M.D., Nagiyev, V.A., & Aliyeva A.G. Synthesis of oligosulfonates based on catalytic cracking light gas oil. Azerbaijan Chemical Journal, (3), 63- 68, 2006
15. Postgate J.R., Campbell L.L. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. Bacteriol Revs, Vol.30, No.4, pp.732-738,1966.

The work was supported by the SOCAR Science Foundation within the framework of the project «Synthesis and research of bactericide-inhibitors based on the light gasoil fraction obtained in the secondary oil refining process».

YÜNGÜL QAZOYL FRAKSİYASI ƏSASINDA SİNTEZ EDİLMİŞ SULFOTURŞULARIN Na, K, NH₄ KOMPLEKSLƏRİNİN BAKTERİSİD KİMİ TƏDQİQİ

**Aysel B. Abdullazadə¹, Minavər C. İbrahimova², Vaqif.M.Abbasov², Sevinc Ə.
Məmmədaxnova¹, Durna B. Ağamaliyeva², Səbinə A. Seyidova²**

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ 1010, Bakı, 16/21 Azadlıq pr.

²Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri institutu,
AZ1025, Bakı, 30 Xocalı pr. e-mail: abdullazade.ayssel@gmail.com

ANNOTASIYA: Məqalə katalitik kreking prosesindən alınan yüngül qazoyl fraksiyası əsasında sintez olunmuş alkilarilsulfo- və oligoalkilarilsulfoturşuların Na, K, NH₄ duzlarının alınmasına, bu duzların etil spirti+su və izopropil spirti+su qarışığında məhlullarının hazırlanmasına və sintez edilmiş nümunələrin sulfatreduksiyaedici bakteriya əleyhinə bakterisid kimi tətbiqinə həsr olunmuşdur. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 150 mq/l qatılıqda alkilarilsulfoturşunun Na, K, NH₄ duzlarının etil spirti+su qarışığında olan məhlullarının bakterisid effekti müvafiq olaraq 95%, 91.7%, 93% olmuşdur. Kalium duzunun izopropil spirti+su qarışığında hazırlanmış məhlulu 150 mq/l qatılıqda daha aşağı nəticə 78.8% bakterisid effekt göstərdiyi halda, eyni qatılıqda götürülmüş natrium və ammonium duzlarının izopropil spirti+su qarışığında hazırlanmış məhlulları uyğun olaraq 92% və 91% bakterisid effekt göstərərək bakteriyaların sayını minimuma endirmişdir. 150 mq/l qatılıqda oligoalkilarilsulfoturşunun Na, K, NH₄ duzlarının etil spirti+su qarışığında olan məhlullarının bakterisid effekti müvafiq olaraq 90.5%, 83%, 92.4% olmuşdur. Natrium duzunun izopropilspirti+su qarışığında hazırlanmış məhlulu isə 94% bakterisid effekt göstərərək bakteriya sayını əhəmiyyətli dərəcədə azaltmışdır. Həmçinin, müəyyən edilmişdir ki, həm alkilarilsulfonatların, həm də oligoalkilarilsulfonatların spir+su qarışığında hazırlanmış məhlullarının nisbətən aşağı- 75mq/l qatılıqda götürülmüş bir çox nümunələri 80%-dən yuxarı təsir effekti göstərir.

ИССЛЕДОВАНИЕ Na, K, NH₄-КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФОКИСЛОТ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЛЁГКОЙ ФРАКЦИИ ГАЗОЙЛЯ КАК БАКТЕРИЦИД

**Абдуллазаде А.Б¹, Ибрагимова М.Дж.², В.М. Аббасов.³, Мамедханова С.А.⁴,
Агамалиева Д.Б.⁵, Сейдова С.А.⁶**

^{1,4} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

^{2,3,5,6} Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиев, Баку, Азербайджан

abdullazade.ayssel@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена получению Na, K, NH₄ солей алкиларилсульфо- и олигоалкиларилсульфокислот, синтезированных на основе легкой газойлевой фракции, полученной в процессе катализического крекинга, приготовлению растворов этих солей в смеси этилового спирта, воды и изопропилового спирта+вода, а также применение синтезированных образцов в качестве бактерицида против сульфатредуцирующих бактерий. В результате исследований установлено, что бактерицидное действие растворов

Na, K, NH₄ солей алкиларилсульфокислоты в смеси этиловый спирт+вода в концентрации 150 мг/л составило 95%, 91,7%, 93% соответственно. В то время как раствор калийной соли, приготовленный на смеси изопропиловый спирт+вода в концентрации 150 мг/л, показал меньший результат - 78,8% бактерицидного действия, растворы натриевой и аммониевой солей, взятые в той же концентрации в смеси изопропила спирт+вода показал бактерицидный эффект 92% и 91% соответственно, а количество бактерий сведено к минимуму. Бактерицидное действие растворов солей Na, K, NH₄ олигоалкиларилсульфокислоты в смеси этиловый спирт+вода в концентрации 150 мг/л составило 90,5%, 83%, 92,4% соответственно. Раствор натриевой соли, приготовленный на смеси изопропиловый спирт+вода, показал 94% бактерицидный эффект в концентрации 150 мг/л и значительно снизил численность бактерий. Также установлено, что многие образцы растворов как алкиларилсульфонатов, так и олигоалкиларилсульфонатов, приготовленных на смеси спирт+вода при относительно низкой концентрации 75 мг/л, демонстрируют эффект более 80%.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, сульфатредуцирующие бактерии, бактерицид, алкиларилсульфонат, олигоалкиларилсульфонат.

ULTRASƏSLƏ İŞLƏNMİŞ TƏBII NEFT TURŞULARININ XROM DUZUNUN KATALITİK İŞTİRAKİNDА 135-360°C-DƏ QAYNAYAN NEFT FRAKSIYASININ PARAFİN KONSENTRATININ OKSIDLƏŞMƏSİ

**Əliyeva A.Z., Yunusov S.H., Kərimova Ü.Ə., Əliyeva S.Q., Bəbirova G.Q., Mehdiyeva N.Ə.,
Ağayev Ü.i.**

ARETN akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
aygundcs@yahoo.com

XÜLASƏ

Təqdim olan iş Azərbaycanın Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən neftin 135-360°C-də qaynayan fraksiyasından ayrılan parafin konsentratının ultrasəslə işlənmiş təbii neft turşularının xrom duzunun katalitik iştirakı ilə maye fazada oksidləşməsinə həsr olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlar zamanı müəyyən olunmuşdur ki, parafin konsentratının oksidləşməsi reaksiyalarda 0.1% miqdardında təbii neft turşularının xrom duzunun katalitik iştirakında ultrasəs reaksiyanın sürətlənməsinə və zamanın 3 dəfə azalmasına səbəb olur.

Açar sözlər: utrasəs dalğaları katalizdə, maye fazada oksidləşmə, kataliz, parafin konsentratı, təbii neft turşularının xrom duzu.

Giriş hissə

Müasir katalizin problemləri kimyəvi reaksiyanı sürətləndirən yeni katalitik sistemlərinin seçimi və axtarışındadır [1,2]. Tədqiqatçılar aktiv bir katalizatoru seçərkən quruluşuna, tərkibindəki metala və onun aktivliyinin artırılmasına hər hansı bir fiziki təsirin seçimində diqqətlə yanaşırlar [3,4]. Həmçinin, yüksək tezlikli ultrasəs dalğalarına malik olan, molekullararası toqquşmaların çoxsaylı imkanlarını həyata keçirən, faza sərhəddinin xüsusi səth sahəsini artırıran, kimyəvi reaksiyaların sürətlənməsinə imkan yaradan ultrasəs kavitasiya üsuludur [5].

Bu gün dünyada yağ turşularının çoxşaxəli tətbiq sahələri onların alınması prosesinin təkmilləşdirilməsini və xammal bazasının genişləndirilməsini tələb edir [6-8]. Bunların ehtiyatı da Respublikamızın xam neftinin tərkibində olan parafin karbohidrogenləridir. Onların da neftin tərkibindən karbamid üsulu ilə çıxarılması mümkündür [9]. Normal quruluşlu doymuş və doymamış alifatik karbohidrogenlər karbamidlə birləşərək kompleks yaradırlar. Məhsulun karbamidlə birləşməsi xüsusiyəti onun kimyəvi təbiətindən yox molekulun ölçüsü və konfiqurasiyasından asılıdır. Molekulunda ən azı altı karbon atomu saxlayan n-alkanlar adı şəraitdə karbamidlə kompleks yaradır. Bu rəqəm 50-yə qədər arta bilər [9].

Təqdim olunan iş ultrasəslə işlənmiş təbii neft turşularının xrom duzunun katalitik iştirakında Azərbaycanın Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən neftin 135-360°C-də qaynayan fraksiyasından karbamid deparafinləşmə üsulu ilə ayrılmış parafin karbohidrogenlərinin maye fazada havanın oksigeni ilə oksidləşməsinə həsr edilmişdir.

Təcrübi hissə

Tədqiqatların həyata keçirilməsi üçün I-ci mərhələdə Azərbaycan neftinin nümunəsi Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülüb fiziki göstəriciləri təyin olunmuşdur: Kin. özlülük, mm^2/san , 20°C (Stabinger SVM cihazı, ATM D445 metodu ilə) - 394,35; Kin. özlülük, mm^2/san , 40°C (Stabinger SVM cihazı, ASTM D445 metodu ilə) - 48,756; Sıxlıq, q/sm^3 20°C (DMA 4500M cihazı, ASTM D5002 metodu ilə) - 0,8952.

«APH-2» (GOCT 11011-85) laboratoriya aparatına Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən xam neftdən 2765 q doldurulmuşdur. Fraksiyalasdırılan neftin qaynama başlanqıç temperaturu 30°C olaraq 135°C -yə kimi I fraksiya - 260 q və $135-200^\circ\text{C}$ -də II fraksiya - 155 q olmuşdur. 2-4 c.st. atmosfer təzyiqində $200-360^\circ\text{C}$ -də qovulan III fraksiya 605 q miqdardında ayrılmışdır.

II mərhələdə Azərbaycanın Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən neftin $135-360^\circ\text{C}$ -də qaynayan fraksiyalarından karbamid deparafinləşmə yolu [9] ilə ayrılan parafin karbohidrogenlərinin təbii neft turşularının xrom duzunun katalitik iştirakında maye fazada havanın oksigeni ilə oksidləşməsi barbotaj tipli reaktorda aparılmışdır [2].

Təbii neft turşularının xrom duzunun otaq temperaturunda ($T=25^\circ\text{C}$) ultrasəslə emalı “Hielscher” (Ultrasəs Texnologiyası, Almaniya istehsalı, UP200St (işləmə tezliyi -26 kHz) markalı kavitasiya qurğusunda aparılmışdır. Ultrasəs kavitasiya prosesində, diametri 7 mm və amplitudası $190 \mu\text{m}$ olan titan sonotroodu s26d7-dən istifadə edilmişdir.

Ultrasəslə işlənmiş təbii neft turşularının xrom duzunun iştirakında Azərbaycanın Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən neftin $135-360^\circ\text{C}$ -də qaynayan fraksiyalarından ayrılan parafin karbohidrogenlərinin maye fazada havanın oksigeni ilə oksidləşməsi reaksiyalarının nəticələri $((\text{RCOO})_3\text{Cr})$ -un miqdarı – 0.1%; USD – 1 dəq) cəd. 1-də təsvir edilmişdir.

Cədvəl 1.

RHs	Kat-r	Reak. müd., saat	USD	Oksidatın T.ə., mqKOH/q	SYT		SOYT	
					Çıx. %	T.ə., mqKOH/q	Çıx. %	T.ə., mqKOH/q
Paraf.fr. [10,s.129]	$(\text{RCOO})_3\text{Cr}$	12	-	38.0	-	-	-	-
$135-360^\circ\text{C}$	$(\text{RCOO})_3\text{Cr}$	4	+	80,6	25.6	190.9	43.6	220.2

T.ə. – turşu ədədi; SYT-sintetik yağı turşuları; SOYT-sintetik oksiyag turşuları; oksidat – reaksiya məhsulu; RHs-parafin konsentratı; USD – ultrasəs dalgaları.

Müzakirə və nəticələr

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, təbii neft turşularının xrom duzunun $((\text{RCOO})_3\text{Cr})$ iştirakı ilə aparılan oksidləşmə prosesi zamanı 12 saat müddətində oksidatın (reaksiya məhsulu) T.ə. = 38.0 mqKOH/q olur [10,s.129]. Ultrasəslə işlənmiş təbii neft turşularının xrom duzu ilə işə aparılan reaksiya zamanı oksidatın turşu ədədi 4 saat müddətində 80.6 mqKOH/q olur. Bu da reaksiyaya sərf olunan vaxtin 3 dəfə az olması deməkdir.

Ultrasəslə işlənmiş təbii neft turşularının xrom duzunun $((\text{RCOO})_3\text{Cr})$ iştirakında Azərbaycanın Kürsəngi yatağının 806 №-li quyusundan götürülən neftin $135-360^\circ\text{C}$ -də qaynayan fraksiyalarından ayrılan parafin karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşməsi reaksiyalarının nəticələrindən (Cəd.1) məlum olur ki, istifadə olunan ultrasəs reaksiyanın sürətlənməsinə və

zamanın 3 dəfə azalmasına səbəb olur.

References

1. E.B.Zeynalov, A.Z.Aliyeva, J.F.Friedrich Factors Affecting the Intrinsic Anti-Oxidative Activity of Carbon Nanofibers - Metallic Impurities // MP Materials Testinq», Munxen, 2009, V 51, № 4, p. 209-214
2. Zeynalov E., Friedrich J., Meyer-Plath A., Hidde G., Nuriyev L., Aliyeva A., Cherepnova Y. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation // Applied Catalysis A: General. 454, pp. 115-118.
3. Алиева А.З., Керимова У.А., Ибрагимова З.М., Дадашева Н.Р., Касумова Л.Х., Алиева А.А. Жидкофазное аэробное окисление пентадекана в присутствии различных катализаторов // Респ. Конф. Посв. 90-летию акад. Н.М-И. Сеидова «Катализаторы, олефино-основные масла», 19-20 май, 2022, стр. 133
4. Керимова У.А. Механизм реакции жидкокомпозитного аэробного окисления углеводородов в присутствии металлов содержащих катализаторов // Технология нефти и газа, 2023, № 2(145), стр. 18-21
5. Oruji Sh., Khoshbin R., Karimzadeh R. Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time, Fuel Proc. Technol., 2019, 176(1), pp 283-295
6. P. K. T. Oldring and N. Tuck, Resins for Surface Coatings, Alkyds & Polyesters. Wiley, 2000
7. D. D. Andjelkovic, M. Valverde, P. Henna, F. Li, and R. C. Larock, "Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships," Polymer, vol. 46, no. 23, pp. 9674–9685, Nov. 2005
8. Moghis U.Ahmad, Fatty acids, Chemistry, Synthesis and Applications, Academic Press, 2017
9. Э.Ш. Абдуллаев Научные основы и технология процесса депарафинизации нефтепродуктов раствором карбамида в изопропиловом спирте, Баку, 2000, Азерб. энциклопедия, 236 стр.
10. Академик Б.К. Зейналов, Жизненный путь – в вечном поиске стремлении к вершинам науки, Баку, 2017, 521 стр.

ОКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА НЕФТИНОЙ ФРАКЦИИ 135-360°C В ПРИСУТСТВИИ ХРОМОВОЙ СОЛИ ПРИРОДНЫХ НЕФТИНЫХ КИСЛОТ, ОБРАБОТАННОЙ УЛЬТРАЗВУКОМ

Алиева А.З., Юнусов Ш.Х., Каримова У.А., Алиева С.Г., Бабирова Г.Г., Мехтиева Н.А., Агаев У.И.

APETN Институт Нефтехимических Процессов имени акад.Ю.Г.Мамедалиева, Баку, Азербайджан
aygundcs@yahoo.com

РЕЗЮМЕ

Представленная работа посвящена аэробному жидкокомпозитному окислению парафинового концентрата, выделенного из фракции 135-360°C нефти Курсангинского месторождения Азербайджана скважины №806, в присутствии хромовой соли природных нефтяных

кислот, обработанной ультразвуком.

В ходе проведенных исследований установлено, что ультразвук способствует ускорению реакции окисления парафинового концентратса при катализитическом присутствии хромовой соли природных нефтяных кислот, в количестве 0.1%, и сокращению продолжительности реакции в 3 раза.

Ключевые слова: ультразвуковые волны в катализе, жидкофазное окисление, катализ, парафиновый концентрат, хромовая соль природных нефтяных кислот.

OXIDATION OF PARAFFIN CONCENTRATE of oil FRACTION 135-360OC IN THE PRESENCE OF CHROME SALT OF NATURAL PETROLEUM ACIDS, TREATED BY ULTRASONIC

Aliyeva A.Z., Yunusov S.H., Karimova U.A., Aliyeva S.Q., Babirova G.Q., Mehdiyeva N.A., Ağayev U.İ.

ARETH Institute of Petrochemical Processes named after Acad. Y.H. Mamedaliev, Baku, Azerbaijan
aygundes@yahoo.com

ABSTRACT

The presented work is devoted to the liquid-phase oxidation of ultrasonic-treated natural petroleum acids of paraffin concentrate isolated from the fraction boiling at 135-3600C from well No. 806 of the Kursanginskoye field in Azerbaijan with the catalytic presence of chromium salt. In the course of the studies, it was found that the presence of 0.1% chromic salt of natural petroleum acids in the oxidation reactions of paraffin concentrate accelerates the ultrasonic reaction and reduces the time by 3 times.

Key words: ultrasonic waves in catalysis, liquid-phase oxidation, catalysis, paraffin concentrate, chromic salt of natural petroleum acids.

STUDY OF THE POLIMERIZATION OF METHACRYLIC ACID METHYL ESTER IN AN IONIC LIQUID MEDIUM

Pashayeva Ziyarat Naghi¹, Ibragimova Minaver Jafar², Amirli Fariz Ali³, Abdullayeva Fakhriya Muhammad⁴, Safarov Sabutay Qafar⁵

^{1,2,4} Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan

^{1,3,4,5} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

² minaver-ibrahimova@rambler.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

⁴ faxriye85@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

ABSTRACT

This study explores the radical polymerization of methacrylic acid methyl ester in ionic liquids derived from formic acid and diethylamine or morpholine. Investigating the impact of various factors, including initiator type, concentration, and polymerization conditions, we highlight the influence on monomer conversion and resulting polymer characteristics. The findings underscore the potential for precise regulation of polymethyl methacrylate properties through the selection of ionic-liquid solvents and reaction conditions. The study concludes by emphasizing the synthesis of polymethyl methacrylate with a narrow polydispersity index in an ionic liquid environment based on morpholine and formic acid.

Keywords: polymethyl methacrylate, ionic liquids, radical polymerization, methacrylic acid methyl ether, formic acid, diethylamine, morpholine.

Introduction

As is known polyacrylates are one of the well-studied and accessible polymers that have found wide application in various fields of industry, from medicine to building structures. One of the well-known acrylic polymers is polymethyl methacrylate (PMMA), which is known as organic glass and is in demand in lighting engineering, medicine, aircraft and mechanical engineering.

This polymer is known as a high-molecular compound that has good chemical resistance, successfully combines rigidity, density and impact strength, and the main areas of application of polymethyl methacrylate are determined by its main quality - high transparency[1, 2].

At the current stage of macromolecular chemistry development, the exploration of novel, efficient, and environmentally friendly approaches to well-known polymers is highly relevant and extensively investigated. The incorporation of new catalytic systems and reaction media into polymer chemistry plays a crucial role in addressing this challenge. In recent years, ionic liquids (ILs) have been actively employed as alternatives to conventional solvents in both organic reactions and polymer synthesis [3-5].

In this regard, we carried out a study of the radical polymerization of methacrylic acid methyl ester (MAME) in the environment of ionic liquids based on formic acid and diethylamine or

morpholine. The influence of the ratio of ionic liquid to methacrylic acid methyl ester, the concentration and nature of the radical initiator (benzoyl peroxide (BP), cumene hydroperoxide (CHP)), as well as temperature and polymerization duration on the conversion of methacrylic monomer and the molecular weight of the resulting polymer was studied.

Experimental part

Polymerization of methacrylic acid methyl ester in the environment of synthesized ionic liquids was carried out by a radical mechanism. The process was carried out in sealed glass ampoules in an inert environment. For this purpose, the corresponding ionic liquid was loaded into a glass ampoule and, in order to remove air entrained in the liquid, the system was degassed by vacuuming at room temperature for 20 minutes. Then a methacrylic monomer with a calculated amount of a radical initiator pre-dissolved in it was added to the ionic liquid. After repeated freezing and vacuuming, the ampoule was sealed and placed in a thermostat. For comparison, the polymerizations of the indicated methacrylic acid esters were carried out under similar conditions in an organic solvent – benzene.

Depending on the nature of the ionic liquid used as the reaction medium, the polymerization process of methacrylic acid esters occurs in a homogeneous or heterogeneous phase. In the case of the process occurring in a heterogeneous phase, the separation of the resulting polymer from the unreacted part of the monomer, as well as the solvent - ionic liquid, was carried out by conventional filtration. And in the case of the process occurring in a homogeneous phase, the resulting polymers were isolated by precipitation from benzene solutions in ethanol. To remove the remnants of the unreacted part of the monomer, as well as the ionic liquid used as the reaction medium, the isolated polymer mass is washed with ethyl alcohol.

Results and discussion

Polymerization of methacrylic acid methyl ester in an ionic liquid medium - diethylammonium formate. The studies carried out have established that the polymerization of MAME in the ionic-liquid medium diethylammonium formate, as well as the polymerization of BMA [6], occurs in a heterogeneous environment, with the resulting polymer precipitating. For all studied ratios of monomer to ionic liquid (1.0: 0.5 - 2.0 wt) for 10 hours of polymerization, the polymer yield ranges from 87.4-98.0% wt (Table 1). Thus, with a weight ratio of monomer: ionic liquid of 1:2 (solution concentration - 33% wt), a polymerization temperature of 80°C, the amount of radical initiator BP of 0.2% wt and a reaction duration of 10 hours, the yield of polymethyl methacrylate is 89.9% wt. Under other identical conditions, with an equal weight ratio of monomer and ionic liquid (solution concentration 50% wt) - 87.4 wt%, and at a weight ratio of 1:0.5 wt (solution concentration 67.7% wt), as in the case of polymerization of butyl methacrylate, the maximum yield of polymethyl methacrylate is observed - 98% of the mass. With an increase in the initiator concentration to 0.5%, at equal weight ratios of monomer and ionic liquid, the conversion of the monomer increases significantly and the yield of the polymer product after 10 hours of polymerization is 98% by weight.

A study of the influence of the nature of the initiator on the polymerization process showed that during the polymerization of methyl methacrylate with the participation of a radical initiator - CHP in the environment of the specified ionic liquid, a relatively low polymer yield is observed, compared to polymerization in the presence of BP under identical conditions. Thus, with an equal mass ratio of monomer to ionic liquid and a CHP concentration of 0.5%, the polymer yield is only 52%, while under identical conditions using the radical initiator BP, the polymer yield was 98% (Table 1).

Table 1. Polymerization of MMA in an ionic liquid medium based on formic acid and diethylamine

MMA: IL	Initiator, %		T ⁰ C	Duration of polymerization, h	Yield, %mass	Characteristic viscosity	Average molecular weight
	BP	CHP					
1:0.5	-	0.2	130	10	58.14	0.42	136000
1:1	-	0.5	130	10	52.59	0.32	94000
1:2	-	0.2	130	10	56.7	0.38	112000
1:0.5	0.2	-	80	10	98.0	1.53	726000
1:1	0.5	-	80	10	98.0	1.05	447000
1:1	0.2	-	80	10	87.4	1.21	523000
1:2	0.2	-	80	10	89.8	1.38	538000

In this case, the polymethacrylate obtained with the participation of CHP as an initiator, depending on the reaction conditions, was characterized by a significantly low molecular weight (94000-136000) compared to the polymethacrylate obtained under identical conditions with the participation of BP as an initiator (447000 - 726000). These data may be related to the temperature condition of polymerization, since with the participation of CHP, polymerization was carried out at relatively high temperatures – 130°C, where, apparently, along with initiated polymerization, thermal polymerization also takes place.

Polymerization of methyl methacrylate in an ionic liquid medium - morpholiniformate. In the case of the polymerization of MAA in the ionic liquid morphoformate, despite the fact that the process from beginning to end proceeds under homogeneous conditions with the formation of transparent solid solutions, the same patterns are observed. With increasing monomer concentration in the ionic liquid medium, initiator concentration and polymerization time, the yield of polymethyl methacrylate increases. Thus, with an equal weight ratio of monomer to ionic liquid, concentration of the BP initiator equal to 0.2% by weight, polymerization time of 10 hours, the yield of polymethyl methacrylate is 86.9% by weight, and with an increase in the polymerization time to 15 hours, the yield of the polymer under the same conditions increases and amounts to 97.25% of the mass.

If we take into account that the resulting polymer product is released by precipitation, then the obtained value of the polymer yield indicates almost complete conversion of the monomer under the specified polymerization conditions. With an increase in the concentration of the radicalinitiator benzoyl peroxide to 0.5% by weight, almost complete conversion of the monomer into a polymer product is observed with a polymerization time of 10 hours and the yield of polymethyl methacrylate is 99.0%.

Table 2. Polymerization of MMA in an ionic-liquid medium – morpholiniformate.

MMA: IL	BP initiator, %	T ⁰ C	Duration of polymerization, h	Yield, %	Characteristic viscosity, dl/g	Average molecular weight
1:1	0.2	80	10	86.9	2.29	1231000
1:1	0.2	80	15	97.25	2.31	1253040
1:2	0.2	80	10	89.76	1.26	565000
1:4	0.2	80	10	80.62	1.47	692000
1:1	0.5	80	10	99.0	2.03	1053000

A study of the influence of the monomer concentration in the ionic liquid on the

polymerization process showed that, under other identical polymerization conditions at a polymerization temperature of 80° C and a polymerization duration of 10 hours, an initiator concentration of 0.2% by weight with an increase in the ratio of ionic liquid to monomer by 4 times, that is, dilution of the reaction medium (solution concentration 20% wt), the polymer yield decreases and amounts to 80.62% wt, compared to the polymer yield (86.9%) at a solution concentration of 50% wt., which is associated with an increase in the viscosity of the solution during polymerization in ionic -liquid environment.

Conclusion

Analysis of the results obtained suggests the possibility of regulating the molecular weight and molecular weight distribution of polymethyl methacrylate by selecting an ionic-liquid solvent, as well as reaction conditions. Detailed studies have revealed that polymethyl methacrylate with a relatively narrow polydispersity index can be synthesized by carrying out the polymerization process of methyl methacrylate in an ionic liquid environment based on morpholine and formic acid, with a monomer concentration in the initial mixture of 33% wt.

References

1. Ali U., Karim K. J. B. A., Buang N. A. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA) //Polymer Reviews. – 2015, T. 55, №. 4, с. 678-705.
2. Zafar M. S. Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update //Polymers. – 2020, Vol. 12, №. 10, с. 2299.
3. Durga G. et al. Ionic liquids: From a solvent for polymeric reactions to the monomers for poly (ionic liquids) //Journal of Molecular Liquids. – 2021, Vol. 335, p. 116540.
4. Berezianko I. A., Kostjuk S. V. Ionic liquids in cationic polymerization: A review //Journal of Molecular Liquids. – 2024, p. 124037.
5. Ибрагимова М. Д. и др. Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора //Химия в интересах устойчивого развития. – 2015, Т. 23, №. 3, с. 225-234.
6. Ибрагимова М. Д. и др. Радикальная полимеризация бутилового эфира метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2017, №. 1, с. 21-26.

METAKRİL TURŞUSUNUN METİL EFİRİNİN İON MAYE MÜHİTİNDƏ POLİMERLƏŞMƏSİNİN TƏDQİQİ

Paşayeva Ziyarət Nağı¹, İbrahimova Minaver Cəfər², Əmirli Fariz Əli², Abdullayeva Fəxriyyə Məhəmməd¹, Səfərov Sabutay Qafar²

¹ Akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

²minaver-ibrahimova@rambler.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

⁴fəxriye85@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

⁵sabutays13@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0002-3260-9382>

XÜLASƏ. Tədqiqat işində qarışqa turşusu və dietilamin və ya morfolin əsasında sintez edilmiş ion mayelərində metakril turşusunun metil efirinin radikal polimerləşməsi tədqiq edilmişdir. Metilmətakrilatın ion maye mühitində polimerləşmə prosesinə müxtəlif amillərin, o cümlədən ion maye həllədicinin təbiəti, monomerə nisbətinin, temperaturun, inisiatorun təbiəti və miqdarının, polimerləşmə müddətinin təsiri tədqiq olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlarnəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ion-maye həllədicilərin və reaksiya şəraitində asılı olaraq alınmış polimetilmətakrilatın xassələrini tənzimlənmək mümkündür. Belə ki, morfolin və qarışqaturşusu əsasında ion maye mühitdə alınmış polimetilmətakrilat dar polidisperslik indeksi ilə xarakterizə olunurlar.

Açar sözlər: polimetilmətakrilat, ion mayeləri, radikal polimerləşmə, qarışqa turşusu, dietilamin, morfolin

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ

**Пашаева Зиярат Наги¹, Ибрагимова Минавер Джадар¹, Амирли Фариз Али²,
Абдуллаева Фахрия Мухаммад¹, Сафаров Сабутай Гафар¹**

¹ Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

²minaver-ibrahimova@rambler.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

⁴fəxriye85@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

⁵sabutays13@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0002-3260-9382>

АБСТРАКТ. В представленном материале приведены результаты исследований радикальной полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты в среде ионных жидкостей на основе муравьиной кислоты и диэтиламина или морфолина. Изучено влияние соотношения ионной жидкости к метилметакрилату, концентрации и природы радикального инициатора, а также продолжительности полимеризации на конверсию метакрилового мономера. Полученные данные указывают на возможность регулирования свойств полученного полимера посредством выбора ионно-жидкостной среды и условий реакции. Так, полиметилметакрилат полученный в ионно-жидкостной среде на основе морфолина и муравьиной кислоты характеризовался с узким индексом полидисперсности.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, ионные жидкости, радикальная полимеризация, муравьиная кислота, диэтиламин, морфолин.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ОКСИКИСЛОТ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ф.А.Гусейнова, Х.М.Алимарданов, Н.И.Гаривов, Г.А.Гаджиева

Институт Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева, Азербайджан, Баку
farida.rahimova@rambler.ru

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция получения алифатических альдегидов и гидроксикислот жидкофазным катализитическим рециклизацонным окислением циклогексена пероксидом водорода. Найдены оптимальные условия реакции окислительной рециклизации циклогексена в алифатические альдегиды и гидроксикислоты в присутствии полиоксофосфомолибденовой кислоты, модифицированной катионами Co^{2+} . ($T=50-60^\circ\text{C}$, $\tau=5-7$ ч., мольное соотношение $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:2$, мольное соотношение $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:3:1$).

Показана зависимость конверсии СН и состава оксидатов от условий реакции окисления. Установлено, что при мольном соотношении $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:1-2$ и при мольном соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:1$ окисление СН протекает в направлении эпоксидирования и гидроксилирования с образованием циклического эпоксида и диола, при соотношении $\text{CH:H}_2\text{O}_2 = 1:2-4$, а при соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=2-3:1$ окисление СН протекает с рециклизацией цикла с изменение ее исходной структуры с образованием преимущественно оксигексаналя и оксогексановой кислоты с общей селективностью более 75%.

Ключевые слова: окисление, жидккая фаза, окислительная рециклизация, эпоксидирование, дигидроксилирование.

Introduction

Кислородсодержащие соединения алифатического и алициклического строения-эпоксиды, спирты, диолы, кетоны, кислоты и т.д., полученные жидкофазным катализитическим окислением углеводородов с $\text{C}=\text{C}$ связью находят широкое применение в качестве исходных соединений в производстве лекарственных препаратов, в парфюмерии, как душистые вещества, для получения промышленного антиоксиданта синтетических каучуков - пирокатехина, а также в качестве синтонов в синтезе различных органических соединений [1-3].

В современной литературе имеется довольно обширный материал по жидкофазному катализитическому окислению циклогексена пероксидом водорода. Основные исследования в этой области касаются окислению циклогексена до адипиновой кислоты или получению эпоксида и диола без изменения структуры исходного углеводорода [4-5]. Работы по мягкой окислительной рециклизации с изменением структуры субстрата

встречаются в эпизодических публикациях. Так в работе [6] описывается окислительное превращение 1-метилциклогексена в мягких условиях ($t=80^\circ$, $\tau=24$ часов, мольное соотношение 1-МЦГ: H_2O_2 =1:2) с участием каталитической системы $W/Zn\cdot SnO_2$ в алифатические альдегиды и оксикислоты [6]. Катализат содержит также циклический эпоксид и диол соответствующей структуры. Образование алифатических оксипродуктов связано с реакциями гидролиза и изомеризации их в соответствующие альдегиды и оксикислоту.

Качественные и количественные изменения в составе каталитической системе с введением катионов Co^{2+} в состав полиоксофосформолибденовой кислоты позволяют увеличить не только конверсию исходного сырья, но и изменить направление реакции в сторону окислительной рециклизации с получением кислородсодержащих соединений алифатического строения. Появление в жидкой фазе Mo^{5+} , структура которого носит парамагнитный характер, а также Co^{3+} вносят свои изменения в направлении каталитического превращения углеводородов. Варьирование состава гетерополикислоты $Mo-Co-P$ позволяет эффективно использовать их в реакциях окисления и осуществлять кислотные и окислительные превращения углеводородов в жидкой фазе.

Целью представленной работы является проведение реакции окислительной рециклизации циклогексена в мягких условиях и получение альдегидов и оксикислот соответствующего линейного строения с высокой селективностью в присутствии полиоксофосформолибденовой кислоты модифицированной катионами Co^{2+} .

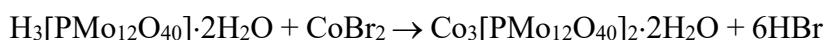
Исходный циклогексен с 99%-ной чистоты был получен дегидратацией циклогексанола над Al_2O_3 при $220-250^\circ C$, с объемной скоростью подачи сырья 0,1 л/ч.

$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ -полиоксофосмолибденовая кислота марки-МРТУ 6094790-67.
 $CoBr_2$ -реактив чистоты 99% фирмы SIGMA-ALDRICH.

В качестве окислителя был использован водный раствор пероксида водорода 30-42,5%(ГОСТ 10292-76).

Катализаторы и полученные кислородсодержащие соединения были охарактеризованы современными методами анализа-ИК, ЭПР, РФА, хромато- масс-спектроскопии.

Катализатор получали по реакции:



При использовании Co^{2+} , взятого в избыточном количестве по отношению к Mo^{6+} (в моль.), реакция протекает по более сложному маршруту, с частичным замещением катионов Mo^{6+} на Co^{2+} в фрагменте $[PMo_{12}O_{40}]$ с переходом последнего в пероксокомплекс со структурой $[MoO(O_2)_2]^{n-}_4$, а также с изменением степени окисления Mo^{6+} и Co^{2+} на Mo^{5+} на Co^{3+} соответственно, согласно данным работы [7].

$H_3[PMo_{12}O_{40}]$ и $CoBr_2$ растворяли в водном растворе пропанола-2 и перемешивали в трехгорлой колбе при $60-70^\circ C$, в течении 24 часов.

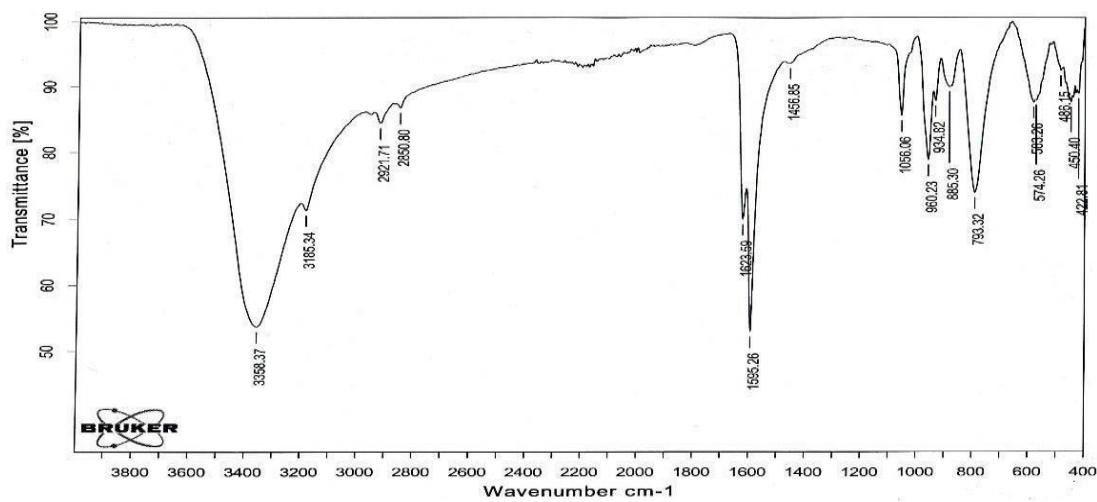


Рис.1. ИК спектр катализатора $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ИК-спектр синтезированного образца катализатора показывает, что пик в области валентных колебаний $421\text{-}429\text{ см}^{-1}$ может быть отнесен к связи типа Со-О-Мо. Надо отметить, что, в процессе приготовления катализатора коричнево-зеленый цвет раствора к концу синтеза переходит в темно-синий цвет (молибденовая синь), что указывает на присутствие в жидкой фазе катионов Mo^{5+} .

В связи с этим нами были сняты спектры ПМР обоих образцов катализатора

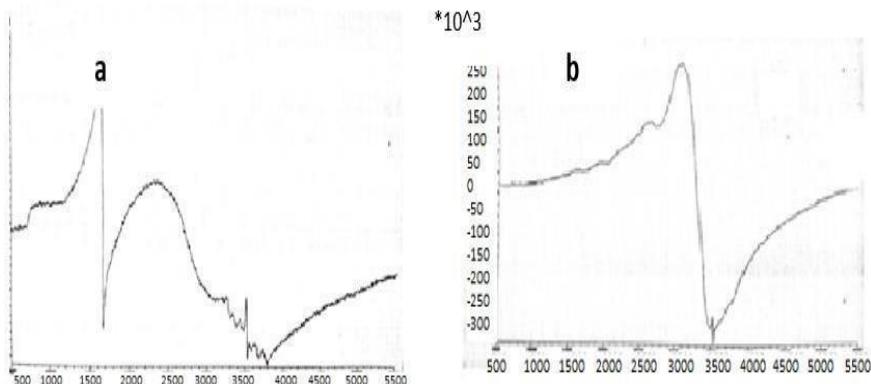
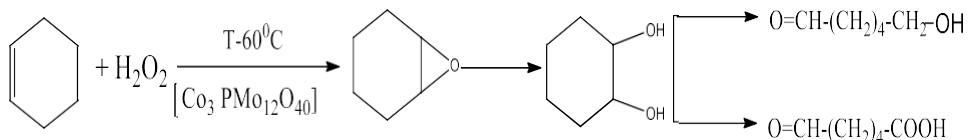


Рис.2. Спектры ПМР катализатора $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:1$ (моль) и (б) соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = (2\text{-}3):1$ (моль)

Как видно из приведенного ПМР-спектра (а) наличие двух сигналов обусловленных присутствием СТС от ионов Co^{2+} (триплет $\Delta H_{\text{общ.}}=25,0$ мТл, $g=4,25$) и широкой полосы ($\Delta H_{\text{общ.}}=80,0$ мТл, $g=2,00398$) представляющей собой 6 линий характерны для ионов Mo^{5+} . На ПМР-спектре (б) концентрация ионов Mo^{5+} значительно уменьшается при соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 3:1$. На спектре отчетливо появляются СТС от кобальтового катиона Co^{2+} , т.е. увеличивая количество Co^{2+} по отношению к аниону полиоксофосформолибдате $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ молибденовой системе, спектр ПМР будет состоять в основном из катионов Co^{2+} .

Результаты и их обсуждение

Для исследования катализитической активности полиоксофосфор-молибденовой кислоты модифицированной соединениями Co^{2+} в реакции жидкофазного катализитического окисления циклогексена пероксидом водорода была проведена серия экспериментов по определению оптимальных условий процесса. Как было отмечено в литературе [6] данная реакция носит параллельно-последовательный характер, т.е. первичный продукт окисления циклогексена-эпоксициклогексан подвергается дальнейшему превращению по схеме:



С целью определения оптимальных условий реакции в присутствии ПОМ (пероксомолибдатного) комплекса, образующегося ‘in situ’, в результате взаимодействия каталитической системы с окислителем, была исследована зависимость конверсии и селективности реакции от различных факторов- температуры, продолжительности эксперимента, мольного соотношения субстрат:окислитель, количества катализатора, а также от соотношения $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$.

Как было сказано ранее окисление циклогексена при $T=80^\circ\text{C}$, $\tau=24$ часа, мольном соотношении олефин:окислитель=1:3,4 завершается рециклизацией с образованием 6-оксогептановой кислоты [6]. Наша цель заключалась в определении направления реакции мягкого окисления циклогексена ($T=50-60^\circ\text{C}$, $\tau=5-7$ час, мольное соотношение олефин:окислитель=1:1,2) в зависимости от модификации полиоксофосформолибденовой кислоты катионами Co^{2+} . В связи с этим для сравнения показателей реакции с участием $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:1$, и $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 1:2$ были проведены ряд опытов, результаты которых представлены в таблице.

Таблица. Зависимость конверсии и состава оксидата в реакции окислительной рециклизации циклогексена от мольного соотношения $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$. Условия реакции: $\tau=5-7$ час, $T=50-70^\circ\text{C}$, моль.соот. циклогексен: $\text{H}_2\text{O}_2=1:2$, кол.кат-ра 1-5% мол.

№	Циклооле-фин	Соотноше-ние Co:M	τ , час	Моль ЦГ: H_2O_2	Конверсия ЦГ, %	Состав оксидата, в %				
						C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1	Циклогексен	0.5:1	5	1:1	45	67.5	32.1	-	-	-
2	-	0.5:1	6	1:1,5	50	52	45	2.5	-	-
3	-	1:1	6	1:1,5	65	39	41	5.2	8.4	6.2
4	-	1.5:1	7	1:1,5	75	20	28	7.8	20.1	24.0
5	-	2:1	5	1:2	82	9.7	11.6	6.3	29.8	42.1
6	-	3:1	6	1:2	84	8.6	10.3	5.5	30.1	45.2
7	-	0.5:1	7	1:2	56	42.1	50.3	4.2	2.3	1.1
8	-	2:1	6	1:2	89	5.5	8.5	8.9	25.7	51.3
9	-	2:1	7	1:1,5	90	5.2	7.9	9.2	30.8	46.4

где C₁-эпоксициклогексан, C₂-циклогексан-1,2-диол, C₃-2-гидроксициклогексанон, C₄ -6-оксигексаналь, C₅ - оксигексановая кислота.

Как видно из данных таблицы мольное соотношение $\text{Co}^{n+}:\text{Mo}^{m+}$ сильно влияет как на направление реакции окисления циклогексена, так и на селективность продуктов окисления. Так, при мольных соотношениях $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 0,5\text{-}1:1$ ЦГ: $\text{H}_2\text{O}_2=1:1\text{-}1,5$ реакция протекает в направлении эпоксидирования (39%) и дигидросилирования (41%) циклогексена. С изменением соотношения $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ от (1.5-3):1 происходит изомеризация продуктов эпоксидирования и гидроксилирования с последующей рециклизацией их в соответствующие альдегиды и оксикислоты алифатического ряда (оксогексаналь-30,8% и оксогексановой кислоты-51,3%).

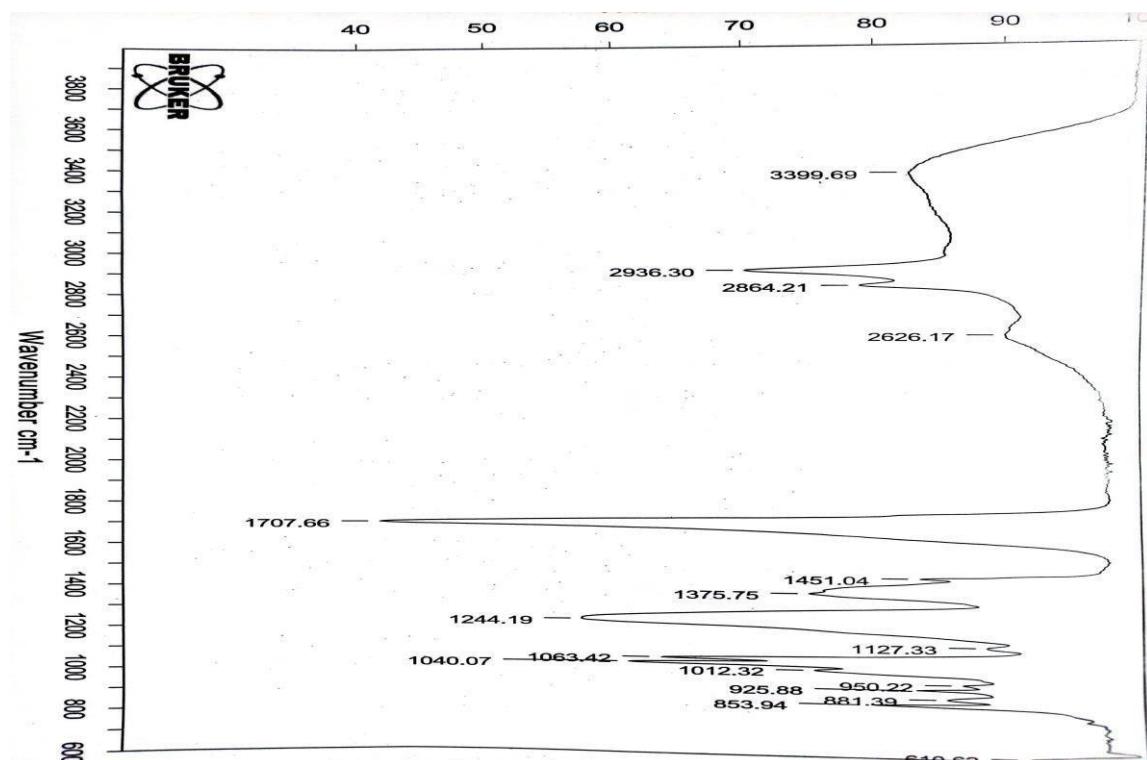


Рис.4 ИК спектр продукты окисления циклогексена .

Выводы

1. Выявлена высокая активность образцов каталитической системы приготовленной модифицированием полиоксофосформолибдата $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ катионами Co^{2+}
2. Определено влияние мольного соотношения Co:Mo на направление реакции жидкофазного каталитического окисления циклогексена пероксидом водорода. При соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 0.5\text{-}1:1$ реакция протекает в сторону эпоксидирования и дигидросилирования циклогексена, а при соотношении $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=(1,5\text{-}3):1$ рециклизации их в соответствующие алифатические альдегиды и оксикислоты.

References

1. Химия природных и синтетических душистых веществ Х.М.Алимарданов, Э.Т.Сулейманов. Баку-Элм-2018

2. Oxidation of cycloolefins C6-C8 by oxygen in air in presence of mixtures of cobalt bromide and oxobromide molybdenum. N.I.Garybov 2014, vol 15, №4(60), p.290-297.
3. Получение и превращения гидропероксида изомеров метилциклогексена в присутствии бромида кобальта и особомида молибдена Н.И.Гаривов Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans 5-6 may 2015-ci il.
4. W.Zhu, H.Li,X.He,Q.Zhang,H.Shu and Y.Yan,Catal.Commun.,2008,9,551-555
5. Olefinlərdən diolların alınması İxtira № 2010 0178, patent I 2013 0044, Azərbaycan Respublikası/ Əlimərđanov H.M., Abbasov M.F., Zeynalov E.B.[və b]
6. Катализ «высвобождения и управливания» вольфраматными соединениями для окислительного расщепления олефинов. Ю.Есимура, Есиюки Огасавара , Косуке Судзуки, Кадзуя Ямагути и Норитака Мидзуну или. Catal.Sci.Tekhnol., 2017,7, 1662-1670.
7. Катализаторы на основе высокованадиевых растворов молибдованадофосфорных гетерополикислот: Достижения, Проблемы,Перспективы. Жижина Ф.Г., Гогин Л.Л.,Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. «Кинетика и катализ», 2021,том 62, №2, с. 135-174 (обзор).

TSİKLOHEKSANIN HİDROGEN PEROKSİD İLƏ MAYE FAZA OKISIDASI İLƏ ALİFATİK ALDEHİDLƏR VƏ OKSİASİDLƏRİN HAZIRLANMASI

F.A.Hüseynova, X.M.Əlimərđanov, N.İ.Qəribov, G.A.Hacıyeva

Akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Azərbaycan, Bakı
farida.rahimova@rambler.ru

XÜLASƏ

Tsikloheksenin maye fazada hidrogen peroksid iştirakında alifatik aldehidlərə və turşulara oksidləşdirici retsikilləşməsi reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Co^{2+} kationları ilə modifikasiya olunmuş polioksofosformolibden turşusunun iştirakı ilə tsikloheksenin alifatik aldehidlərə və hidroksi turşulara oksidləşdirici retsikilləşmə reaksiyasının optimal şəraiti aşkar edilmişdir. ($T=50-60^\circ\text{C}$, $\tau=5-7$ s., mol nisbəti $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:2$, mol nisbəti $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:3:1$).

Tsikloheksenin çevrilməsinin və oksidatın tərkibinin oksidləşmə reaksiyasının şəraitindən asılılığı göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:1-2$ mol nisbətində və $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:1$ mol nisbətində tsikloheksenin oksidləşməsi epoksidləşmə və hidroksilləşmə istiqamətində gedir, $\text{CH:H}_2\text{O}_2 = 1:2-4$ və $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 2-3:1$ nisbətində olduqda isə tsikloheksenin oksidləşməsi tsiklik epoksid və diolun əmələ gəlməsi ilə davam edir.

Açar sözlər: oksidləşmə, maye faza, oksidləşdirici təkrar emal, epoksidləşmə, dihidroksilləşmə.

PREPARATION OF ALIPHATIC ALDEHYDES AND OXYACIDS BY LIQUID PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXENE WITH HYDROGEN PEROXIDE

F.A.Guseinova, H.M.Alimardanov, N.I.Garibov, G.A.Gadjieva

Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yusif Mamedaliev, Azerbaijan, Baku
farida.rahimova@rambler.ru

ABSTRACT

The reaction of obtaining aliphatic aldehydes and hydroxy acids by liquid-phase catalytic recyclization oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide has been studied. The optimal conditions for the reaction of oxidative recyclization of cyclohexene into aliphatic aldehydes and hydroxy acids in the presence of polyoxophosphomolybdic acid modified with Co^{2+} cations were found. ($T=50\text{-}60^\circ\text{C}$, $\tau=5\text{-}7$ h., molar ratio of $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:2$, molar ratio of $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:3:1$).

The dependence of CH conversion and oxidate composition on the conditions of the oxidation reaction is shown. It was found that at a molar ratio of $\text{CH:H}_2\text{O}_2=1:1\text{-}2$ and at a molar ratio of $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]=1:1$, the oxidation of CH proceeds in the direction of epoxidation and hydroxylation with the formation of cyclic epoxide and diol, when the ratio of $\text{CH:H}_2\text{O}_2 = 1:2\text{-}4$, and when the ratio $\text{CoBr}_2:\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 2\text{-}3:1$, the oxidation of CH proceeds with the recyclization of the cycle with the measurement of its initial structure with the formation of mainly oxihexanal and oxohexanoic acid with a total selectivity of over 75%.

Key words: oxidation, liquid phase, oxidative recycling, epoxidation, dihydroxylation.

SPİRTLƏRİN MAYE FAZALI HİDROXLORLAŞDIRILMASININ YENİ TEXNLOOLOGIYASI ILƏ XLOROMETİLİN ALINMASI

N.Qurbanova¹, T.İ.Ayralova²

^{1,2}Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan
tamara.ayralova@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə xlorometil (metilxlorid) istehsalı üçün sənaye üsulu ilə həyata keçirilən proses təsvir edilmişdir. Məqalədə xammalın hazırlanması mərhələsinin dəyişdirilməsi və reaktor qurğusunun yenidən təşkili yolu ilə mövcud qurğunun modernləşdirilməsinin yollarından biri təklif edilir. Bu həll eyni anda bu prosesin bir neçə mövcud problemini həll edəcəkdir.

Keywords: maye fazlı hidroölörlaşma, metilxlorid, proses parametri, proses temperaturu, reagent nisbəti, HCl çevrilmə dərəcəsi.

Giriş

Hal-hazırda sənayedə spirtlərin maye fazalı hidroxlorlaşdırılması prosesləri geniş istifadə olunur. Bu yolla, məsələn, istehlakı ildə 1 milyon tondan çox olan metilxlorid alınır. Onun qlobal istehlakı ildə 1 milyon tondan artıqdır və əhəmiyyətli bir hissəsi metanolun maye fazalı hidroxlorlaşdırılması nəticəsində əldə edilir.

Son vaxtlara qədər etanolun hidroxlorlaşdırılması ilə əldə edilən etilxlorid mühərrrik yanacağı üçün döyülmə əleyhinə əlavə olan tetraetil qurğunun istehsalı üçün geniş istifadə olunurdu, lakin ona tələbat azalıb. Hazırda sənayesi inkişaf etmiş əksər ölkələrdə tetraetil qurğuşundəyişdirilir və ya artıq bu sənayedən çıxarılb. Bu səbəbdən indi etilxlorid tələbatı xeyli azalıb.

Eyni zamanda, etil xlorid etilləşdirici vasitə kimi istifadə olunmağa davam edir. Həmçinin, bəzi yüksək alkilxloridlər indi müvafiq spirtlərin hidroxlorlaşdırılması ilə əldə edilir.

Metilxlorid sənayedə, əsasən dimetildixlorosilan və digər silanların, tetrametil qurğunun, metilselüloz və metilmerkaptan istehsalında metilləşdirici agent kimi geniş istifadə olunur. Butil kauçukların istehsalı prosesində həllədici kimi böyük miqdarda da istifadə olunur [1].

Bu gün dünyada metilxlorid tələbatı ildə 1850 min ton təşkil edir və yerli müəssisələrin gücü bərpa olunduqca bu rəqəm artacaq.

Metilxlorid əldə etmək üçün nəzərdən keçirdiyimiz proses metil spirti və hidrogen xloridin maye fazalı qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Xlorometil əmələ gəlməsi reaksiyaya görə bir mərhələdə baş verir:



Sintez mərhələsi çıxarıla bilən qapaqlı polad və ya qrafit silindrik aparat olan reaktorda həyata keçirilir, içərisi rezinləşdirilmiş və diabaz plitələrlə örtülmüşdür. İstehsalat obyektində ümumi həcmi 18,4 m³ olan üç reaktordan ibarət kaskad var.

İstehsalın struktur və funksional təhlili zamanı aşağıdakı çatışmazlıqlar aşkar edilmişdir:

- 1) hidrogen xloridin aşağı çevrilməsi;
- 2) tərkibində metilxlorid olan işlənmiş qazların istehsalı prosesinin bütün mərhələlərində

əmələ gəlməsi;

3) istehsal prosesi zamanı çoxlu miqdarda çirkab suların, o cümlədən kimyəvi çirkənləmiş suyun əmələ gəlməsi;

4) xammalın hazırlanmasının uzun və çətin mərhələsi.

Yuxarıda göstərilən problemlərin aradan qaldırılması üçün Yaponiya tədqiqat qrupunun patenti əsasında xammalın hazırlanması mərhələsinin dəyişdirilməsi və reaktor qurğusunun yenidən təşkili yolu ilə istehsalın təkmilləşdirilməsi təklif edilmişdir [2]. Reaktor bloku istehsalda istifadə olunan 3 reaktor əvəzinə 2 qabarçıq reaktordan ibarət kaskad olacaq. Hədəf məhsulu əldə etmək üçün vaxtı azaltmaq üçün birinci mərhələ reaktorunda metanolun hidrogen xlorid ilə doyurulması təklif olunur. Reagentlərin nisbətlərinə yenidən baxıldı.

Birinci mərhələdə proses cüzi miqdarda hidrogen xloriddə baş verir və ikinci mərhələdə reaktorda əlavə miqdarda metanol əlavə etməklə, hidrogen xloridlə müqayisədə metanolun artıqlığı əldə edilir. Beləliklə, metanol konversiyasının dəyərini saxlamaqla, hidrogen xloridin demək olar ki, tam çevrilməsinə nail olmaq, həmçinin istehsal tullantılarının əmələ gəlməsini azaltmaq, xammalın hazırlanması mərhələsini sadələşdirmək və məhsulun alınması üçün vaxtin azaldılması mümkündür. Metilxloridin turşulu çirkənlərdən yuyulmasının çox mərhələli mərhələsinədə ehtiyac yoxdur, bu da izolyasiya mərhələsini asanlaşdırır.

Təcrübi hissə

Aşağıda Cədvəldə metilxlorid istehsalı üçün sənaye analoqu ilə təkmilləşdirilmiş metodun parametrlərinin müqayisəsi verilmişdir

Cədvəl. Metilxlorid istehsalı üçün sənaye analoqu ilə təkmilləşdirilmiş metodun parametrlərinin müqayisəsi

Proses parametri	Sözügedən "prototip"	Yeni üsul
Məhsulu qəbul etmək vaxtı	7-8 saat	3-5 saat
Proses temperaturu	90-115 °C	100-120 °C
Reagent nisbəti	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}=1:3,0-4,0$	1 ci pillə: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}=0,9:1$ 2 ci pillə: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}=1,1:1$
HCl çevrilmə dərəcəsi	$X_b \approx 31\%$	$X_b=99,2\%$
Reaktor blokunun təşkili	Üç RPS reaktorunun kaskadı	Hər reaktorda differensiallaşdırılmış reagent dozası olan iki RPS reaktorunun kaskadı

Cədvəldə göründüyü kimi proses parametri, proses temperaturunu yüksəltməməklə, reagent nisbətini $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}=1:3,0-4,0$ saxlamaqla, HCl çevrilmə dərəcəsi 31 dən 99,2% -yə çatdırmaq mümkün olur.

Şək.1-də .metilxlorid alınması üçün yuxarıda cədvəldə verilmiş şəraitdə təkmilləşdirilmiş üsulun texnoloji sxemi verilmişdir.

Texnoloji sxemin izahı belədir. Konteynerdən 25°C temperaturda metanol pos. E-1, R-1 reaktoruna N-1 nasosu ilə verilir. Tərkibində 20%-ə qədər inert olan hidrogen xlorid, M-1.2 membranının xlor və hidrogendən təmizlənməsinə boru kəməri ilə verilir [3]. Buraxılan səmt qazları istehsal sexinə qaytarılma xəttinə daxil olur.

Təmizlənmiş hidrogen xlorid qabarçıqlardan keçərək birinci mərhələdə R-1 reaktoruna axır.

100-110 °C reaktorda temperatur xarici qazan T-1 istifadə edərək saxlanılır və qazanın dairəvi boşluğununa artıq təzyiq ($0,60 \pm 0,05$) MPa ilə buxar verilməsi ilə tənzimlənir.

Metanol, hidrogen xlorid və su buxarlarından ibarət yaranan buxar-qaz qarışığının qızdırılan boru kəməri vasitəsilə baloncuklar vasitəsilə ikinci mərhələdə R-2 reaktoruna verilir. R-1 reaktorundan maye fazası su möhürü vasitəsilə istilik izolyasiya edilmiş boru kəməri vasitəsilə R-2 reaktorunun aşağı fitinqinə verilir. Metanol sifon vasitəsilə R-2 reaktorunun yuxarı fitinqinə N-2 nasosu vasitəsilə verilir.

Reaktorda temperatur 110-120°C-də saxlanılır ki, buxar qazanın həlqəvi boşluğununa artıq təzyiqlə ($0,60 \pm 0,05$) MPa verilməklə, reaksiya kütləsinin T-2 uzaq qazanı vasitəsilə dövriyyəsi təmin edilir. Metilxlorid, dimetil efir, hidrogen xlorid, su və metanoldan ibarət buxar-qaz qarışığının şəklində reaksiya kütləsi 25°C temperaturda sirkulyasiya edən su ilə soyudulmuş T-3.4 soyuducu-kondenserlərinə daxil olur.

R-2 reaktorunun alt qalığı S-1 toplama tankına daxil olur. Əsasən su, metanol və metilxlorid olan T-3,4 istilik dəyişdiricilərindən kondensat C-1 kolleksiyasına daxil olur. T-3,4-dən reaksiya qazı HCl və CH₃OH-dan yuyulmaq üçün K-1 udma sütununa verilir, çay suyu ilə 25°C temperaturda suvarılır.

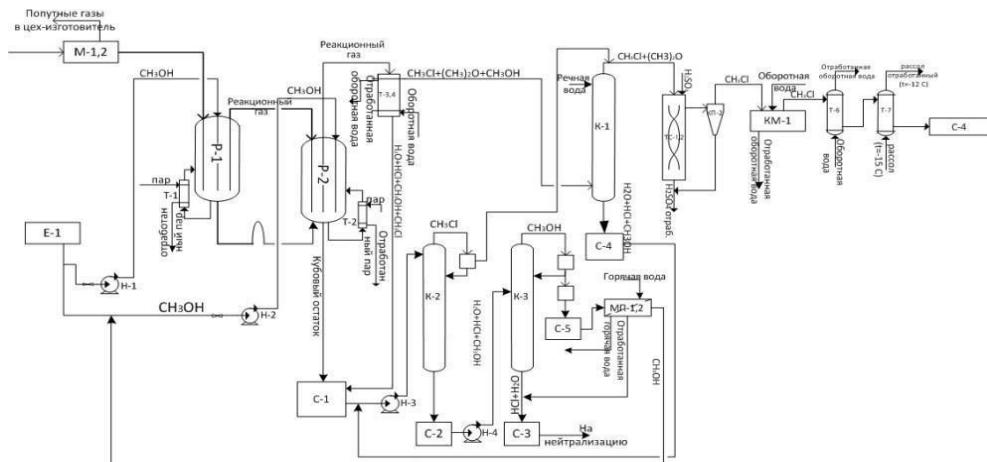
K-1 sütununun kubu C-4 kollektorunda toplanır, C-4 kollektoru doldurulduğdan sonra C-1 kollektorundan çıxan axınlara birləşdirilir və K-2 stabilizasiya sütununa verilir. Sütunun yuxarı hissəsindən metilxlorid buxarları distillə edilir, onlar geri axını kondensatoruna daxil olur, kondensat K-2 sütununa geri axır, CH₃Cl qurudulmaq üçün TS-1,2 turbulent qarışdırıcıya göndərilir. K-2 alt sütunları C-2 kolleksiyasında toplanır və sonra N-3 nasosundan istifadə edərək K-3 distillə sütununu qidalandırmaq üçün verilir.

Metanolla zənginləşdirilmiş buxarlar sütunun yuxarı hissəsindən distillə edilir, sonra onlar geri axını kondensatoruna daxil olur, kondensat K-3 sütununa geri axını təmin edir. Kondensasiya olunmayan buxarlar kondensatora göndərilir, maye fazası S-5 kollektoruna daxil olur, oradan MP-1,2 membran ayrılmasına verilir, burada pervaporasiya üsulu ilə metanol cırklardan ayrıılır.

Təmizlənmiş metanol (permeat) xammal hazırlamaq mərhələsinə təkrar emal edilir. Membran ayrıldıqdan sonra su və hərəkətsiz K-3 sütunları C-3 kollektoruna yığılır və doldurulduğda zərərsizləşdirməyə göndərilir.

HCl və metanoldan təmizlənmiş metil xlorid qurutma üçün TS-1,2 turbulent qarışdırıcıya verilir. Kütləvi payı ən azı 88% olan sulfat turşusu quruducu kimi istifadə olunur.

Qurudulmuş metilxlorid KM-1-də sıxılma üçün göndərilir, sonra T-6,7-də qatlaşdırılır və S-4 kolleksiyasında saxlanılır.



Şək. 1. Metilxlorid alınması üçün təkmilləşdirilmiş üsulun texnoloji sxemi verilmişdir

Nəticə

Bu metodun tətbiqi xammalın hazırlanması mərhələsini əhəmiyyətli dərəcədə sadələşdirməyə imkan verir və eyni zamanda reaktor qurğusunun strukturunda bəzi dəyişikliklər tələb edir.

Bu təkmilləşdirmə istiqaməti yüksək metanol konversiyasını (90%) saxlamaqla hidrogen xloridin çevrilməsini (99,2%) maksimuma çatdıracaq, istehsal tullantılarının miqdarını azaldacaq, enerji xərclərini və reagent sərfini azaldacaq (planlaşdırılan məhsuldarlığı 10.000 ton/ilsaxlamaqla), və ümumilikdə istehsalın ətraf mühitə uyğunluğunu yaxşılaşdırmaq, izolyasiya mərhələsini əhəmiyyətli dərəcədə sadələşdirmək (HCl-dən metilxloridin çox mərhələli yuyulmasına ehtiyac yoxdur).

Ədəbiyyat

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology / Michael T. Holbrook / John Wiley & Sons Inc., 5th ed., vol. 16, 2003, p. 317.
2. Пат.5917099. Япония Способ получения хлористого метила / Tomomi Narita, Hiroyuki Kobayashi, Yukinori Satoh, Yoshihiro Shirota ; заяв. и пат.обл. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. – опубл. 29.06.99.
3. Выделение хлористого водорода и аммиака из абгазов производства микроэлектронных изделий методом абсорбционной первапорации / П. Н. Дроздов и др. // Известия АИИ им. А. М. Прохорова. Технология материалов и компонентов электронной техники. 2004. Т. 7. С. 52-62.

PRODUCTION OF CHLOROMETHYL BY THE NEW TECHNOLOGY OF LIQUID PHASE HYDROCHLORINATION OF ALCOHOLS

Gurbanova N.¹, Ayalova T.I.²

Azerbaijan State Oil and Industry University "Technology of organic substances and high molecular compounds" department. Azadlig avenue 20, Baku, Azerbaijan, AZ1010

Abstract. The article describes the industrial process for the production of chloromethyl (methyl chloride) with the new technology of liquid phase hydrochlorination of alcohols. The article proposes one of the ways to modernize the existing facility by changing the raw material preparation stage and reorganizing the reactor assembly.

Key words. liquid phase hydrochlorination, methyl chloride, process parameter, process temperature, reagent ratio, conversion rate of HCl

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРМЕТИЛА ПО НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ СПИРТОВ

Гурбанова Н.¹, Айралова Т.И.²

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений» отделение. Проспект Азадлыг 20, Баку, Азербайджан, AZ1010

Абстракт. В статье описан промышленный процесс получения хлорметила (хлорида метила) по новой технологии жидкофазного гидрохлорирования спиртов. В статье предложен один из путей модернизации существующей установки путем изменения стадии подготовки сырья и реорганизации реакторной сборки.

Ключевые слова. жидкофазное гидрохлорирование, хлористый метил, параметр процесса, температура процесса, соотношение реагентов, степень конверсии HCl

INVESTIGATION OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF MINERAL HYDRAULIC OILS CONTAINING MEDIUM ALKALINE CALCIUM-ALKYL SALICYLATE IN COMBINATION WITH ANTI-WEAR ADDITIVES

Amiraslan Aliyev¹, Ayratova Tamara²

^{1,2}Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ amiraslan.chemistry@gmail.com

² tamara.ayratova@gmail.com

ABSTRACT

The current stage of economic development in the developed countries of the world is characterized by high rates of development of high technology industries, among which an important place in the oil refining industry is given to high quality lubricating oils. Hydraulic oils for industrial equipment make up a significant part of the total production of industrial oils. In recent years, due to the modernization of the designs of hydraulic systems and the re-equipment of enterprises, the requirements for the quality of oils have increased significantly.

To ensure competitiveness in the domestic and foreign markets of hydraulic oils, as well as to reduce dependence on foreign additive manufacturers, it is necessary to carry out systematic work to organize the production of highly efficient additive packages[1]. To achieve this goal, it is necessary to establish the relationship between the structure of the alkyl radical in the composition of commercial di-alkyl-di-thiophosphate (ZDDP) additives and the key performance properties of hydraulic oils.

Keywords: mineral hydraulic oils, anti-wear additives, investigation of the performance properties of mineral hydraulic oils, alkaline calcium alkyl salicylate hydraulic oils.

Introduction

To develop the composition of the additive package, the most common among researcher method of mixing commercial additives of various functional effects was used. The authors of [3] argue that in order to create high-level hydrolytically stable hydraulic oils, it is necessary to use free-ash di-alkyl-di-thiophosphate additives, and therefore we studied both additives containing zinc – di-alkyl-di-thiophosphates, selected based on the results of research (ZDDP IV, ZDDP V) and free-ash amine salt of di-alkyl-di-thiophosphoric acid (VNIINP-715). Samples of oils based on SN-350 (II group according to API) with the content of these additives in the amount of 0.4% mass, oil with 0.2% mass of medium alkaline calcium alkyl salicylate, as well as oils with combinations of these additives in the same content had been produced. The samples were prepared by mixing with a mechanical stirrer at a temperature of 60–70°C. This study noted that zinc additives have a particularly strong effect on copper, as evidenced by the significant amount of dissolved copper in the oil. The authors also note the negative impact of metal sulfonates on the filterability of hydraulic oils. The conducted studies (Table 1) indeed showed a high level of oil filterability with free-ash anti-wear additive ($K_f = 1.0$), but at the same time a significant lag in anti-wear properties, both autonomously ($di = 0.43$ mm) and in a mixture with calcium alkyl

salicylate ($di = 0.48$ mm). In addition, the assessment of hydrolytic stability showed a significant increase in the acidity of water after testing the oil with free-ash additive VNIINP-715.

An unsatisfactory level of oil filterability with calcium alkyl salicylate can be noted. Interestingly, Detersol-140 additive showed good results in terms of hydrolytic stability (copper weight change was -0.041 mg/cm 2 , total acidity of water was 0 mg KOH/g), but, obviously, unsatisfactory anti-wear properties ($di = 0.61$ mm). The level of filterability of oils with the introduction of calcium alkyl salicylate in combination with all the studied anti-wear additives is significantly reduced. The oil with ZDDP V + Detersol-140 composition has the minimum filterability coefficient (1.61), and the maximum filterability coefficient (2.5) is set in the ZDDP IV + Detersol-140 composition.

The anti-wear properties of oils with MDP decrease, the smallest change in the level of lubricating properties noted in the combination of ZDDP V + Detersol-140, where the decrease in the wear scar diameter was 0.2 mm.

Table 1. Results of a study of the performance properties of hydraulic oils containing medium alkaline calcium alkyl salicylate in combination with anti-wear additives.

Name of additive/composition	Content in oil, %	Hydrolytic stability				Filterability, sec, Kf	Wear spot diameter, mm
		Corrosion of copper, ball	Change in acid number, mg KOH/g	total acidity of water, mg KOH	Change in weight of copper, mg/cm 2		
Detersol-140	0.2	2a	0.130	0	-0.04	60/130 2.17	0.61
VNIINP-715	0.4	4a	0.090	4.490	-0.26	62/62 1.00	0.43
ZDDP V	0.4	4a	-0.160	0.670	-0.98	55.3/61.9 1.12	0.31
ZDDP IV	0.4	4a	-0.140	1.320	-0.21	87/148 1.70	0.33
ZDDP V Detersol-140	0.4 0.2	4a	0.010	0.112	-0.31	59.0/95.2 1.61	0.33
ZDDP IV Detersol-140	0.4 0.2	4a	-0.107	0.561	-0.29	76/194 2.50	0.41
VNIINP-715 Detersol-140	0.4 0.2	4a	-0.036	1.960	-0.35	63/113.4 1.80	0.48

Calcium alkyl salicylate, introduced together with zinc di-alkyl-di-thiophosphate with 2-ethylhexyl radicals (ZDDP V), has an interesting effect on hydrolytic stability (Chart 1). This combination provides a reduction in the electrochemical corrosion of copper, which resulted in a change in its weight (0.31 and 0.98 mg/cm 2), while the water after the test has a slight acidity. This is due to the adsorption of molecules of the surfactant additive on the metal and the formation of a double electric layer, as well as the neutralization of acids by an excess amount of calcium carbonate/hydroxide, which leads to a significant slowdown in copper corrosion and indicates the inhibitory effect of the additive.

According to the data which is given [5] the study of the sizes of additive micelles individually, as well as their combinations, makes it possible to choose the composition that will provide a synergistic increase in performance properties. For experimental confirmation of literature data, the sizes of micelles of additives ZDDP V and Detersol-140 were measured separately, as well as in a 1:1 combination (Figure 1). Based on the data obtained, it can be seen

that when the studied additives are mixed, the size distribution of micelles is narrow, monodisperse, and the deviation from additivity can be taken as an indirect indicator of a synergistic combination (Chart 2).

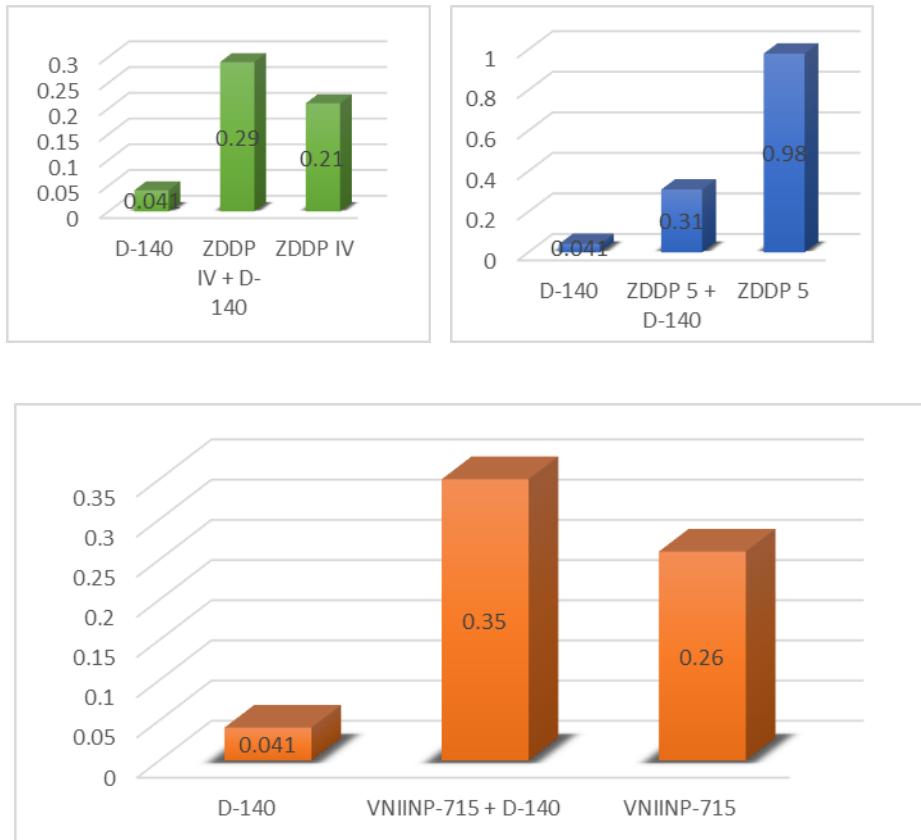


Chart 1. Influence of calcium alkyl salicylate introduced together with anti-wear additives on the hydrolytic stability of oils.

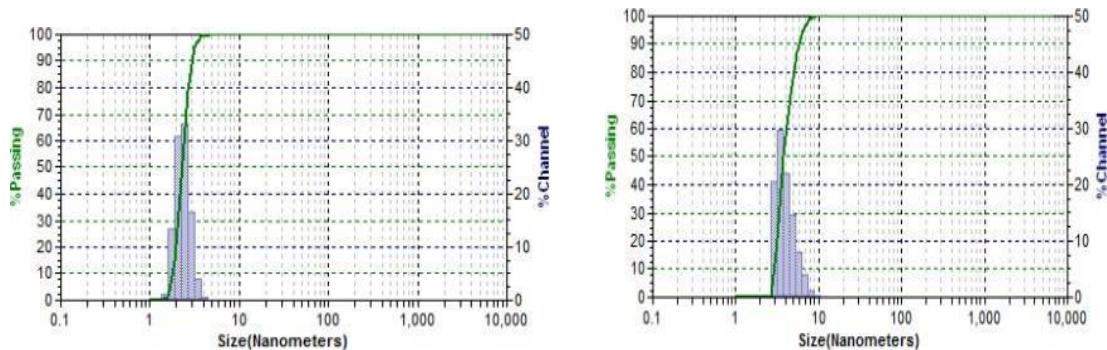


Figure 1. a) ZDDP V (2.31 nm); b) 1:1 mixture (3.79 nm); c) Detersol-140 (4.22 nm)

Distribution of micelles according to the size of additives ZDDP V and Detersol-140 separately and as well as in a 1:1 combination.

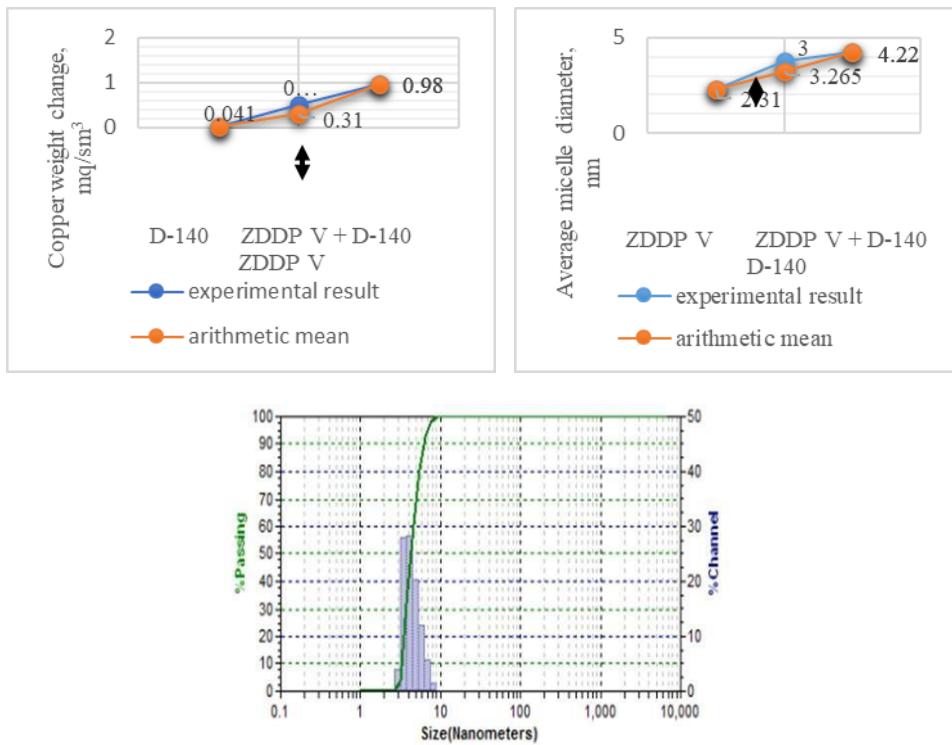


Chart 2. The effect of a combination of additives ZDDP V and Detersol-140

Results of research

- Given the established fact, as well as positive results for other performance indicators, this combination of additives was chosen for further research to create a formulation for a package of additives for hydraulic oils of the HLP level.
- To create an effective and storage-stable package of additives from various ash dispersants, antioxidants and other additives, a careful selection of additives compatible with each other is necessary.
- It is necessary to provide for the introduction of antioxidants to them and to conduct studies of antioxidant properties.

References

- Радченко, Л.А. Разработка новых гидравлических масел РН-И-Г-С(д) с улучшенными функциональными свойствами для поступающего на ОАО «АВТОВАЗ» нового прецизионного оборудования / Л.А. Радченко, М.А. Жумлякова, А.В. Бескова, В.Г. Азизбекян, Н.Е. Зимнякова // Мир нефтепродуктов. - 2014.-№ 11, 32 – 35 pg.
- Меджибовский, А.С. Ассортимент и особенности применения диалкилдитиофосфатных присадок различного строения в производстве масел / А.С. Меджибовский, В.М. Фиалко, И.С. Левитина // Мир нефтепродуктов. - 2013.- № 4. - С. 37.
- Papay, A.G. Petroleum-Based Industrial Hydraulic Oils/ A.G. Papay // Lubrication

- Engineering. – 1975, 6 – 15 pg.
4. Grafl, A. Tribological behavior of antiwear additives used in hydraulic applications: Synergistic or antagonistic with other surface-active additives? / A. Grafl, F. Novotny-Farkas, T. Schimmel, K. Adamd // Tribology International. -2013.- v.67. - P. 199 – 210. 2010, 177 pg., by Ph.D. Кузев Алексей Викторович
 5. <https://www.liqui-moly.com/de/at/presse/pressemeldungen/motoroel-mineralisch-synthetisch-oder-vollsynthetisch.html>
 6. <https://de.cn-lubricantadditive.com/hydraulic-oil-additive-package/>
 7. <https://oil-club.de/wcf/index.php?login/&url=https%3A%2F%2Foil-club.de%2Findex.php%3Fthread%2F9076-kupplung-mineralisches-hydraulik%25C3%25B6l%2F>
 8. <http://www.expert-oil.com/articles/Gidravlicheskie-zidkosti-na-osnove-mineralnih-masel.html>
 9. <https://www.hydront.ru/info/442/>
 10. <https://xn--80aa6ac0a.xn--80aswg/2020/06/18/types-and-applications-of-domestic-oils-and-lubricants/>
 11. <http://www.hpkon.net/wp-content/uploads/mdocs/2001-16.pdf>
 12. <https://lubricant-world.com/hidrolik-yag-ve-yag-katki-maddeleri/>
 13. http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/cb22bdd0b7ba1ab_ek.pdf?dergi=95
 14. <https://www.astm.org/d6158-18.html>

TƏRKİBİ ORTA QƏLƏVI KALSIUM-ALKIL SALISILAT OLAN MİNERAL HİDRAVLİK YAĞLARIN AŞINMAYA QARŞI ƏLAVƏLƏRİ İLƏ BİRLİKDƏ İŞTİSMAR XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN TƏDQİQİ

Əmiraslan Əliyev¹, Tamara Ayralova²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ amiraslan.chemistry@gmail.com

² tamara.ayralova@gmail.com

Xülasə: Təqdim olunan məqalədə HLP səviyyəli hidravlik yaqlar üçün əlavələr paketinin hazırlanmasında formula yaratmaq üçün aparılmış tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Aparılmış tədqiqatlarda müxtəlif kül dispersantlarından, antioksidantlardan və digər əlavələrdən effektiv və saxlanmağa davamlı əlavələr paketi yaratmaq üçün bir-biri ilə uyğun gələn əlavələrin diqqətlə seçilməsi metodikası hazırlanmışdır

Açar sözlər: mineral hidravlik yaqlar, aşinmaya qarşı əlavələr, mineral hidravlik yaqların istismar xüsusiyyətlərinin tədqiqi, qələvi kalsium alkil salisilat hidravlik yaqlar.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ СРЕДНЕЩЕЛОЧНЫЙ КАЛЬЦИЙ-АЛКИЛСАЛИЦИЛАТ В СОЧЕТАНИИ С ПРОТИВОИЗНОСНЫМИ ПРИСАДКАМИ

Амираслан Алиев¹, Тамара Айралова²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ amiraslan.chemistry@gmail.com

² tamara.ayralova@gmail.com

Аннотация: В представленной статье представлены результаты исследований, проведенных по созданию формулы для разработки пакета присадок для гидравлических масел марки HLP. В ходе проведенных исследований была разработана методика тщательного подбора совместимых присадок для создания эффективного и стабильного при хранении пакета присадок из различных зольных диспергаторов, антиоксидантов и других добавок.

Ключевые слова: минеральные гидравлические масла, противоизносные присадки, исследование эксплуатационных свойств минеральных гидравлических масел, щелочные кальций-алкилсалицилатные гидравлические масла.

SURPRISING SYNTHETIC STRATEGIES FOR SYMMETRIC BODIPY DERIVATIVES

Raşit Fikret Yılmaz¹, Ahmet Tutar²

¹ National Defence University, Turkish Naval Academy, Department of Fundamental Sciences, İstanbul, Turkey

² Sakarya University, Department of Chemistry, Sakarya, Turkey

¹ rasitfikretyilmaz@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-5505-1727

² atutar@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-5524-8001

ABSTRACT

BODIPY fluorescence dyes represent a captivating area of research in contemporary photochemistry, thanks to the wide array of options their chromophore presents, readily accessible through various synthetic pathways. Indeed, the literature abounds with a vast array of compounds centered around the indacene core. The ability to modulate spectroscopic properties or instigate new photophysical processes through the substitution pattern of BODIPY dyes has significantly expanded the scope of scientific and technological applications for these fluorophores. BODIPY cores, still widely used today and easily derivatized through simple modifications, find extensive application due to their versatile characteristics. These features render BODIPY compounds both workable and appealing. Our research group is interested in conducting studies related to the synthesis of BODIPY compounds, derivatization of the BODIPY core from different positions through Suzuki-Miyaura coupling reactions, and the synthesis of BODIPY derivatives with potential applications in fingerprint detection. The purpose of this investigation is to summarize the fundamental chemistry, synthesis, and spectroscopic properties of common BODIPY derivatives.

Keywords: BODIPYs, Fluorophore, Synthesis, Dyes, Suzuki-Miyaura Coupling, Halogenation.

Introduction

The complexes formed by dipyrromethene ligands with the boron atom are called boron-dipyrromethene or BODIPY (4,4-difluoro-4-boron-3a,4a-diaza-s-indacene). BODIPY compounds are formed by combining the BF_2 unit with a methane bridge at the *meso* position of two pyrrole rings [1,2], (Fig. 1). The synthesis of BODIPY core was first performed by Treibs and Kreuzer in 1968. It has been stated that the BODIPY core obtained by Treibs and Kreuzer is unstable [3]. BODIPY core consist of a group of fluorescent dyes. This category of fluorophores displays intriguing characteristics, including exceptional stability, well-defined fluorescence peaks, adjustable emission wavelengths, and elevated quantum yields. BODIPY (4,4-difluoro-4-boron-3a,4a-diaza-s-indacene) compounds are widely used in both basic and applied sciences due to their fluorescence properties and photochemical and electrochemical properties.

Symmetric BODIPY compounds can undergo synthesis through the condensation of two identical pyrrolic units with a carbonyl compound, such as an aldehyde or acyl chloride. This reaction typically employs a strong acid catalyst like hydrobromic acid (HBr) or trifluoroacetic acid (TFA) (Fig. 2). The resulting chemical process yields a dipyrromethane compound with substitution occurring at the *meso* position by the structure previously attached to the carbonyl

reagent. Aromatization of the dipyrromethane is then achieved, often utilizing chloranil or DDQ. This step leads to the formation of dipyrromethene (or dipyrin), which is subsequently converted into BODIPY through a base-catalyzed reaction involving complexation with a difluoroboryl unit. Trifluoroboryl etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) is commonly employed for this purpose, often with the assistance of triethylamine (TEA). On the other hand, non-meso-substituted BODIPYs can be synthesized using two distinct pyrrolic units, one of which contains a carboxyaldehyde group at the C2 position of the pyrrolic ring. This reaction, catalyzed by phosphoryl chloride, directly produces the dipyrin intermediate, which is subsequently converted into BODIPY using the same aforementioned method (Fig. 2) [4].

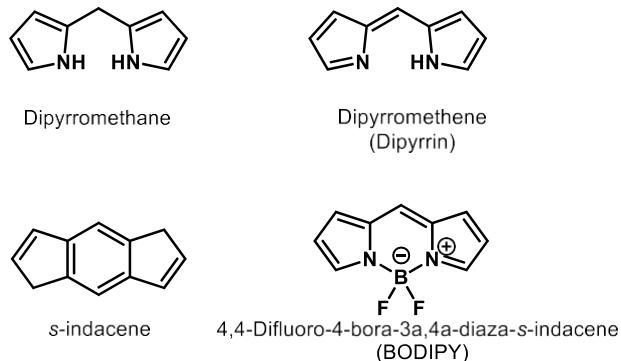


Fig. 1. Chemical structures of dipyrromethane, dipyrromethene, s-indacene and BODIPYs.

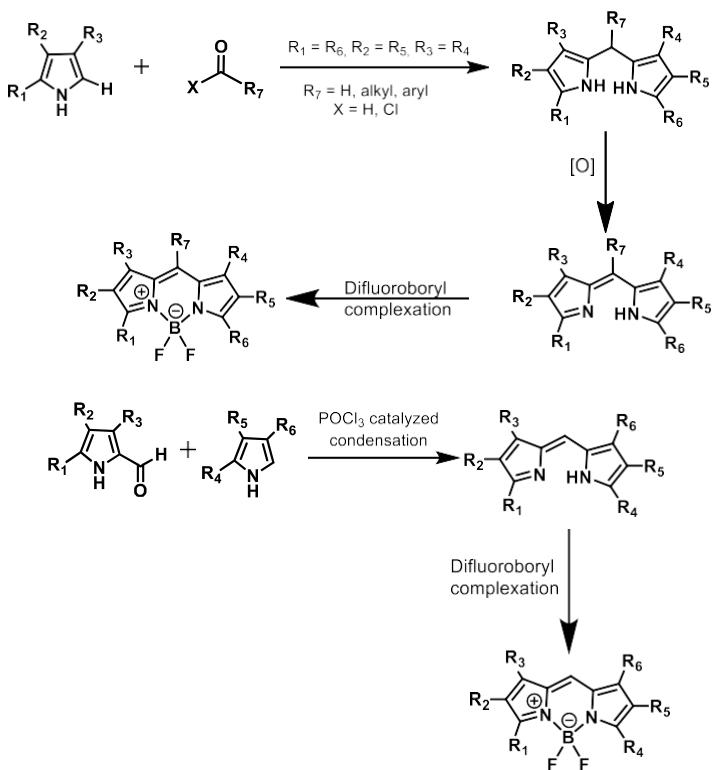


Fig. 2. General approaches for the synthesis of BODIPYs.

Over the past two decades, researchers have synthesized and utilized thousands of structurally diverse BODIPY compounds in numerous studies [5]. The BODIPY core represents a significant class of fluorescent dyes that have garnered growing interest, owing to their outstanding properties. These include exceptional chemical robustness, virtually insensitive behavior towards environmental polarity, good solubility, intense absorption peaks with high molar absorption coefficients in the visible region, high fluorescence quantum yields, and minimal Stokes shift [6-8]. Moreover, these photophysical characteristics can be readily customized through various synthetic approaches targeting the BODIPY core [5]. As a result, these dyes find myriad applications including fluorescence probes [9-10], bio-labeling reagents [11], laser dyes [12], photosensitizers for photodynamic therapy [13,14], and in solar cells [15]. The photophysical and electrochemical properties of BODIPY dyes are significantly influenced by the substituent groups attached to their structure [1,2].

The alteration of the molecular configuration of BODIPYs at the indacene core primarily occurs during the formation of dipyrromethene ligands, which serve as precursors for subsequent BODIPY synthesis through interaction with boron trifluoride etherate. Dipyrromethene ligands are synthesized from pyrroles, formylpyrroles, benzene derivatives, and other suitable starting materials. Most dipyrromethene ligands are stable as salts with mineral acids, typically HBr or HCl, and are employed in the creation of coordination compounds. Aryl-substituted dipyrromethenes demonstrate enhanced chemical robustness in their molecular state. Consequently, the more resilient aryl dipyrromethenes can be initially purified and then utilized as starting materials in BODIPY synthesis. On the other hand, less stable aryl dipyrromethenes are not separated from the reaction mixture but are instead utilized directly in solution within the reaction mixture to generate BODIPYs [16-20].

In the realm of modifying the structure of BODIPY, substitutions are observed at positions 1-3, 5-7 (pyrrole positions), 8- (*meso* position), and the boron atom [20,21]. The substituents introduced to the specified positions of pyrrole rings can encompass a wide range, including alkyl - C_nH_{2n+1} , functional groups featuring O, N, S, phenyl, and other aromatic radicals, as well as halogen atoms (such as F, Cl, Br, I). Additionally, various organic and inorganic ligands have been incorporated onto the boron atom in lieu of the "typical" fluorine atoms [22-24]. Introducing a nitrogen atom in place of the =CH-spacer enables the synthesis of *meso*-aza-analogs of BODIPY [25,26]. Although beyond the scope of this review, substituting boron with phosphorus has given rise to a new class of compounds (PODIPYs) [27-30]. BODIPY molecules may feature both identical and diverse types of peripheral substituents, and the symmetry of substitution degrees at specified positions, along with the arrangement of similar substituents of the same type and nature, can vary. Each type of substitution or their combination imparts a unique set of properties to the compounds. Notably, examples illustrating the effects of well-established, straightforward, and promising structural modification strategies on BODIPY properties have been extensively documented in the research conducted by Bumagina et al. [31].

Diverse synthetic methodologies are available for the fabrication of BODIPY dyes, encompassing halogenation [32,33], introduction of heteroatoms [34-37], fusion of aromatic [38], heteroaromatic [39], and non-aromatic rings [40-42], as well as conjugation with other luminescent dyes [43-44]. Organometallic cross-coupling reactions stand out as a versatile approach for accessing a plethora of essential compounds [45,46]. Employing this synthetic avenue, the π -conjugation network in BODIPY fluorophores can be expanded through aryl,

alkenyl, and alkynyl groups, thereby leading to fluorescence at longer wavelengths in comparison to alkylated BODIPYs [47,48], or via Knoevenagel condensation reactions (for alkenyl- substituted BODIPY) [49]. In our prior investigations, we synthesized 3,5-dialkylBODIPY [1-4(a-b)], 3,5-diaryl BODIPY (9c-g), and 3,5,8-triaryl BODIPY (10c-13g) dyes featuring diverse substituents at the 8-position. We prepared aryl BODIPY fluorophores by subjecting the substituent groups of aryl BODIPY fluorophores to Suzuki-Miyaura coupling reactions using various boronic acids. The electrochemical and photophysical properties of BODIPY fluorophores are significantly influenced by the substituent groups within the structure. Tailoring the absorption and emission profiles of BODIPY fluorophores is pivotal for their utility and application [1,2], (Fig. 3). We performed bromination reactions of the obtained BODIPY compounds to use them in further reactions. The article of the relevant study has been prepared for publication.

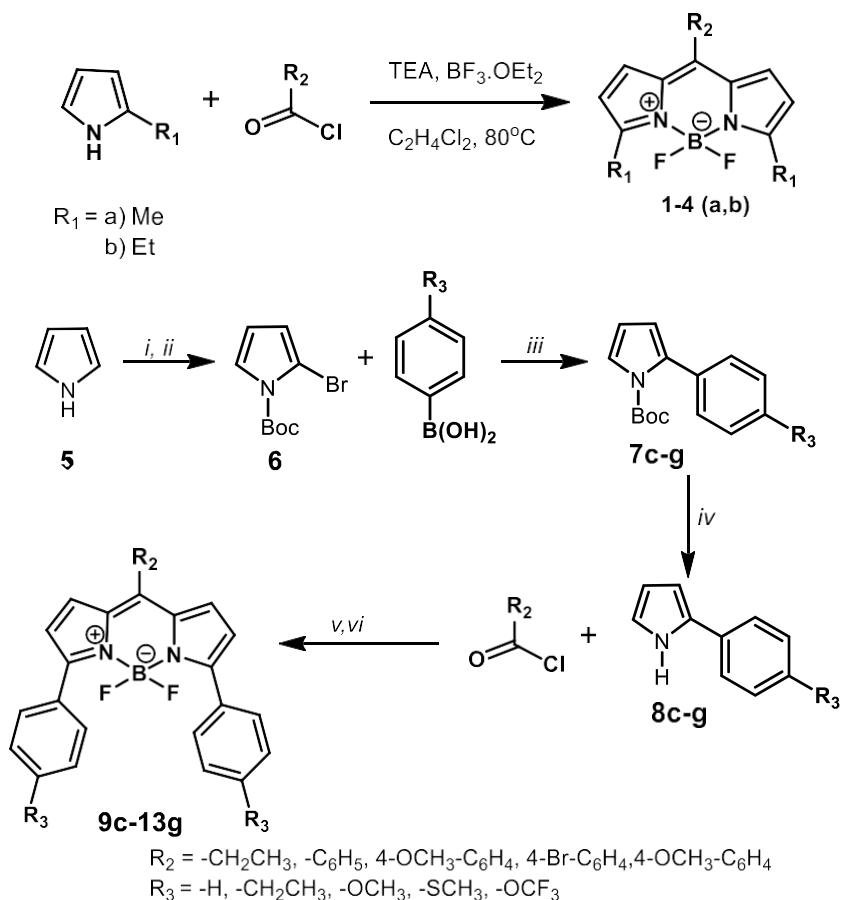


Fig. 3. Synthesis of boronic acids and dialkyl/diaryl/triaryl-BODIPY dyes. Reagents and conditions, i) 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin, in THF, -78°C, 3h. ii) DMAP, Et₃N, Boc₂O, rt, 8h. iii) 2M K₂CO₃(aq), Pd(PPh₃)₄ in MeOH/Toluene reflux overnight. iv) NaOCH₃ in MeOH, in THF v) 80°C, 1,2-dichloroethane vi) Et₃N at 0°C, BF₃·OEt₂ at rt.

Additionally, the synthesis of heteroatom-containing BODIPY, known as Biemann

BODIPY, has also been introduced into the literature [36]. According to Biellmann et al.'s study, 8-(thiomethyl)-4,4-difluoro-3,5-disubstituted-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 16a-c was synthesized [36]. Oxidizing 8-(thiomethyl)-4,4-difluoro-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 16b with m-CPBA resulted in the formation of methylsulfonyl product 18b, yielding 10%. The thiomethyl group of compounds 16a and 16b is substituted by aniline, resulting in the formation of 8-(anilino) compounds, initially designated as 17a and 17b in our study. (Fig. 4)

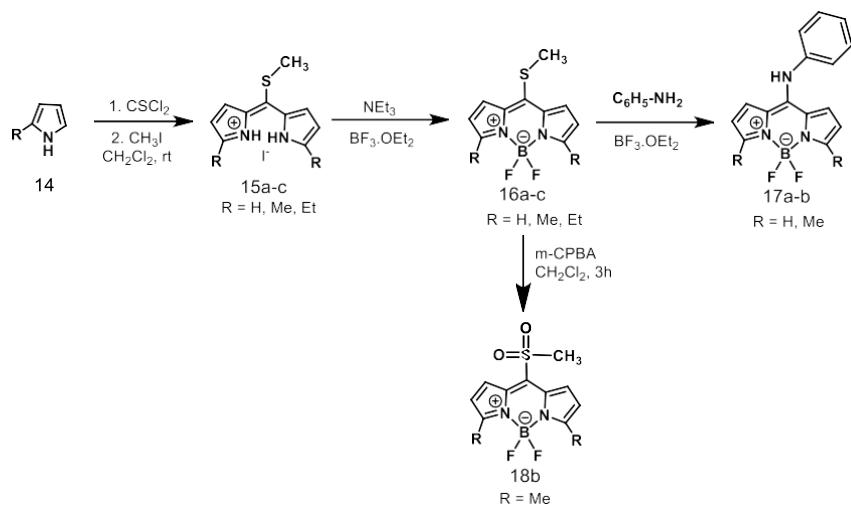


Fig. 4. Synthesis pathway for Biellmann BODIPYs and their derivatives.

To assess the spectral characteristics of vinylic thioether, we synthesized 8-(2-thiophenylethene)-4,4-difluoro-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 21 (Fig. 5). The reaction of 2-methylpyrrole 19 with 3-(phenylthio)-propenal 20 in the presence of catalytic ytterbium (III) trifluoromethanesulfonamide yielded the non-isolated dipyrrolomethane, which was subsequently oxidized to the pyrrolomethene using DDQ. Indacene 21 was obtained in low yield through the reaction of boron trifluoride etherate in the presence of triethylamine. However, the spectral properties of vinylic thioether 21 did not meet our expectations, prompting us to make only limited attempts to synthesize compound 21 and its derivatives [36].

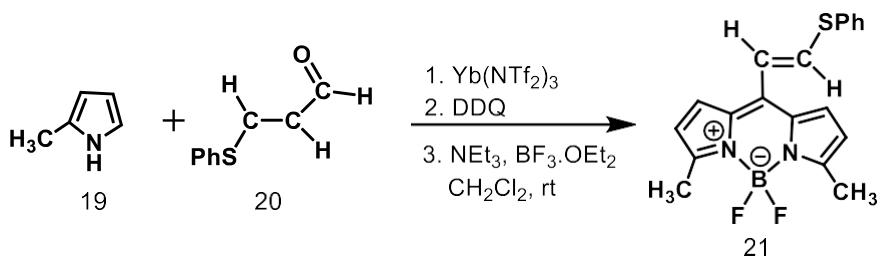


Fig. 5. Synthesis of 8-(2-thiophenylethene)-4,4-difluoro-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene.

Treating pyrrolomethane 19 with acetyl chloride and boron trifluoride etherate in the presence of triethylamine produced 4,4-Difluoro-3,5,8-trimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 22a. When benzoyl chloride and chloroacetyl chloride were substituted for acetyl chloride,

corresponding compounds 4,4-Difluoro-8-phenyl-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diazas-indacene 22b and 4,4-difluoro-8-chloromethyl-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 22c were formed, respectively [36], (Fig. 6).

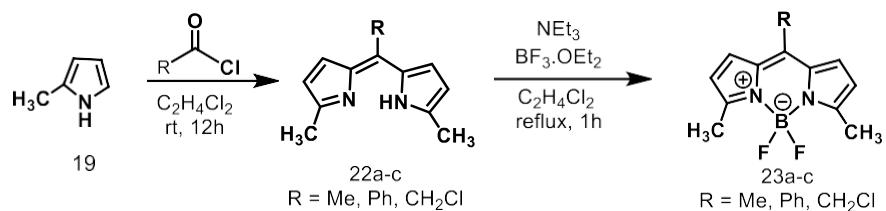


Fig. 6. Synthesis of 4,4-difluoro-8-substituted-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 23a-c.

Bromination reactions hold prominence in synthetic chemistry [50-52]. Given the importance of brominated compounds as precursors in preparing organometallic reagents [53] and metal-mediated coupling reactions [54], we carried out bromination on 4,4-difluoro-3,5,8-trimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 23a in a tube. This process yielded 1,2,6,7-tetrabromo- 4,4-difluoro-3,5,8-trimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 24 [36], (Fig. 7).

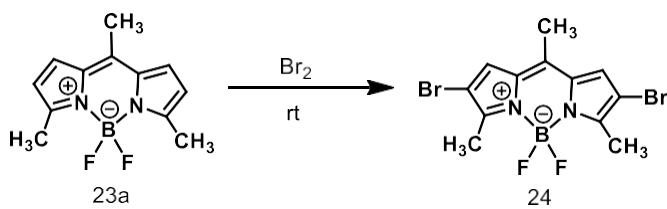


Fig. 7. Bromination of 4,4-difluoro-3,5,8-trimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene 23a.

Conclusions

This study briefly discusses several important synthesis methodologies, significance, and applications of BODIPY compounds. The ease of derivatization of BODIPY compounds allows them to find various applications and uses. As a result, these types of BODIPY compounds, encountered in many fields, excite scientists for the production and application of new derivatives. In this preface, readers will encounter several important studies related to the derivatization of BODIPY compounds. Detailed synthesis steps, the diversity of application areas, and information regarding the photophysical and electrochemical properties of BODIPY compounds can be found in referenced articles. This brief article provides information on heteroatom-containing BODIPYs, synthesis and halogenation of the symmetrical BODIPY core, and Suzuki-Miyaura coupling reactions used to form substituent groups, which are the most studied and important aspects in derivatization.

References

- Derin, Y., Yılmaz, R.F., Baydilek, İ.H., Atalay, V.E., Özdemir, A., Tutar, A.: Synthesis, electrochemical/photophysical properties and computational investigation of 3,5-dialkyl BODIPY fluorophores. *Inorganica Chim. Acta.* 482, 130–135 (2018). doi: 10.1016/j.ica.2018.06.006
- Yılmaz, R.F., Derin, Y., Mısır, B.A., Atalay, V.E., Tutar, Ö.F., Ökten, S., Tutar, A.: Synthesis

- and spectral properties of symmetrically arylated BODIPY dyes: Experimental and computational approach. *J. Mol. Struct.* 1291, 135962. (2023). doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135962
- 3. Treibs, A., Kreuzer, F.H.: Difluorboranyl-komplexe von di- und tripyrrylmethenen. *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1), 208-223 (1968). doi: 10.1002/jlac.19687180119
 - 4. de Rezende, L.C., da Silva Emery, F.: A review of the synthetic strategies for the development of BODIPY dyes for conjugation with proteins. *Orbital Elec. J. Chem.* 5(1), 62-83 (2013).
 - 5. Boens, N., Leen, V., Dehaen, W.: Fluorescent indicators based on BODIPY. *Chem. Soc. Rev.* 41(3), 1130-1172 (2012). doi: 10.1039/C1CS15132K
 - 6. Ulrich, G., Ziessel, R., Harriman, A.: The chemistry of fluorescent BODIPY dyes: versatility unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47(7), 1184-1201 (2008). doi: 10.1002/anie.200702070
 - 7. Loudet, A., Burgess, K.: BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* 107(11), 4891-4932 (2007). doi: 10.1021/cr078381n
 - 8. Goud, T.V., Tutar, A., Biellmann, J.F.: Synthesis of 8-heteroatom-substituted 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene dyes (BODIPY). *Tetrahedron*, 62(21), 5084-5091 (2006). doi: 10.1016/j.tet.2006.03.036
 - 9. Ziessel, R., Ulrich, G., Harriman, A.: The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools. *New J. Chem.* 31(4), 496-501 (2007). doi: 10.1039/B617972J
 - 10. Qin, W., Dou, W., Leen, V., Dehaen, W., Van der Auweraer, M., Boens, N.: A ratiometric, fluorescent BODIPY-based probe for transition and heavy metal ions. *RSC Adv.* 6(10), 7806-7816 (2016). doi: 10.1039/C5RA23751C
 - 11. Niu, S. L., Massif, C., Ulrich, G., Renard, P.Y., Romieu, A., Ziessel, R.: Water-solublered-emitting distyryl-borondipyrromethene (BODIPY) dyes for biolabeling. *Chem. - Eur. J.* 18(23), 7229-7242 (2012). doi: 10.1002/chem.201103613
 - 12. Pavlopoulos, T.G., Boyer, J.H., Thangaraj, K., Sathyamoorthi, G., Shah, M.P., Soong, M.L.: Laser dye spectroscopy of some pyrromethene-BF₂ complexes. *Appl. Opt.* 31(33), 7089-7094 (1992). doi: 10.1364/AO.31.007089
 - 13. Ortiz, M.J., Agarrabeitia, A.R., Duran-Sampedro, G., Prieto, J.B., Lopez, T.A., Massad, Montejano, H.A., Norman, A.G., Arbeloa, I.L.: Synthesis and functionalization of new polyhalogenated BODIPY dyes. Study of their photophysical properties and singlet oxygen generation. *Tetrahedron*, 68(4), 1153-1162 (2012). doi: 10.1016/j.tet.2011.11.070
 - 14. Cakmak, Y., Kolemen, S., Duman, S., Dede, Y., Dolen, Y., Kilic, B., Kostereli, Z., Yildirim, L.T., Dogan, A.L., Guc, D., Akkaya, E. U.: Designing excited states: Theory-guided access to efficient photosensitizers for photodynamic action. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50(50), 11937-11941 (2011). doi: 10.1002/anie.201105736
 - 15. Klfout, H., Stewart, A., Elkhalifa, M., He, H. BODIPYs for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(46), 39873-39889 (2017). doi: 10.1021/acsami.7b07688
 - 16. Bumagina, N.A., Antina, E.V., Krasovskaya, Z.S., Berezin, M.B., Ksenofontov, A.A., Vyugin, A.I., Semeikin, A.S.: Dipyrromethene chromo-fluorogenic chemosensors for quantitative detection and express analysis of Zn²⁺ ions. *J. Mol. Liq.* 345, 117834 (2022). doi: 10.1016/j.molliq.2021.117834
 - 17. Antina, E.V., Berezin, M.B., Dudina, N.A., Burkova, S.L., Nikonova, A.Y.: Synthesis, spectral-luminescent properties of B(III) and Zn(II) complexes with alkyl- and aryl-substituteddipyrins and azadipyrins, Russ. J. Inorganic Chem. 59, 1187-1194 (2014). doi: 10.1134/s0036023614100027

18. Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M.L., Wolford, L.T., Boyer, J.H., Politzer, I.R., Pavlopoulos, T.G.: Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes:1, *Heteroat. Chem.* 1(5) 389–399 (1990). doi: 10.1002/hc.520010507
19. Boyer, J.H., Haag, A.M., Sathyamoorthi, G., Soong, M.L., Thangaraj, K., Pavlopoulos, T.G.: Pyrromethene–BF₂ complexes as laser dyes: 2. *Heteroat. Chem.* 4(1), 39-49 (1993). doi: 10.1002/hc.520040107
20. Nguyen, V.N., Yim, Y., Kim, S., Ryu, B., Swamy, K.M.K., Kim, G., Kwon, N., Kim, C.-Y. Park, S, Yoon, J. Molecular design of highly efficient heavy-atom-free triplet BODIPY derivatives for photodynamic therapy and bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 59(23) 8957–8962 (2020). doi: 10.1002/anie.202002843
21. Ma, C., Hou, S., Zhou, X., Wang, Z., Yoon, J.: Rational design of meso-phosphino-substituted BODIPY probes for imaging hypochlorite in living cells and mice. *Anal. Chem.* 93(27) 9640–9646 (2021). doi: 10.1021/acs.analchem.1c02025
22. Lv, W., Li, Y., Li, F., Lan, X., Zhang, Y., Du, L., Zhao, Q., Phillips, D.L., Wang, W.: Upconversion-like photolysis of BODIPY-based prodrugs via a one-photon process. *J. Am. Chem. Soc.* 141(44) 17482–17486 (2019). doi: 10.1021/jacs.9b09034
23. Lundrigan, T., Thompson, A.: Conversion of F-BODIPYs to Cl-BODIPYs: enhancing the reactivity of F-BODIPYs. *J. Org. Chem.* 78(2) 757–761 (2013). doi: 10.1021/jo302277d
24. Aguiar, A. Farinhias, J., da Silva, W., Santos, I.C., Alcácer, L., Brett, C.M.A., Morgado, J., Sobral, A.J.F.N.: New series of BODIPY dyes: Synthesis, characterization and applications in photovoltaic cells and light-emitting diodes. *Dyes Pigm.* 193, 109517 (2021). doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109517
25. Yu, Z., Zhou, J., Ji, X., Lin, G., Xu, S., Dong, X., Zhao, W.: Discovery of a monoiodo aza-BODIPY near-infrared photosensitizer: in vitro and in vivo evaluation for photodynamic therapy, *J. Med. Chem.* 63(17) 9950–9964 (2020). doi: 10.1021/acs.jmedchem.0c00882
26. Wu, D., O’Shea, D.F.: Synthesis and properties of BF₂-3,3'-dimethyldiarylazadipyrromethene near-infrared fluorophores, *Org. Lett.* 15(13) 3392–3395 (2013). doi: 10.1021/ol401434c.
27. Jiang, X.D., Yu, H.F., Zhao, J.L., Sun, C.L., Xie, Y., Xiao, L.J.: A colorimetric chemosensor based on new water-soluble PODIPY dye for Hg²⁺ detection. *Chinese Chem. Lett.* 26(10), 1241-1245 (2015). doi: 10.1016/j.cclet.2015.07.002
28. Fihey, A., Favennec, A., Le Guennic, B., Jacquemin, D.: Investigating the properties of PODIPYs (phosphorus-dipyrromethene) with ab initio tools, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(14) 9358–9366 (2016). doi: 10.1039/c5cp05653e
29. Jiang, X.D., Zhao, J., Xi, D., Yu, H., Guan, J., Li, S., Sun, C.L., Xiao, L. J.: A New water-soluble phosphorus-dipyrromethene and phosphorus-azadipyrromethene dye: PODIPY/aza-PODIPY. *Chem. - Eur. J.* 21(16), 6079-6082 (2015). doi: 10.1002/chem.201406535
30. Shagurin, A.Y., Usoltsev, S.D., Marfin, Y.S.: Quantum-chemical study of oxophosphorus dipyrromethene (PODIPY) fluorophore coordination environment. *Comput. Theor. Chem.* 1164, 112553 (2019). doi: 10.1016/j.comptc.2019.112553
31. Bumagina, N.A., Antina, E.V., Ksenofontov, A.A., Antina, L.A., Kalyagin, A.A., Berezin, M.B.: Basic structural modifications for improving the practical properties of BODIPY. *Coord. Chem. Rev.* 469, 214684 (2022). doi: 10.1016/j.ccr.2022.214684
32. Bañuelos, J., Arroyo-Córdoba, I.J., Valois-Escamilla, I., Alvarez-Hernández, A., Peña- Cabrera, E., Hu, R., Tang, B.Z., Esnal, I., Martinez, V., Arbeloa, I.L.: Modulation of the

- photophysical properties of BODIPY dyes by substitution at their meso position. RSC Adv. 1, 677–684 (2011). doi: 10.1039/C1RA00020A
33. Jiao, L., Pang, W., Zhou, J., Wei, Y., Mu, X., Bai, G., Hao, E.: Regioselective stepwise bromination of boron dipyrromethene (BODIPY) dyes. J. Org. Chem. 76(24), 9988–9996 (2011). doi: 10.1021/jo201754m
34. Derin, Y., Arslan, B.S., Mısır, B.A., Şişman, İ., Nebioğlu, M., Tutar, A.: Synthesis and photophysical investigation of AIEgen dyes bearing quinoline and BODIPY scaffolds. Chem. Heterocycl. Compd. 56, 1542–1547 (2021). doi: 10.1007/s10593-020-02847-6.
35. Arslan, B.S., Derin, Y., Mısır, B.A., Kaya, S., Şişman, İ., Tutar, A., Nebioğlu, M.: Effect of electron donors on the photophysical and theoretical properties of BODIPY dyes based on tetrazolo[1,5-a]quinoline. J. Mol. Struct. 1267, 133608 (2022). doi:10.1016/j.molstruc.2022.133608
36. Tutar, A., Erenler, R., Biellmann, J.F.: Synthesis of 8-substituted 4,4-difluoro-4-bora-3a,4adiaza-s-indacene dyes (BODIPY). J. Chem. Soc. Pak. 35, 1197–1201 (2012).
37. Kesavan, P.E., Das, S., Lone, M.Y., Jha, P.C., Mori, S., Gupta, I.: Bridged bis-BODIPYs: Their synthesis, structures and properties. Dalt. Trans. 44(39), 17209–17221 (2015). doi: 10.1039/c5dt01925g
38. Ni, Y., Zeng, W., Huang, K.W., Wu, J.: Benzene-fused BODIPYs: Synthesis and the impact of fusion mode. Chem. Commun. 49(12), 1217–1219 (2013). doi: 10.1039/c2cc38380
39. Sun, Z.B., Guo, M., Zhao, C.H.: Synthesis and properties of benzothieno[b]-fused BODIPY dyes. J. Org. Chem. 81(1), 229–237 (2016). doi: 10.1021/acs.joc.5b02531
40. Sisk, W.N., Ono, N., Yano, T., Wada, M.: Photostability studies of three new bicyclo-boron dipyrromethene difluoride dyes. Dye Pigm. 55(2-3), 143-150 (2002). doi: 10.1016/S0143-7208(02)00109-2
41. Wada, M., Ito, S., Uno, H., Murashima, T., Ono, N., Urano, T., Urano, Y.: Synthesis and optical properties of a new class of pyrromethene-BF₂ complexes fused with rigid bicyclo rings and benzo derivatives. Tetrahedron Lett. 42(38), 6711–6713 (2001). doi: 10.1016/S0040-4039(01)01299-0
42. Melanson, J.A., Smithen, D.A., Cameron, T.S., Thompson, A.: Microwave-assisted reduction of F-BODIPYs and dipyrromethanes to generate dipyrromethanes . Can. J. Chem. 92(8), 688–694 (2013). doi: 10.1139/cjc-2013-0341
43. Yu, H., Xiao, Y., Guo, H., Qian, X.: Convenient and efficient fret platform featuring a rigid biphenyl spacer between rhodamine and BODIPY: Transformation of “turn-on” sensors into ratiometric ones with dual emission. Chem - A Eur. J. 17(11), 3179–3191 (2011). doi: 10.1002/chem.201002498
44. Cao, X., Lin, W., Yu, Q., Wang, J.: Ratiometric sensing of fluoride anions based on aBODIPY-coumarin platform. Org. Lett. 13(22), 6098–6101 (2011). doi: 10.1021/o1202595t
45. Arslan, B.S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., Şişman, İ.: The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 404, 112936(2021). doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112936
46. Ekiz, M., Tutar, A., Ökten, S., Bütün, B., Koçyiğit, Ü.M., Taslimi, P., Topçu, G.: Synthesis, characterization, and SAR of arylated indenoquinoline-based cholinesterase and carbonic anhydrase inhibitors. Arch. Pharm. 351(9), 1–11 (2018). doi: 10.1002/ardp.201800167
47. Ahrens, J., Haberlag, B., Scheja, A., Tamm, M., Bröring, M.: Conjugated BODIPY DYEmers

- by metathesis reactions. *Chem. - A Eur. J.* 20(10), 2901–2912 (2014). doi: 10.1002/chem.201303468
48. Hayashi, Y., Obata, N., Tamaru, M., Yamaguchi, S., Matsuo, Y., Saeki, A., Seki, S., Kureishi, Y., Saito, S., Yamaguchi, S., Shinokubo, H.: Facile synthesis of biphenyl-fused BODIPY and its property. *Org. Lett.* 14(3), 866–869 (2012). doi: 10.1021/ol2033916
49. Zhu, S., Zhang, J., Vigesna, G., Tiwari, A., Luo, F.T., Zeller, M., Luck, R., Li, H., Green, S., Liu, H.: Controlled Knoevenagel reactions of methyl groups of 1,3,5,7-tetramethyl BODIPY dyes for unique BODIPY dyes. *RSC Adv.* 2(2), 404–407 (2012). doi: 10.1039/c1ra00678a
50. Cakmak, O., Erenler, R., Tutar, A., Celik, N.: Synthesis of new anthracene derivatives. *J. Org. Chem.* 71(5), 1795–1801 (2006). doi: 10.1021/jo051846u
51. Tutar, A., Balci, M.: Bromination of an N-carbethoxy-7-aza-2,3-benzonorbornadiene and synthesis of N-carbethoxy-7-aza-2,3-dibromo-5,6-benzonorbornadiene: high temperature bromination. Part 14. *Tetrahedron* 58(44), 8979–8984 (2002). doi: 10.1016/S0040-4020(02)01150-X
52. Unlu, C.S., Tutar, A., Erenler, R.: Facile and efficient bromination of benz [f] indan-1-one. *J. Chem. Soc. Pak.* 34(3), 705 (2012).
53. Anderson, H.L., Sanders, J.K.M.: Enzyme mimics based on cyclic porphyrin oligomers: strategy, design and exploratory synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2223–2229 (1995). doi: 10.1039/P19950002223
54. Beletskaya, I.P., Cheprakov, A.V.: The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chem. Rev.* 100(8), 3009–3066 (2000). doi: 10.1021/cr9903048

SİMMETRİK BODIPY TÖRƏMƏLƏR ÜÇÜN İNNOVATİV SİNTEZ STRATEGIYALARI

Raşit Fikrət Yılmaz¹, Ahmet Tutar²

¹ Milli Müdafiə Universiteti, Türkiye Dəniz Akademiyası, Fundamental Elmlər Bölümü, İstanbul, Türkiye

² Sakarya Universiteti, Kimya Bölümü, Sakarya, Türkiye

¹ rasitfikretyilmaz@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5505-1727>

² atutar@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5524-8001>

XÜLASƏ

BODIPY flüoresan boyalar, müxtəlif sintetik yollarla asanlıqla əldə edilə bilən xromoforların təqdim etdiyi geniş seçimlər sayəsində müasir fotokimyada cazibədar tədqiqat sahəsini təmsil edir. Həqiqətən də, ədəbiyyat indasen nüvəsi ətrafında cəmlənmiş çoxlu birləşmələrlə zəngindir. BODIPY boyalarının əvəzedici nümunəsi vasitəsilə spektroskopik xassələri modulyasiya etmək və ya yeni fotofiziki prosesləri başlatmaq qabiliyyəti bu flüoroforlar üçün elmi və texnoloji tətbiqlərin əhatəsini əhəmiyyətli dərəcədə genişləndirmişdir. Bu gün də geniş şəkildə istifadə edilən və sadə modifikasiyalarla asanlıqla əldə edilən BODIPY nüvələri çox yönlü xüsusiyyətlərinə görə geniş tətbiq tapır. Bu xüsusiyyətlər BODIPY birləşmələrinin həm tətbiq yönümlü, həm də cəlbedici edir. Tədqiqat qrupumuz BODIPY birləşmələrinin sintezi, Suzuki- Miyaura birləşmə reaksiyaları vasitəsilə BODIPY nüvəsinin müxtəlif mövqelərdən törəməsi və barmaq izinin aşkarlanmasında potensial tətbiqlərlə BODIPY törəmələrinin sintezi ilə bağlı

tədqiqatların aparılmasında maraqlıdır. Bu araşdırmanın məqsədi ümumi BODIPY törəmələrinin əsas kimyası, sintezi və spektroskopik xüsusiyyətlərini ümumiləşdirməkdir.

Açar sözlər: BODIPY, Fluorofor, Sintez, Boyalar, Suzuki-Miyaura Coupling, Halogenləşmə.

УДИВИТЕЛЬНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СТРАТЕГИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ТЕЛОВ

Рашит Фикрет Йылмаз¹, Ахмет Тутар²

¹ Национальный университет обороны, Турецкая военно-морская академия, факультет фундаментальных наук, Стамбул, Турция

² Университет Сакарья, химический факультет, Сакарья, Турция

¹ rasitfikretyilmaz@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5505-1727>

² atutar@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5524-8001>

РЕЗЮМЕ

Флуоресцентные красители BODIPY представляют собой увлекательную область исследований в современной фотохимии благодаря широкому спектру возможностей их хромофора, легко доступных различными синтетическими путями. Действительно, литература изобилует обширным набором соединений, сосредоточенных вокруг индаценового ядра. Способность модулировать спектроскопические свойства или инициировать новые фотофизические процессы посредством схемы замещения красителей BODIPY значительно расширила сферу научного и технологического применения этих флуорофоров. Ядра BODIPY, которые до сих пор широко используются и легко модифицируются посредством простых модификаций, находят широкое применение благодаря своим универсальным характеристикам. Эти особенности делают составы BODIPY работоспособными и привлекательными. Наша исследовательская группа заинтересована в проведении исследований, связанных с синтезом соединений BODIPY, дериватизацией ядра BODIPY из разных положений посредством реакций сочетания Сузуки-Мияуры, а также синтезом производных BODIPY с потенциальным применением в обнаружении отпечатков пальцев. Целью данного исследования является обобщение фундаментальной химии, синтеза и спектроскопических свойств распространенных производных BODIPY.

Ключевые слова: BODIPY, флуорофор, синтез, красители, соединение Сузуки-Мияуры, галогенирование.

STUDY OF MIXTURES OF AMIDES OF SOAPSTOCK WITH POLYETHYLENE POLYAMINE AND SUNFLOWER OIL ACIDS WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE IN DIFFERENT PROPORTIONS AS ADDITIVES TO BITUMEN USING GRAVEL

T.A.Ismayilov, G.M.Gulyeva, R.A.Alizade, R.M.Farhadova, G.T.Valiyeva, T.S.Aliyev, S.G.Rzayeva

Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan
rufana.alizada93@gmail.com

ABSTRACT

Amides were synthesized by mixing soapstock, which is a waste of cottonseed oil, and polyethylene polyamine in different mass ratios. The reaction was carried out by stirring for 4 hours at a temperature of 140-145°C in a beaker equipped with a mixer, heater and thermometer. After obtaining the amide, the reaction product was cooled to 80°C, the necessary amount of heavy phlegm was added to it and mixed well, then it was collected in closed containers for use. At the same time, sunflower oil acid was obtained by hydrolysis, amide was synthesized with hexamethylenediamine in a mol ratio of 2:1, and the reaction was carried out in a three-necked flask equipped with a mixer, heater and thermometer. For this purpose, sunflower oil acid was first filled into a three-necked flask, a mixer and a heater were turned on, the required amount of hexamethylenediamine was added and the temperature was raised to 140°C, and the reaction was continued at this temperature for 4 hours. Compositions in three mass ratios (1:1, 1:2, 2:1) were prepared by mixing amides synthesized on the basis of soapstock polyethylene polyamine and acid of sunflower oil hexamethylenediamine. These compositions were added as an additive to bitumen using gravel in quantities of 0.4 and 0.6% and its effect on quality indicators was studied. It has been established that the quality indicators of bitumen improve significantly after the introduction of the additive. So, after adding these compounds to bitumen using gravel, its adhesive ability increases to 1 point, whereas it is 3 points. Brittleness decreases from -18 to -26, while penetration increases from 48 to 55 and tensile strength from 75 cm to 100 cm.

Keywords: soapstock, hexamethylenediamine, polyethylenepolyamine, fragility temperature, adhesion, penetration, tensile.

Introduction

Bitumens are complex mixtures that remain in the cube during the distillation of oil. It is used in civil construction, as well as in many other areas of industry as a binder, anti-corrosion material, as well as waterproofing and radiation protection. Bitumen is an irreplaceable material in the construction of roads. Bitumen is used in the construction of airports, industrial and civil buildings [1-5].

One of the main properties of bitumen is the ability of adhesion, which plays a key role in laying asphalt concrete. The adhesiveness of bitumen characterizes the adhesion to the material. Various supplements are recommended to improve this. Acidic amines, organic acids, their

calcium salts, various polymers, esteromers belong to this family [6-8].

For several years, various additives have been synthesized and added to bitumen in order to improve the quality of road bitumen at the Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes [9-13].

The main goal of the presented work is to improve the quality indicators of road bitumen produced at the Baku Oil Refinery named after Heydar Aliyev. For this purpose, amides were obtained from cotton oil waste soapstock and polyethylene polyamine and sunflower oil acids and hexamethylenediamine, and compositions were prepared by mixing these amides in different mass ratios (1:1, 1:2, and 2:1). These compositions were added to road bitumen in amounts of 0.4 and 0.6%, and the effect on its quality indicators was studied.

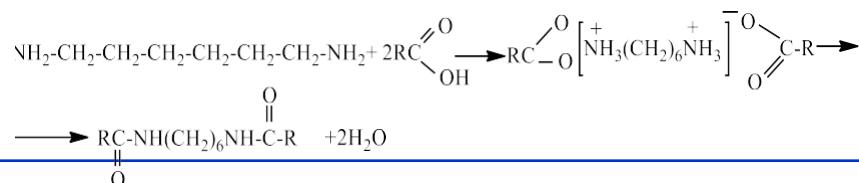
Experimental part

First, the amides of cottonseed oil waste soapstock with PEPA in different mass ratios were synthesized. For this purpose, the required amount of soapstock is poured into a glass equipped with a mixer and a heater. The heater is turned on, the temperature is raised to 60-70°C. At this temperature, the required amount of PEPA is added to the mixing glass and the temperature is raised to 140-145°C and mixed for 4 hours. After obtaining the amide, the reaction product is cooled to 80°C, the necessary amount of heavy phlegm is added to it and collected in closed containers. The amount of substances taken is given in table 1.

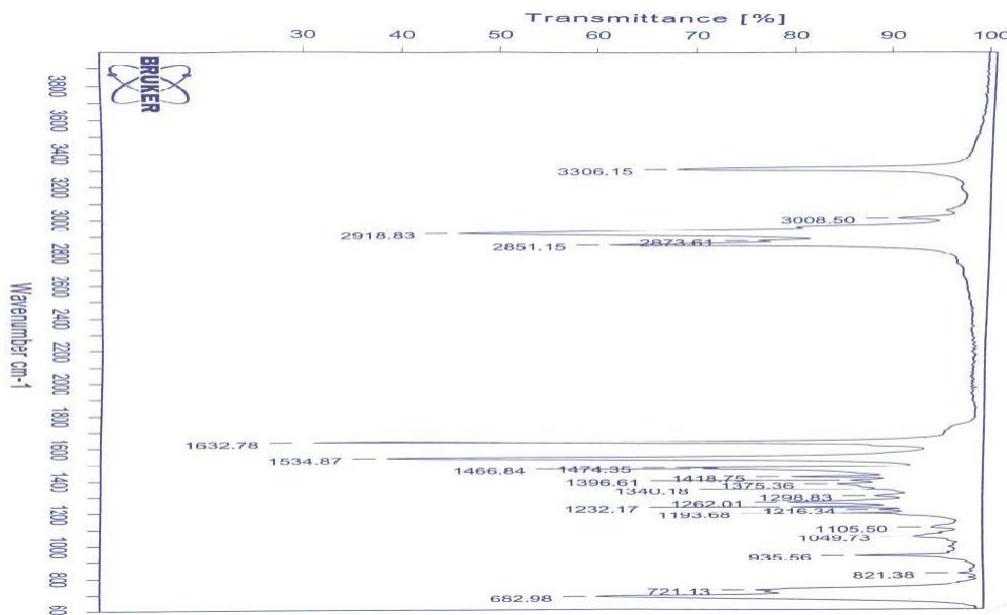
Table 1. Synthesis of amides of soapstock with PEPA at different mass ratios.

Number of experiments	Reagents used in the reaction		Heavy phlegm (grams)
	Soapstok, (grams)	PEPA (grams)	
A1	100	20	10
A2	100	20	15
A3	100	20	20
A4	100	25	10
A5	100	25	15
A6	100	25	20
A7	100	30	10
A8	100	30	15
A9	100	30	20
A10	100	15	10
A11	100	15	15
A12	100	15	20

Then hexamethylenediamine (HMDA) amide is synthesized with sunflower oil acids obtained by hydrolysis of sunflower oil. The reaction is carried out in a 3-necked flask equipped with a mixer, a heater and a thermometer. For this purpose, 2 moles of acid are filled into the flask and the heater and mixer are turned on. Then the temperature is raised to 60°C and 1 mol (HMDA) is added to the acid, the temperature is raised to 140°C, and it is mixed at this temperature for 4 hours. The course of the reaction is as follows:



The IR spectra of the synthesized amide were recorded on the „ALFA” IR-Fourier spectrometer belonging to the German company Bruker in the wavenumber range of 400-4000 cm⁻¹ (figure 1) and it was determined that the following absorption bands of the synthesized amide are present:



721 cm⁻¹ - mathematical vibration of the C-H bond of the CH₂ group;
682 cm⁻¹ - deformation vibration of NH bond;

1049, 1105, 1193, 1216, 1230 cm⁻¹ - valence vibration of the C-N bond:

1534, 1632 cm⁻¹ deformation vibration of the NH bond of the NH₂ group:

1375, 1396, 1418, 1474, 1466 cm⁻¹ – deformation vibration of CH bond of CH₂ and CH₃ groups;

3008 cm⁻¹- Valence vibration of the C-H bond of the C= C group.

Compositions were prepared from amides obtained by mixing soapstock with PEPA in different mass ratios and amide obtained from the interaction of sunflower oil acid with hexamethylenediamine (table 2).

Table 2. Content of compositions prepared on the basis of soapstock with PEPA and amides of sunflower oil acids with hexamethylenediamine.

Number of compositions	Content of compositions	
	Amide, grams (on the basis of soapstok+PEPA)	Amide, grams (on the basis of acid of sunflower oil + hexamethylenediamine)
1	2	3
№ 1	A1-2	2
№ 2	A1-2	4
№ 3	A1-4	2
№4	A2-2	2
№5	A2-2	4
№6	A2-4	2

Nº7	A3-2	2
1	2	3
Nº8	A3-2	4
Nº9	A3-4	2
Nº10	A4-2	2
Nº11	A4-2	4
Nº12	A4-4	2
Nº 13	A5-2	2
Nº14	A5-2	4
Nº 15	A5-4	2
Nº 16	A6-2	2
Nº 17	A6-2	4
Nº 18	A6-4	2
Nº 19	A7-2	2
Nº 20	A7-2	4
Nº 21	A7-4	2
Nº 22	A8-2	2
Nº 23	A 8-2	4
Nº24	A 8-4	2
Nº 25	A9-2	2
Nº 26	A9-2	4
Nº 27	A 9-4	2
Nº 28	A10-2	2
Nº 29	A10-2	4
Nº 30	A10-4	2
Nº 31	A11-2	2
Nº 32	A11-2	4
Nº 33	A11-4	2
Nº34	A12-2	2
Nº 35	A12-2	4
Nº 36	A13-4	2

These prepared compositions were added to bitumen in the amount of 0.4 and 0.6% with the presence of gravel, and the effect on the quality indicators of bitumen was studied. The obtained results are given in table 3.

Table 3. The results of the effect of compositions added to bitumen with the presence of gravel on the quality indicators of bitumen.

Content of added compositoins, grams	Added compositoin, %	T _{boiling} , °C	P _{25 · 0,1} MM	D ₂₅ , sm	T brittleness, °C	Adhesion
		1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
A road bitumen (Azerbaijan)	0,4 0,6	48.5	48	75	-18	3 2
Sample 1 Experiment 1-2 (S.O.A.+HMDA)-2	0,4 0,6	47.8 47.6	52 52	74 78	-22 -24	2 2
Sample 2 Experiment 1-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	47.4 47.2	52 52	76 81	-18 -22	1 1

1	2	3	4	5	6	7
Sample 3 Experiment 1-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47.3 47.5	52 52	80 72	-19 -22	1 1
Sample 4 Experiment 2-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47.5 47.2	52 52	66 58	-23 -21	2 2
Sample 5 Experiment 2-2 (S.O.A + amine)-4	0,4 0,6	46.4 46.2	53 53	74 77	-18 -19	2 2
Sample 6 Experiment 2-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.2 46	53 53	75 78	-24 -22	1 1
Sample 7 Experiment 2-3 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47.8 47.6	52 52	76 78	-19 -20	1 1
Sample 8 Experiment 3-4 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	47.4 47.1	52 52	92 83	-19 -20	1 1
Sample 9 Experiment 3-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.3 46	53 53	65 75	-20 -22	1 1
Sample 10 Experiment 4-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47 46.6	53 53	58 70	-18 -18	2 1
Sample 11 Experiment 4-4 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	45.8 45.6	55 55	74 83	-22 -20	1 2
Sample 12 Experiment 4-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.5 46.1	54 55	66 85	-21 -20	2 2
Sample 13 Experiment 5-2 (S.O.A.+amine)-2	0,4 0,6	46.6 46.2	55 55	68 83	-18 -18	1 2
Sample 14 Experiment 5-4 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	46 45.6	55 55	84 100	-21 -19	2 2
Sample 15 Experiment 5-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.8 46.5	55 55	84 68	-18 -16	3 2
Sample 16 Experiment 6-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	45.6 45.2	56 56	100 75	-18 -20	2 1
Sample 17 Experiment 6-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	45.8 45.6	56 56	71 92	-17 -16	1 2
Sample 18 Experiment 6-4 (G.Y.T+amin)-2	0,4 0,6	46 45.6	56 56	84 77	-18 -16	1 1
Sample 19 Experiment 7-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.8 46	53 53	91 72	-18 -20	1 2

1	2	3	4	5	6	7
Sample 20 Experiment 7-2 (S.O.A+amine)-4	0,4 0,6	44.4 44.2	58 58	93 100	-20 -24	2 2
Sample 21 Experiment 7-4 (S.O.A+amine)-2	0,4 0,6	46.9 46.1	53 53	84 100	-21 -19	1 1
Sample 22 Experiment 8-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.8 46.3	53 53	90 100	-20 -22	2 2
Sample 23 Experiment 8-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	44.5 44	58 58	78 88	-21 -17	2 2
Sample 24 Experiment 8-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	45.6 45	56 57	70 86	-20 -18	1 1
Sample 25 Experiment 9-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.4 46.8	57 58	75 81	-20 -23	1 1
Sample 26 Experiment 9-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.2 45	58 62	92 76	-21 -22	1 1
Sample 27 Experiment 9-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	45.1 45.6	59 59	81 71	-13 -21	1 1
Sample 28 Experiment 10-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47 46.8	60 60	66 75	-15 -21	2 2
Sample 29 Experiment 10-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	46.2 46	62 62	76 70	-21 -22	1 2
Sample 30 Experiment 10-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47.3 47	54 56	92 100	-23 -18	3 2
Sample 31 Experiment 11-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.8 46.6	56 53	78 73	-17 -22	2 2
Sample 32 Experiment 11-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	46.2 46	54 56	83 70	-22 -24	3 3
Nümunə 33 Təcrübə 11-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.5 46.4	54 56	95 61	-23 -19	2 1
Nümunə 34 Təcrübə 12-2 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	46.3 46.1	54 56	84 100	-25 -22	1 1
Sample 35 Experiment 12-2 (S.O.A +amine)-4	0,4 0,6	46.6 45.6	56 56	65 100	-16 -19	3 2
Sample 36 Experiment 11-4 (S.O.A +amine)-2	0,4 0,6	47.4 47.1	54 56	100 79	-20 -22	1 1

It can be seen from the table that after adding the additive, the quality indicators of gravel-mixed bitumen improved significantly, the adhesion to gravel increased from 3 points to 1 point, the brittleness temperature dropped from -18 to -24, penetration increases from 48 to 58, tensile strength increases from 75 cm to 100 cm.

References

1. Allahverdiyev A.A., Samadova F.I. Bitumen, Baku-Elm-2012.
2. Allahverdiyev F.I., Samedova Results of developments for the production of bitumen from Azerbaijani oils, Petrochemical and oil refining, 2007, No. 4, 25.
3. Samedova, F.I. Allahverdiev A.A. Technology for producing bitumen, Baku: Elm, 2007, 5, 46, 28, 37.
4. Ippolitov E.B. Grudnikov I.B. Technology of bitumen production, Chemistry and technology of fuels and oils 2000, 4, 18-24.
5. Gureeb G.A. Production of road bitumen in Russia, Chemistry and technology of fuels and oils, 2009, 6, 6-8.
6. Banchenko G.B., Vanna Yu.M., Miroshnikov Yu.P. Development of a method for modifying bitumen with binder secondary polymer materials M: MITHT, 1993, 10
7. Pecheny G.T. Bitumen and bituminous compositions, Chemistry, 1990, 256
8. Patent No.-49751776. USA. Bitumen composition.
9. Patent No. İ 2016-0128.10.
10. Ismayilov T.A., Alizade R.A., Farhadova R.M., Aliyev T.S. Study of the effect of amides of soapstock and polyethylene polyamine in different proportions and amide of ethylenediamine and petroleum acids on road bitumen, Sumgayit State University scientific news, natural and technical sciences department, 2023, 23-26.
11. Abbasov V.M., Ismailov T.A., Safarova Sh.Z., Hasanov E.K., Babayeva B.A. Addition of amidoamines as an additive to road bitumen and study of the obtained compositions, Scientific conference of current problems of modern biology and chemistry, Ganja, May 12-13, 2014, 214-218
12. Abbasov V.M., Sashedoa F.I., Ismailov T.A., Gasanov E.K., Research on the quality of additives for road bitumen, Mirnefteproduktov, 2012, 10, 20-23.
13. Abbasov V.M., Mamedov S.A., Ismailov I.T., Gasanov E.K., Ismailov T.A., Guliev A.D. Selection of natural fillers for asphalt concrete, Chemical problems, 2018 No. 3, 16, 390-399.

SABUNUN AMİD TURŞUSU İLƏ POLİETİLEN POLİAMİNİN VƏ GÜNƏBAXAN YAĞ TURŞULARININ HEKSAMETİLENDİAMİN LƏ QARIŞIQLARININ MÜXTƏLİF NİSBƏTLƏRDƏ ÇINQILDAN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ BİTUM ƏLAVƏSİ KİMİ ÖYRƏNİLMƏSİ

T.A.İsmayılov, G.M.Quliyeva, R.A.Əlizadə, R.M.Fərhadova, G.T.Vəliyeva, T.S.Əliyev,
S.G.Rzayeva

Akademik Y.H. adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu. Məmmədəliyev, Bakı, Azərbaycan
rufana.alizada93@gmail.com

XÜLASƏ

Amidlər pambıq yağı tullantıları olan sabun ehtiyatı ilə polietilen poliaminin müxtəlif kütlə nisbətində qarışdırılması ilə sintez edilmişdir. Reaksiya mikser, qızdırıcı və termometrlə təchiz edilmiş stekanda $140\text{-}145^{\circ}\text{C}$ temperaturda 4 saat qarışdırılaraq aparılmışdır.

Amid alındıqdan sonra reaksiya məhsulu 80°C -yə qədər soyudulur, ona lazımi miqdarda ağır bəlgəm əlavə edilir və yaxşıca qarışdırılır, sonra istifadə üçün bağlı qablara yiğilir. Eyni zamanda hidroliz yolu ilə günəbaxan yağının turşusu alınmış, amid heksametilendiaminlə 2:1 mol nisbətində sintez edilmiş və reaksiya qarışdırıcı, qızdırıcı və termometrlə təchiz edilmiş üç boğazlı kolbada aparılmışdır. Bunun üçün ilk önce günəbaxan yağı turşusu üç boğazlı kolbaya doldurulmuş, qarışdırıcı və qızdırıcı işə salınmış, lazımi miqdarda heksametilendiamin əlavə edilərək temperatur 140°C -yə qaldırılmış və reaksiya bu şəraitdə 4 saat davam etdirilmişdir. Üç kütlə nisbətində (1:1, 1:2, 2:1) kompozisiyalar soapstock ilə polietilen poliamin əsasında sintez edilmiş amidlərlə günəbaxan yağının heksametilendiamin turşusunu qarışdırmaqla hazırlanmışdır. Bu kompozisiyalar bituma əlavə olaraq 0,4 və 0,6% miqdarda çıraqından istifadə edilərək əlavə edilmiş və keyfiyyət göstəricilərinə təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, aşqarın tətbiqindən sonra bitumun keyfiyyət göstəriciləri xeyli yaxşılaşır. Belə ki, bu birləşmələri çıraqından istifadə edərək bituma əlavə etdikdən sonra onun yapışma qabiliyyəti 3 bal olduğu halda, 1 bala qədər artır. Kövrəklik -18-dən -26-ya qədər azalır, penetrasiya isə 48-dən 55-ə və dərtilmədə davamlılığı 75 sm-dən 100 sm-ə qədər artır.

Açar sözlər: soapstock, heksametilendiamin, polietilenpoliamin, kövrəklik temperaturu, yapışma, penetrasiya, dərtılma.

ИЗУЧЕНИЕ СМЕСИ АМИДОВ МЫЛА С ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ И КИСЛОТ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ В РАЗНЫХ СООТНОШЕНИЯХ КАК ДОБАВОК К БИТУМУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАВИЯ

**Т.А.Исмаилов, Г.М.Гулиева, Р.А.Ализаде, Р.М.Фархадова, Г.Т.Валиева, Т.С.Алиев,
С.Г.Рзаева**

Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Ю.Г. Мамедалиев, Баку, Азербайджан
rufana.alizada93@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Амиды были синтезированы путем смешивания соапстока (отхода хлопкового масла) и полиэтиленполиамина в различных массовых соотношениях. Реакцию проводили при перемешивании в течение 4 часов при температуре $140\text{-}145^{\circ}\text{C}$ в стакане, снабженном мешалкой, нагревателем и термометром.

После получения амида продукт реакции охлаждали до 80°C , добавляли к нему

необходимое количество тяжелой флегмы и хорошо перемешивали, затем собирали в закрытые емкости для использования. При этом гидролизом получали подсолнечную масляную кислоту, синтезировали амид с гексаметилендиамином в мольном соотношении 2:1 и реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, нагревателем и термометром. Для этого в трехгорлую колбу сначала заливали подсолнечную масляную кислоту, включали мешалку и нагреватель, добавляли необходимое количество гексаметилендиамина и повышали температуру до 140°C и продолжали реакцию при этой температуре. температура в течение 4 часов. Композиции в трех массовых соотношениях (1:1, 1:2, 2:1) готовили смешением амидов, синтезированных на основе соапстока полиэтиленполиамина и кислоты гексаметилендиамина подсолнечного масла. Данные составы добавляли в качестве добавки к битуму с использованием гравия в количествах 0,4 и 0,6% и изучали ее влияние на качественные показатели.

Установлено, что качественные показатели битума существенно улучшаются после введения добавки. Так, после добавления этих составов в битум с использованием гравия его адгезионная способность увеличивается до 1 балла, тогда как она составляет 3 балла. Хрупкость снижается с -18 до -26, проникающая способность увеличивается с 48 до 55, а прочность на разрыв с 75 см до 100 см.

Ключевые слова: соапсток, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин, температура хрупкости, адгезия, проникновение, растяжение

DITHIOPHOSPHORIC ACIDS DERIVATIVES AS EP AND ANTI-WEAR ADDITIVES FOR TRANSMISSION OILS

V.M.Farzaliyev¹, AR.Sujayev², Sh.K.Kazimzadeh³, N.N.Novotorzhina⁴, M.R.Safarova⁵, G.A.Gahramanova⁶, I.P.Ismayilov⁷, Y.S.Mustafayeva⁸

Institute of Additive Chemistry of the Ministry of Science and Education Republic Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
⁸ yegane.434@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-5613-0811

ABSTRACT

The article is devoted to a current problem - the synthesis of new compounds and their study as anti-wear and proto-pressure additives for lubricating oils. The purpose of this work is to obtain sulfur-phosphorus-containing compounds that could have tribological properties. Based on literature data and experience in this field, the authors synthesized derivatives of dithiophosphoric acids, which were further studied as extreme pressure and anti-wear additives for lubricating oils. The synthon for the synthesis of compounds was the sodium salt of diisopropyl and allyl dithiophosphoric acids, obtained by reacting the corresponding dithiophosphoric acids with a 40% solution of sodium hydroxide. By reacting the sodium salt of diisopropyl, sodium allyl dithiophosphate with toluene sulfonamide, obtained by reacting toluene sulfonamide with 5-phosphorus chloride, toluene sulfonisopropyl and allyl dithiophosphates were obtained. The resulting compounds have high extreme pressure properties. It has been shown that the extreme pressure properties of the compound depend on the structure of the fragments included in the compound. You should pay attention to the calculated indicator scuff index (Si), which indicates the effectiveness of extreme pressure properties; the higher this indicator, the higher the extreme pressure properties. 4-phenoxy carbonyl methyl ester of diisopropyl dithiophosphoric acid was obtained by reacting the sodium salt of diisopropyl dithiophosphoric acid with phenyl chloroacetate; similarly, by adding 5-methyl-2-hydroxy-γ-chloroacetophenone to the diisopropyl dithiophosphate salt, 5-methyl-2-hydroxyphenylcarbonyl methyl ester of diisopropyl dithiophosphoric acid was obtained. These compounds also have high extreme pressure properties; in addition, they are superior to toluene sulfonic acid derivatives of dithiophosphoric acids in anti-wear properties, which is fully explained by the large amount of sulfur in the composition of the latter. The structure of all synthesized compounds was proven by IR spectral analysis, the study of physicochemical properties and elemental analysis. Extreme pressure and anti-wear properties were studied on a four-ball friction machine (FFM-1). The evaluation of extreme pressure properties was carried out according to the load wear index (LWI), according to the critical load (CL) and according to the welding load (WL), anti-wear properties by the diameter of the wear scar (Wd).

Keywords: sulfur-phosphorus-containing compounds, tribological properties, allyl dithiophosphate, anti-wear

Introduction

In connection with progress in the development of sectors of the national economy,

including mechanical engineering, every year there is a need for high-quality lubricants. The author believes that to obtain high-quality lubricants it is enough to use good raw materials, as well as high technologies [1]. However, this is not enough; Many modern base oils contain additives that improve their quality. At the same time, a significant part of such oils is not able to fully satisfy all the requirements for oils for various purposes. In this regard, individual compounds (additives) are added to their composition.

Some of the most popular oils are transmission oils used for lubrication of parts, car engines, gearboxes, brakes, etc. The main requirement for these oils is high anti-wear and extreme pressure properties.

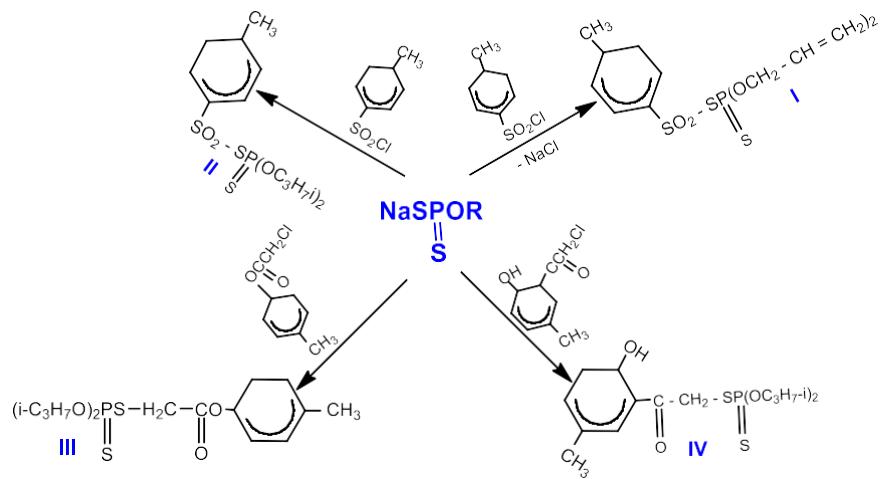
Anti-wear additives protect the metal surface from wear at low loads, and extreme pressure additives prevent the appearance of scuffing on the metal surface at high temperatures and loads. Despite the use of a significant amount of additives in lubricating oils, the mechanism of action, in particular anti-wear and extreme pressure additives, has not been sufficiently studied. However, many experts involved in this issue believe that the lubricating effects of surface-active additives are based on the formation of strong adsorption layers of obstructing, rubbing surfaces, which can explain the anti-wear properties of additives.

Extreme pressure additives are chemically active substances that, under severe conditions (temperature, pressure), disintegrate atoms and small fragments during a chemical reaction with the metal to form chemically modified layers that prevent contact of rubbing metal surfaces [2].

Compounds with high reactivity are used as extreme pressure additives, which during decomposition in most cases contain mainly four elements or functional groups [3].

Some of the highly effective oil additives are derivatives of dithiophosphoric acids, which can be confirmed both by the work carried out by the Institute of Chemistry of Additives of Azerbaijan and by foreign specialists working in the field of oil additives [3-7].

The authors of this work synthesized a number of dithiophosphates of various structures according to the following schemes:



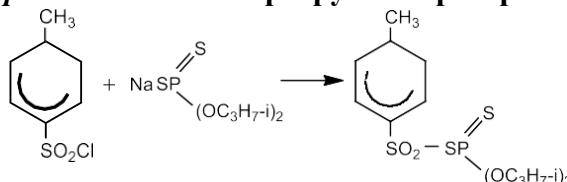
where, R = i-C₃H₇O; CH₂=CH-CH₂-

p-Toluenesulfodiallyl dithiophosphate (I); *p*-toluenesulfodizopropyl dithiophosphate (II); 4-methylphenoxy carbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate (III); 2-hydroxy-5-methylcarbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate (IV).

Experimental part

This section of the article presents the synthesis of the starting compounds, as well as additives obtained on their basis.

p-Toluenesulfodizopropylidithiophosphate:



Example. To a stirred reaction flask, 21.43g (0.1 mol) of diisopropyl dithiophosphate is added to 10g of a 40% aqueous NaOH solution and stirred for 3 hours at 50°C. Then 19.1g (0.1 mol) of toluenesulfonyl chloride was added to the reaction flask. The reaction was continued for 5 hours at 70°C. The resulting product was extracted with benzene, washed with water, and benzene was distilled off. A crystalline product was obtained. Yield 27.6g (75%). T_{mt}. 70-72 °C.

Elemental composition:

C₁₃H₂₁O₄S₃P: Found, %: C – 46.51; H – 6.18; S – 28.35; P – 9.16

Calculated, %: C – 46.43; H – 6.25; S – 28.57; P – 9.23

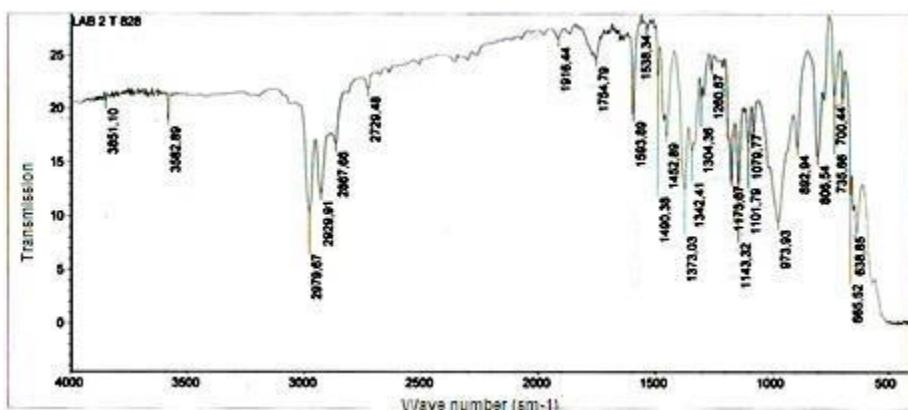
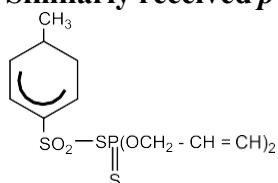


Fig.1. IR spectrum *p*-toluene sulfodiisopropyl dithiophosphate

In the IR spectrum of the compound, the absorption band of stretching vibrations (the most characteristic) of the fragment –P–O–C₃H₇– is observed in the region of 1079.77, 973.93 cm⁻¹, the P=S bond corresponds to absorption bands in the region of 806.54-638.85 cm⁻¹, stretching vibrations of the fragment –C=C corresponds to bands at 1593.89-1538.34 cm⁻¹, stretching vibrations of the SO₂ group correspond to bands at 1373.03-1173.87 cm⁻¹.

Similarly received *p*-toluenesulfodiallyldithiophosphate:



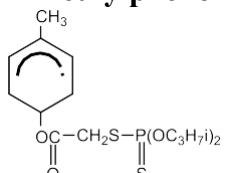
Physico-chemical constants:

$n_{20}^D = 1.5540$, $d_{20}^4 = 1.2560$; M_{RD} found = 94.2, M_{RD} calculated = 93.3

Elemental composition:

C₁₃H₁₇O₄S₃P: Found, %: C – 42.72; H – 4.58; S – 26.21; P – 8.48
Calculated, %: C – 42.86; H – 4.70; S – 26.37; P – 8.52

4-Methylphenoxy carbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate:



Example. 10g of 40% sodium hydroxide are added to a mixture of 21.43g (0.1 mol) of diisopropyldithiophosphoric acid, and the mixture is stirred for 3 hours at 50°C. 16.6g (0.1 mol) of phenyl chloroacetate was then added. The reaction mass was stirred for 5 hours at 70°C. The resulting product was washed with a 5% sodium carbonate solution. After washing with water, the product was subjected to vacuum nitrogen distillation. Yield 33.5g (96%).

Physico-chemical constants:

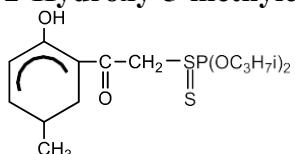
$n_{20}^D = 1.58310$, $d_{20}^4 = 1.1776$; M_{RD} found = 91.54, M_{RD} calculated. = 91.82

Elemental composition:

C₁₄H₂₁O₄S₂P: Found, %: C – 48.43; H – 5.93; S – 18.29; P – 8.66
Calculated, %: C – 48.26; H – 6.08; S – 18.41; P – 8.89

In the IR spectrum of 4-methylphenoxy carbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate, absorption bands of the P=S group are observed at 768 cm⁻¹ and at 535 cm⁻¹, characterizing the P=S group, respectively. A strong intensity band corresponding to the carbonyl group is observed at 1753 cm⁻¹.

2-Hydroxy-5-methylcarbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate:



Example. 23.6g (0.1 mol) of sodium diisopropyldithiophosphate was added to a mixture of 18.46g (0.1 mol) of 5-methyl-2-hydroxy-γ-chloroacetophenone in 20 ml of benzene. Stirring of the reaction mixture continues for 5 hours at 70°C. The organic layer was extracted with hexane and washed with water until neutral. The product was isolated by liquid column chromatography. Yield 29g (8%), the product is a crystalline substance. T_{mt}. 16-17°C.

Elemental composition:

C₁₅H₂₃O₄S₂P: Found, %: C – 49.59; H – 6.52; S – 17.58; P – 8.48
Calculated, %: C – 49.71; H – 6.40; S – 17.69; P – 8.55

In the IR spectrum of 2-hydroxy-5-methylcarbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate there is an absorption band at 770 cm⁻¹, corresponding to the P=S group. Bands with a frequency of 1470 cm⁻¹ and 3030 cm⁻¹, characteristic of aromatic compounds, are also observed, corresponding to the C=O and C–H groups.

Results and its discussion

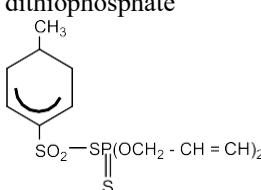
As follows from the test results presented in the table, all synthesized compounds have high extreme pressure and anti-wear properties.

The high extreme pressure efficiency of 4-methylphenoxy carbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate and 2-hydroxy-5-methylcarbonylmethyldiisopropyl dithiophosphate is explained by the presence in the molecules of the carbonyl group C(O), in which the double bond is highly polarized due to a shift in electron density to a more electronegative oxygen atom, which increases its reactivity, due to which increases the anti-seize properties of the connection. This is confirmed by analysis of the results of the tribological properties of the compounds presented in the table.

Thus, the author believes that when dialkyl dithiophosphates and triaryl phosphorothionates interact with the metal surface, no phosphites are formed. Additives form a monomolecular layer and initiate polymolecular physical adsorption of hydrocarbon components of the oil on the metal surface [8]. The P=S bond of dithiophosphate additives under moderate loads is considered to be quite strong, which explains the effectiveness of the anti-wear properties of the compounds. According to the authors, the anti-wear properties of compounds increase with increasing their thermal stability. In the area of high loads, on the contrary, less thermally stable compounds are the most effective [9]. Thus, it can be stated that dithiophosphates have effective anti-wear properties at moderate loads, and extreme pressure properties at high loads and temperatures.

You should pay attention to the load wear index (LW_1) of *p*-toluenesulfodiallyl dithiophosphate; this indicator, which determines the extreme pressure efficiency of the joint in the range from the critical load (C_1) to the welding load (W_1), is the highest, which means the high efficiency of the joint. This is explained by the presence in the molecule of an allyl group, in which the C–H bond is quite labile, and is easily broken, followed by the disintegration of the molecule into atoms and small fragments, which in turn form protective layers, consisting mainly of metal sulfides and oxides.

Table. Tribological characteristics of synthesized compounds

Compounds	Concentration of samples in oil, %	Tribological characteristics GOST 9490-75			
		Load wear index, LW_1 , N	Critical load, CL, N	Welding load, WL, N	Wear spot diameter, Wd, mm
MS-20 oil	–	330	794	1568	0,85
MS-20+ <i>p</i> -Toluenesulfodiallyl-dithiophosphate 	1,5	640	1382	3097	

MS-20 + p-Toluenesulfodizopropyl-dithiophosphate		1,5	560	1235	3097	0,50
MS-20+4-methylphenoxy carbonyl-methyldiisopropyl dithiophosphate		5	598	1382	3685	0,41
MS-20+2-Hydroxy-5-methylcarbonyl-methyldiisopropyl dithiophosphate		5	529	1382	2930	0,39
2-Hydroxy-5-methyl-diisopropyl dithiophosphate		5	490	1235	2450	0,35

Conclusions

- New derivatives of diisopropyl and allyl dithiophosphoric acids have been synthesized.
- Their high anti-wear and extreme pressure efficiency has been shown.
- The dependence of the extreme pressure properties of the compound on the polarity of the substituents was revealed.

References

1. Zakharchenko, A.V. Tribological concepts of technical oils as carriers of additive packages. Bulletin of the National Technical University "KhPI". Collection of scientific papers. Kharkov, NTU "KhPI". 40. 78-86 (2005).
2. Fuks I.G., Buyanovsky I.A. Introduction to tribology. – M.: Oil and gas. 278 p. (1995)
3. Guliyev A.M. Chemistry and technology of additives to oils and fuels.. M. "Chemistry". 312 p (1985).
4. Novotorzhina, N.N., Sujaev, A.R., Kyazimzadeh, Sh.K., Gahramanova, G.A., Safarova, M.R., Musaeva, M.N., Mustafaeva, Y.S. p-Toluene sulfodimisopropyl dithiophosphate as an anti-wear and extreme pressure additive for transmission oils. Abstracts of the IX International Scientific and Technical Conference Alternative sources of raw materials and fuel (AIST- 2023). 175. (October 17-20, 2023).
5. Farzaliev, V.M., Musaeva, B.I., Mustafaev, K.N., Mustafaeva, Y.S. Synthesis and study of

- derivatives of dithiphosphoric and xanthogenic acids as additives for transmission oils. II International Scientific and Practical Conference “Topical Issues of Natural and Mathematical Sciences in Modern Conditions of the Country’s Development.” 41-44 (January 14, 2015),
6. Novotorzhina, N.N., Gahramanova, G.G., Musaeva, B.I., Safarova, M.R., Nagieva, E.A., Mustafaeva, Y.S., Derivatives of dithiphosphoric acids as extreme pressure and antiwear additives for lubricating oils. VIII International Scientific and Technical Conference “Alternative Sources of Raw Materials and Fuel” (AIST-2021), Minsk, Belarus. 115-116 (October 12-14, 2021).
 7. Andryukhova, N.P., Ermolaev, M.V., Fenelonova, M.V. etc. A method for producing a lubricating oil additive containing zinc DTP (Zn-DADP) with high hydrolytic stability. Russian patent RU 1463338 C2, bulletin No. 3. (01/27/2012).
 8. Yakunina, K.A. Mechanism of action and increasing the effectiveness of oil-soluble antiwear additives. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. 129. (2022).
 9. Handbook of Chemist-21. Chemistry and Technology. 159, 260

DİTİOFOSFOR TURŞUŞLARI TÖRƏMƏLƏRİ EP VƏ TRANSMİSİYA YAĞLAR ÜÇÜN AŞINMAYA QARŞI ƏLAVƏ KİMİ

V.M.Fərzəliyev¹, Ə.R.Sucayev², Ş.K.Kazımzadə³, N.N.Novotorjina⁴, M.R.Səfərova⁵,
G.A.Qəhrəmanova⁶, İ.P.İsmayılov⁷, Y.S.Mustafayeva⁸

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

⁸yegane.434@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5613-0811>

XÜLASƏ

Məqalə aktual problemdir - yeni birləşmələrin sintezinə və onların sürtkü yağları üçün aşınmaya qarşı və proto-təzyiq əlavələri kimi öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Bu işin məqsədi tribolojixassələrə malik ola bilən kükürd-fosfor tərkibli birləşmələri əldə etməkdir. Ədəbiyyat məlumatlarına və bu sahədəki təcrübəyə əsaslanaraq, müəlliflər ditiofosfor turşularının törəmələrini sintez etmişlər, onlar daha sonra sürtkü yağları üçün həddindən artıq təzyiq və aşınmaya qarşı əlavələr kimi tədqiq edilmişdir. Birləşmələrin sintezi üçün sinton, müvafiq ditiofosfor turşularının 40% sodium hidroksid məhlulu ilə reaksiya verməsi nəticəsində əldə edilən diizopropil və allil ditiofosfor turşularının sodium duzu idi. Diizopropilin sodium düzunu toluol sulfonamidlə reaksiyaya salmaqla toluol sulfonamidin 5-fosfor xlorid, toluolsulfonizopropil və allil ditiofosfatlarla reaksiya verməsi nəticəsində əldə edilən sodium allilditiofosfat əldə edilmişdir. Yaranan birləşmələr yüksək həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətlərinə malikdir. Göstərilmişdir ki, birləşmənin həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətləri birləşməyə daxil olan fragmentlərin quruluşundan asılıdır. Həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətlərinin effektivliyini göstərən hesablanmış göstərici scuff indeksinə (Si) diqqət yetirməlisiniz; bu göstərici nə qədər yüksəkdir, həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətləri bir o qədər yüksəkdir. diizopropil ditiofosfor turşusunun 4-fenoksikarbonilmetil efiri diizopropil ditiofosfor turşusunun sodium düzunu fenilxloroasetatla reaksiyaya verməklə alınmışdır; analoji olaraq, diizopropil ditiofosfat düzuna 5- metil-2-hidroksi-γ-xloroasetofenonu əlavə etməklə diizopropil ditiofosfor turşusunun 5-metil-2- hidroksifenilkarbonil metil efiri əldə edilmişdir. Bu birləşmələr də yüksək həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətlərinə malikdir; bundan əlavə, onlar aşınmaya qarşı xassələrə görə ditifosforturşularının toluol sulfon turşusu törəmələrindən üstündürlər ki, bu da sonuncunun tərkibində

çoxlu miqdarda kükürdün olması ilə tam izah olunur. Bütün sintez edilmiş birləşmələrin strukturu İQ-spektral analiz, fiziki-kimyəvi xassələrin öyrənilməsi və elementar analizlə sübut edilmişdir. Həddindən artıq təzyiq və aşınmaya qarşı xüsusiyyətlər dörd tip sürtünmə maşinində (FFM-1) öyrənilmişdir. Həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətlərinin qiymətləndirilməsi üçün aşınma indeksinə (LWI), kritik yüksək (CL) görə və qaynaq yüksək (WL) görə, aşınma çapığının diametrinə (Wd) görə aşınmaya qarşı xüsusiyyətlərə görə aparılmışdır.

Açar sözlər: kükürd-fosfor tərkibli birləşmələr, triboloji xassələr, allil ditiofosfor turşusu

ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК ЕР И ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ

Фарзалиев В.М.¹, Суджаев А.Р.², Казимзаде Ш.К.³, Новоторжина Н.Н.⁴, Сафарова М.Р.⁵, Гахраманова Г.А.⁶, Исмаилов И.П.⁷, Мустафаева Ю.С.⁸

Институт Аддитивной Химии Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

⁸yegane.434@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5613-0811>

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена актуальной проблеме - синтезу новых соединений и их исследованию в качестве противоизносных и протодавленных присадок к смазочным маслам. Целью данной работы является получение сероfosфорсодержащих соединений, обладающих трибологическими свойствами. На основе литературных данных и опыта в этой области авторами синтезированы производные дитиофосфорных кислот, которые в дальнейшем изучались в качестве противозадирных и противоизносных присадок к смазочным маслам. Синтоном для синтеза соединений послужили натриевые соли дизопропиловой и аллилдитиофосфорной кислот, полученные взаимодействием соответствующих дитиофосфорных кислот с 40% раствором гидроксида натрия. Реакцией натриевой соли дизопропила, аллилдитиофосфата натрия с толуолсульфонамидом, полученным при взаимодействии толуолсульфонамида с 5-хлоридом фосфора, были получены толуолсульфонизопропил и аллилдитиофосфаты. Полученные соединения обладают высокими противозадирными свойствами. Показано, что противозадирные свойства соединения зависят от строения входящих в него фрагментов. Следует обратить внимание на рассчитываемый показатель индекса задира (Si), который свидетельствует об эффективности противозадирных свойств; чем выше этот показатель, тем выше противоизносные свойства. 4-Феноксикарбонилметиловый эфир дизопропилдитиофосфорной кислоты получали взаимодействием натриевой соли дизопропилдитиофосфорной кислоты с фенилхлорацетатом; аналогично, путем добавления 5-метил-2-гидрокси-γ-хлорацетофенона к дизопропилдитиофосфатной соли получали 5-метил-2-гидроксифенилкарбонилметиловый эфир дизопропилдитиофосфорной кислоты. Эти соединения также обладают высокими противоизносными свойствами; кроме того, они превосходят толуолсульфопроизводные дитиофосфорных кислот по противоизносным свойствам, что вполне объясняется большим количеством серы в составе последних. Строение всех синтезированных соединений

подтверждено методами ИК-спектрального анализа, изучения физико-химических свойств и элементного анализа. Противозадирные и противоизносные свойства исследовались на четырехшариковой машине трения (ФФМ-1). Оценку противозадирных свойств проводили по индексу износа под нагрузкой (LWI), по критической нагрузке (CL) и по сварочной нагрузке (WL), противоизносные свойства по диаметру пятна износа (Wd).

Ключевые слова: серофосфорсодержащих соединений, трибологическими свойства, производные дитиофосфорных кислот, противоизносных

POLİAKRİLAMİD-NANO MAQNETİT HİSSƏCİKLƏRİ İLƏ DOLDURULMUŞ BETON KOMPOZİTİN ELEKTROKİMYƏVİ İMPEDANS TƏDQİQİ

Şamo Tapdıqov¹, Ayaz Güləliyev², Samirə Məmmədova³, Cəmilə Quliyeva⁴
Səadət Hümbətova⁵, Sevda Kazımova⁶

^{1,6} SOCAR Neftqazelmıtədqıqatlayıhə İnstitutu, Azərbaycan, Bakı

² Milli Nüvə Tədqiqatları Mərkəzi, Azərbaycan, Bakı

^{3,4,5} ARETN, akad. M.Nağıyev ad. Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Azərbaycan, Bakı

¹ shamo.chem.az@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-4235-3333

ABSTRACT

Təqdim olunan məqalədə 0.5 su/segment amilində Portland segmentinin su ilə qarışığından beton nümunələri hazırlanmışdır. Hansı ki, həmin beton nümunələri tərkibində segmentin 1-2%-i qədər poliakrilamid (PAA) ilə stabillaşdırılmış maqnetit nanohissəcikləri saxlayır. 28 günlük sərtləşmiş betonların elektrik impedans spektroskopiya üsulu ilə müqavimət dəyərləndirilməsi aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, PAA maqnetit nanohissəcikləri ilə kimyəvi elektrostatik əlaqədə olmaqla fiziki strukturunu qoruyub saxlayır və segmentdəki kalsium və alüminium silikatlarla qarşılıqlı əlaqədədir. Elektrokimyəvi impedans spektroskopiyasının nəticələrinə görə isə PAA/Fe₃O₄-lü beton nümunələrinin müqavimət qiymətləri kontrol və PAA/beton ilə müqayisədə xeyli fəqlənir. PAA-ın betona əlavə edilməsi müxtəlif gərginlik qiymətlərindəki müqavimət göstəricilərinin yaxınlaşmasına və 2×10^6 Z' qiymətdən sonra Z'-nin yüksəlməsinə gətirib çıxarmışdır. Polielektrolit olan PAA makromolekulunu segment strukturunda immobilizə olunması hissəciklərin uzun məsafədə əlaqələnməsini və onlar arasından keçiriciliyi təmin etmişdir. Belə ki, beton strukturuna PAA-li maqnetit nanohissəciklərinin daxil olması hidratasiya prosesinə təsir etməməklə vaxtında bərkələşməni təmin edir. Eləcə də, sonrakı dövrlərdə PAA hesabına maqnetit nanohissəciklərinin ölçüsünün stabil qalması elektrik müqavimət qiymətlərinin artmasına gətirib çıxarır.

Keywords: Portland segment, beton, impedans spektroskopiya, maqnetit, nanohissəciklər, poliakrilamid.

Giriş

Məlumdur ki, beton konstruksiyalarının çöl şəraitində aqressiv təsirlərə qarşı davamlılığını gücləndirmək üçün tərkibə polimer və metal nanohissəciklər əlavə edilir [1]. Əlavə edilmiş komponentlərin betonda kimyəvi aktivliyi və funksiyası segmentin hidratasiyası zamanı müəyyən edilir. Hidratlaşma zamanı polimer və metal nanohissəciklərin strukturda paylanması və məsamələri zəbt etmə dərəcəsi sonda betonun deqradasiya və davamlılıq performansına təsir edir. Digər tərəfdən dəmir armaturlu betonlardan dayaq məqsədli istifadə zamanı korroziyanın dəyərləndirilməsi mühümdür. Belə ki, istər armaturlu, istərsə də maqnetit nanohissəcikli betonda korroziya hidratlaşma prosesindən başlayır və birbaşa xassələrə təsir edir. Məlumdur ki, korroziya elektrokimyəvi proses olmaqla ilkin hidratlaşma və sonradan betonun müxtəlif minerallı sular,

qazlar və elektrolitlər nüfuzu ilə getdikcə dərinləşir [2].

Arzuolunmaz kimyəvi prosesləri limitləmək üçün dəmir-betonda korroziyanın qiymətləndirilməsi üçün müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullar və cihazlardan istifadə edilə bilər [3]. Belə üsullar arasında elektrokimyəvi impedans spektroskopiyası (EİS) müxtəlif elektrokimyəvi sistemləri xarakterizə etmək və bu sistemlərdə elektrolitik proseslərin təbiətini müəyyən etmək üçün güclü bir texnikadır. Digər tərəfdən sementə üzvi yaxud qeyri-üzvi maddə əlavə edilirsə hidratasiya zamanı pozzolan effektinin qiymətləndirilməsi üçün EİS-nin tətbiqi daha məqsədə uyğundur [4,5].

Belə əlavələr arasında maqnetit nanohissəciklərin sementə əlavəsi son illər əhəmiyyətli texnoloji irəliləyişlərə səbəb olmuşdur. Meral O. və başqaları [6] sement tozuna 0,5-1,25-2,5 % (kütlə/kütlə) nano Fe_2O_3 (60 nm) və nano Al_2O_3 (13 nm), eləcə də onların binar formalarını əlavə etməklə betonun sıxılmaya davamlılığının 31-32 MPa-dan, 180 gündən sonra 63-65 MPa qədər artdığını müəyyən etmişlər. Müəlliflər [7] ölçüsü 5 μm -dən kiçik olan 3% Fe_3O_4 nanohissəcikləri əlavə edilmiş betonun su absorbisiya qabiliyyətini dəyişdirdiyini, mikrostrukturları yaxşı kristallaşdırlığını, və nanohissəciklərin sement hissələri ilə əlaqəli coherent kompaktlaşdığını müəyyən etmişdirlər. Maqnetit (Fe_3O_4) nanohissəcikləri asan əldə olunması, geniş xammal, ekoloji təmizlik, elektrokimyəvi aktivlik, yaxşı keçiricilik (10^2 - $10^3 \Omega^{-1} \text{ sm}^{-1}$) və yüksək nəzəri tutuma (1,2 V-da təxminən 347 F/q) malik olmaqla yüksək enerji sıxlıqlı materialların hazırlanmasında istifadə edilir [8].

Bu sahədə aparılan tədqiqatlardan maqnetit nanohissəcikləri ilə hazırlanmış sement pastasının yaxud sərtləşmiş betonun EİS tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, maqnetit nanohissəcikli betonların tətbiqi hazırda daha çox aktualdır və EİS təhlillər əksər araşdırımlarda maqnetit nanohissəcikli betonlarda aparılmışdır. Məlumudur ki, əgər başqa bir üzvi molekulla kimyəvi stabilləşmə (protektə) yoxdursa metal nanohissəciklər uzun müddət ölçülərini stabil saxlaya bilmirlər. Bu səbəbdən sement pastasının hazırlanması zamanı polimer əsaslı Fe_3O_4 nanohissəciklərindən istifadə etməklə betonun EİS tədqiqi maraqlı nəticələrə gətirib çıxarar.

Sintetik polimerlər arasında poliakrilamid (PAA) neft sənayesində, filiz çıxarılmasında, suyun və tullantı çirkablarının təmizlənməsində, müxtəlif sənaye və istehlak məhsullarında qatlaşdırıcı və flokulyant kimi geniş istifadə olunur [9]. Tərkibində müxtəlif polimerlər və metal- oksid nanohissəciklərinin olduğu beton/polimer yaxud nh/beton strukturlarının EİS tədqiqatlarına rast gəlmək mümkündür. Lakin sement pastasından polimer-nh-beton formalarının hazırlanması və mikroquruluş, mexaniki və EİS xarakterizə olunması işlərinə çətin rast gəlinir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq təqdim olunan məqalədə müxtəlif miqdardı aşağı orta molekul kütləli hidrofil anionit poliakrilamid ilə stabilləşdirilmiş maqnetit nanohissəcikli beton nümunələri hazırlanmışdır. Əldə edilmiş betonların 28 günlük sərtləşməsindən sonra EİS ilə xarakterizasiyası aparılmışdır.

Təcrübi hissə

Reagentlər

Beton hazırlanmasında quydibi zonanı bərkitmək üçün nəzərdə tutulan G markalı, Portland sementindən istifadə olunmuşdur (API Specification 10A-2011). Sementin tərkibindəki əsas kimyəvi komponentlər və bəzi vacib fiziki parametrlər cədvəl 1-də verilmişdir. İstifadə olunan poliakrilamid (PAA) kimyəvi təmiz olub Sigma-Aldrichdən satın alınmışdır. CAS 9003-05-8 olub, orta molekul kütləsi 40 kDa təşkil edir. Sintez və digər prosedurlar zamanı istifadə olunan reagentlər kimyəvi təmiz olmuşdur.

Beton tərkibləri və hazırlanması

Təcrübələr zamanı 6 fərqli beton nümunələri hazırlanmışdır. Hər birində sement pastası üçün 0.5 su/segment nisbəti təmin edilmiş və nümunələrdə PAA-in miqdari quru segment kütlesinin 0.025%-i qədər olmuşdur. Bu məqsədlə 500 qr 1%-li PAA məhlulu hazırlanmış və segment pastaları üçün istifadə zamanı durulaşdırmaqlar aparılmışdır. Maqnetit nanohissəciklərin sintezi [11] metodikasına uyğun olmuş, reaksiya zamanı FeCl_3 və FeCl_2 duzları kristalhidratlar kimi istifadə olunmuşdur.

Elektrokimyəvi impedans spektroskopiya

Elektrokimyəvi impedans spektroskopiyası Z-1500P İmpedans spektrometr cihazında ölçülümdür. Elektrokimyəvi impedans spektroskopik ölçmələrdə American Gamry sabitpotensial potensiostat/DC saygacından istifadə edilib, cari ölçmə diapazonu 100 mA-1 nA, cərəyan ölçmə dəqiqliyi 100 nA, giriş müqaviməti isə 1013 Ω -dan çox idi. Prosesdə sinaq tezliyi 1MHz-100GHz-dir.

Nəticələr və müzakirəsi

İllkin olaraq PAA-li maqnetit nanohissəcikləri ilə sərtləşmiş betonun bəzi fiziki-mexaniki parametrləri müəyyən edilmiş və sərbəst nümunə ilə müqayisə edilmişdir (Cədvəl 1).

Cədvəl 1. G klass tamponaj segmentinin və 2% PAA/ Fe_3O_4 ilə doldurulmuş betonun bəzi fiziki-mexaniki xassələrinin müqayisəli qiymətləri. C3S –trikalsium silikat, C3A-trikalsium alüminat, C4AF-tetra kalsium Alüminium ferrit, C2S-dikalsium silikat

Birləşmələr, (%)-lə		Fiziki xassələri, 0.5 su/segment		
Portland segmenti	2% PAA/ Fe_3O_4 ilə doldurulmuş beton	Parametrlər	Hidratlaşmış Portland segmenti	2% PAA/ Fe_3O_4 -li beton
CaO 62.4	CaO 60.57	ρ , qr/sm ³	3.17	3.24
SiO ₂ 20.7	SiO ₂ 19.26	s , sm ² /qr	4765	4681
Al ₂ O ₃ 5.2	Al ₂ O ₃ 4.9	n , dəq	İllkin 147 Son 238	İllkin 151 Son 243
MgO \leq 1.24	MgO \leq 1.08	sd , 28 gün $əd$ 28 gün	49.3 MPa 11.58 MPa	54.7 MPa 12.83 MPa
Fe ₂ O ₃ 4.3	Fe ₂ O ₃ 4.7	r	20.50 sm	21.31 sm
C3S 59.2	C3S 57.4	p	0.495	0.437
C3A 2.18	C3A 2.03			
C4AF 16.75	C4AF 17.85	E 10 saat, s/m,	0.43	0.52
C2S 9.16	C2S 8.81			

ρ – sıxlıq, s - Xüsusi səth sahəsi, n - Tutuşma nöqtəsi, sd - Sıxılmaya davamlılıq, $əd$ - Əyilməyə davamlılıq, r - Yayılması, p - Məsaməliyi (10.3 MPa və 40 °C-də), E - Elektrik keçiriciliyi.

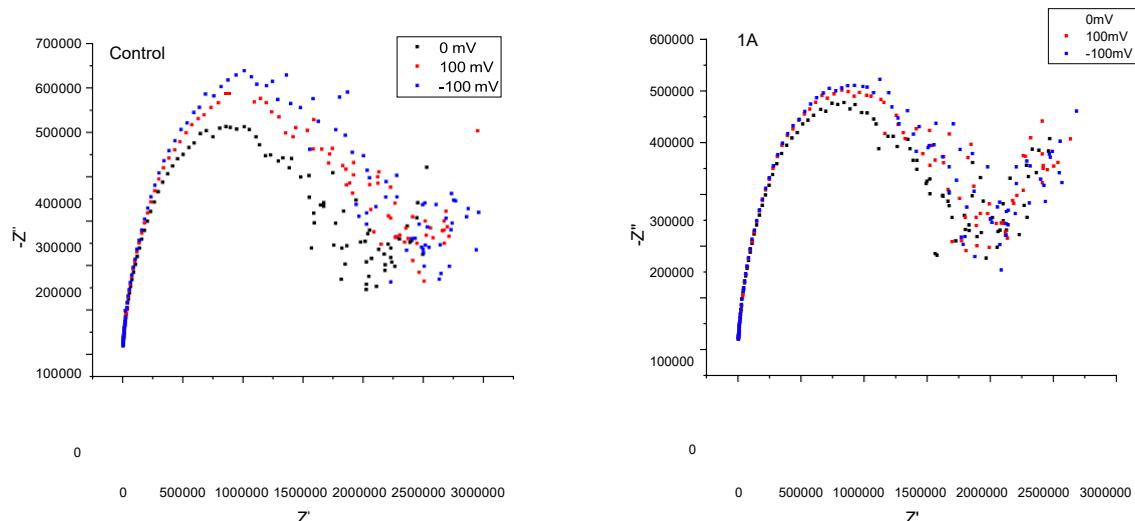
Göründüyü kimi tərkibə 2% miqdarında PAA/ Fe_3O_4 nano komponentin əlavə edilməsindən sonra betonun həm mexaniki, həm elektrik, həm də tərkibdəki birləşmələrin ümumi payına təsir edir. Aydındır ki, keçirici maqnetit nanohissəciklərin və zəif polielektrolitin polimerin strukturunda immobilizə olunması betonun elektrik keçiriciliyini cüzi də olsa artırır. Polimer zəncirlərinin və nanohissəciklərin beton boşluqlarında yerləşməsi sonda onun məsaməliliyinin azalmasına, sıxılmaya davamlılıq göstəricisinin isə 10.95% artmasına səbəb olmuşdur. PAA makromolekullarının, eləcə də digər polimer tiplərinin və maqnetit nanohissəciklərinin betonun mexaniki xassələrinin dəyişdirilməsinin fiziki-kimyəvi izahı [10,11] işlərimizdə ətraflı izah

edilmişdir.

Qeyd olunduğu kimi elektrokimyəvi üsullar, o cümlədən elektrokimyəvi impedans spektroskopiyası dəmir-betonda korroziyanın qiymətləndirilməsi və öyrənilməsi üçün istifadə olunan ən çox yayılmış üsullardan biridir. Hazırladığımız nümunələr aşağıdakı kimi kodlaşdırılmışdır:

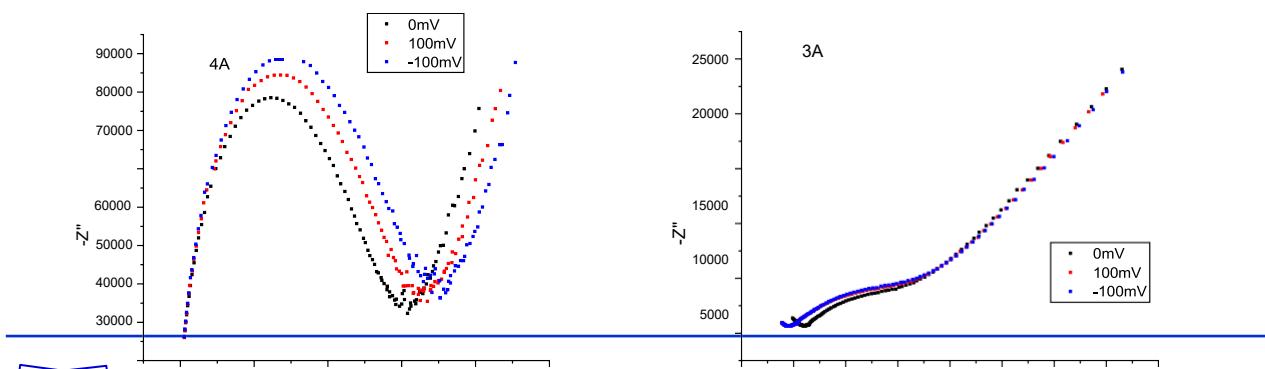
Kontrol – tərkibində polimer və nanohissəcik olmayan beton;

1A- 0.025% (k/k) PAA; **3A**- 1% (k/k) PAA - Fe_3O_4 ; **4A** – 0.025% (k/k) PAA, hər birindən 0.2% (k/k) FeCl_3 və FeCl_2 ; **5A** - 2% (k/k) PAA - Fe_3O_4 ; **12B** - 0.1% (k/k) FeCl_2 və FeCl_3 duzları əlavə edilmiş beton nümunəsi. İlkin olaraq qatqısız sement pastası və 1% PAA əlavə edilmiş sement məhlulunun tam sərtləşməsindən sonraki betonların elektrik impedans spektrleri təhlil edilmişdir (Şəkil 1).



Şəkil 1. Kontrol beton nümunəsi və 0.025% (kütlə) PAA doldurulmuş betonun 28 günlük sərtləşmədən sonra elektrik impedans spektri. Su/sement amili 0.5. Z' - $\text{Re}Z$ Ohm, Z'' - $(-\text{Im}Z)$, Ohm.

Şəkildəki nöqtələrin vəziyyətindən göründüyü kimi PAA-in betona əlavə edilməsi müxtəlif gərginlik qiymətlərindəki müqavimət göstəricilərinin yaxınlaşmasına və $2 \times 10^6 \text{ Z}'$ qiymətindən sonra Z'' -nin yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Polielektrolit olan PAA makromolekulunu sement strukturunda immobilizə olunması hissəciklərin uzun məsafədə əlaqələnməsini və onlar arasından keçiriciliyi təmin edir. Həmçinin müqavimət nöqtələrinin yaxın məsaafədə nizamlanması beton-dakı kalsium və alüminosilikatların PAA zəncirləri boşluğununda strukturlaşdırıldığını sübut edir.

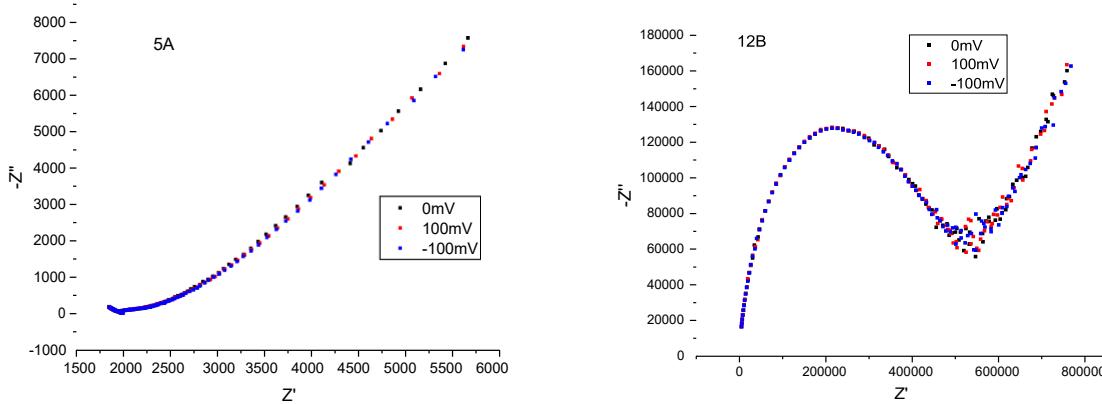




Şəkil 2. 1% (kütlə) PAA - Fe_3O_4 (3A) manqetit nanohissəciyi və 0.025% (kütlə) PAA-li 0.2% (kütlə) $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (4A) duzları ilə sərtləşmiş betonun elektrik impedans spektri. Su/segment amili 0.5, sərtləşmə 28 günlük. Z' - $\text{Re}Z$ Ohm, Z'' - $(-\text{Im}Z)$, Ohm.

Beton tərkibinə PAA-in dəmir duzları ilə kompleksinin əlavə edilməsi onun həm mexaniki xassələri, həm də elektrik impedans spektrinə təsir edir. Dəmir duzlarının PAA və silikatlarla müqayisədə üstün elektrolit xassəsinə malik olması onun elektrik müqavimətinə kəskin təsir edir (Şəkil 2-4A).

Təcrübələr zamanı betonun elektrik müqavimətinə maqnetit nanohissəciklərinin təsiri PAA olmadan adı duzlar iştirakı ilə də müqayisə edilmişdir (Şəkil 3, 5A və 12B).



Şəkil 3. 2% (kütlə) PAA - Fe_3O_4 manqetit nanohissəciyi və 0.1% (kütlə) $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ duzları ilə sərtləşmiş betonun 28 gündən sonra elektrik impedans spektri. Su/segment amili 0.5. Z' - $\text{Re}Z$ Ohm, Z'' - $(-\text{Im}Z)$, Ohm.

Göründüyü kimi dəmir duzları iştirakında müxtəlif tezlik göstəricilərində müqavimət dəyişikliyi düzəxtti asılılıq verir. Bu tərkibin elektrolit komponentlərindən ibarət olması ilə əlaqədardır. Beton kompozitdə maqnetit nanohissəciklərin olması nümunənin EİS müəyyən qiymətə qədər artım, daha sonra isə azalıb-artma tendensiyası ilə davam edir. Strukturda maqnetit nanohissəcikləri ilə yanaşı müəyyən miqdar elektrolit hissəciklərinin olması EİS spektrinin təbiətini bu formada olmasına gətirib çıxarır. Əldə olunmuş EİS nəticələrinə əsasən maqnetit nanohissəcikli beton nümunələrindən elektriko həssas keçirici beton nümunələri yaxud betonda korroziya prosesinin elektrokimyəvi təbiətini, baş verməsini kinetik olaraq dəyərləndirmək olar.

Acknowledgment

This work was supported by the Azerbaijan Science Foundation – Grant No AEF-MCG-2022-1(42)-12/05/2-M-05.

References

- Sh.Z. Tapdigov, F.F.Ahmad, N.N. Hamidov, E.E. Bayramov. Increase in the Efficiency of Water Shut-off with the Application of Polyethylenpolyamine added Cement. Chemical Problems, 2022, V.20. p.59-67.

2. Elyson A.P. Liberati, Caio G. Nogueira, Edson D. Leonel, Alaa Chateauneuf.: Chapter 5 - Failure analysis of reinforced concrete structures subjected to chloride penetration and reinforcements corrosion, Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Chemicals, Concrete and Power Industries, Butterworth-Heinemann, pp. 93-121, 2016.
3. Piotr W., Paweł Ł., Elżbieta S., Grzegorz A., Karol C., Szymon S.: Concrete corrosion in a wastewater treatment plant – A comprehensive case study, Construction and Building Materials, vol-303, pp. 124388, 2021.
4. Dineshkumar R., Naveenkumar R., Sudharsan P., Kavin P and Mohanaprasath G.: Corrosion Assessment Methods in Reinforced Cement Concrete. E3S Web Conf., vol 03002, pp. 399,(2023).DOI:<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339903002>.
5. Cruz J.M., Fita I.C., Soriano L., Payá J., Borrachero M.V.: The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of Portland cement mortars with high percentage of pozzolans. Cement and Concrete Research, vol- 50, pp. 51-61, (2013).
6. Meral O., Remzi Ş.: Effect of nano SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash. A comparative study. Energy and Building, vol-58, pp. 292-301, (2013).
7. Ślosarczyk A., Kwiecińska A., Pełszyk E.: Influence of Selected Metal Oxides in Micro and Nanoscale on the Mechanical and Physical Properties of the Cement Mortars. Procedia Engineering, vol 172, pp. 1031-1038, (2017).
8. Cornell R.M., Schwertmann U.: The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2003. ISBN 978-3-527- 30274-1.
9. Thomas L.S., Pronoy K.C.: Chapter VIII-Synthetic Superabsorbents,Editor(s): P.K. Chatterjee, B.S. Gupta,Textile Science and Technology,Elsevier, vol 13, pp. 283-322, (2002).
10. Shamo Z.T., Elvin Y.M., Fariz F.Ah., Sevda Sh.K., Ayaz M.G., Samire M.M., Seadat F.H., Jamila E.G.: The physical-mechanical behavior and chemical bonding nature of poly-N-vinylpyrrolidone modified cement concrete. Heliyon, 2024, Volume 10, Iss.4, e26039.
11. Humbatova S.F., Tapdiqov Sh.Z., Guliyeva J.E., Gulamirov A.M.,Mammadova S.M., Fariz A.A., Kazimova S.Sh.: Poliakrilamid/Fe3O4 Maqnetit Nanohissəcikli Beton Daşının Xəzər Dənizi Və Lay Suyunda Kütlə Qradiyentinin Tədqiqi, Chemical Problem, 2024, V.22 No1, p.52.

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE STUDY OF CONCRETE COMPOSITE FILLED WITH POLYACRYLAMIDE-NANO MAGNETITE PARTICLES

**Shamo Tapdigov¹, Ayaz Gulaliyev², Samira Mammadova³, Jamila Guliyeva⁴
Saadat Humbatova⁵, Sevda Kazimova⁶**

^{1,6} SOCAR Oil and Gas Research and Project Institute, Azerbaijan, Baku

² National Nuclear Research Center, Azerbaijan, Baku

^{3,4,5} ARETN, acad. Name of M. Nagiyev. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan, Baku

¹ shamo.chem.az@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4235-3333>

ABSTRACT

In the presented article, concrete samples were prepared from a mixture of Portland cement with water at a water/cement factor of 0.5. Which concrete samples contain magnetite nanoparticles stabilized with polyacrylamide (PAA) as much as 1-2% of cement. The resistance of 28-day-hardened concrete was evaluated by the method of electrical impedance spectroscopy. It has been shown that PAA retains its physical structure by chemical electrostatic bonding with magnetite nanoparticles and interacts with calcium and aluminum silicates in cement. According to the results of electrochemical impedance spectroscopy, the resistance values of concrete samples with PAA/Fe₃O₄ are significantly different compared to control and PAA/concrete. The addition of PAA to concrete led to the approximation of the resistance indicators at different stress values and the increase of Z'' after the value of 2×10⁶ Z'. Immobilization of PAA macromolecule, which is a polyelectrolyte, in the cement structure ensured long-distance connection of particles and permeability between them. Thus, the inclusion of PAA-containing magnetite nanoparticles in the concrete structure ensures timely hardening without affecting the hydration process. Also, the stable size of magnetite nanoparticles due to PAA in later periods leads to an increase in electrical resistance values.

Keywords: Portland cement, concrete, impedance spectroscopy, magnetite, nanoparticles, polyacrylamide.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИМПЕДАНСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕТОННОГО КОМПОЗИТА, НАПОЛНЕННОГО ПОЛИАКРИЛАМИД- НАНО МАГНЕТИТОВЫМИ ЧАСТИЦАМИ

**Шамо Тапдигов¹, Аяз Гюльалиев², Самира Мамедова³, Джамиля Гулиева⁴
Саадат Гумбатова⁵, Севда Кязимова⁶**

^{1,6} SOCAR Научно-Исследовательский и Проектный Институт Нефти и Газа, Азербайджан, Баку

² Национальный Центр Ядерных Исследований, Азербайджан, Баку

^{3,4,5} АРЭТН, акад. Имя М. Нагиева. Институт Катализа и Неорганической Химии, Азербайджан, Баку

¹ shamo.chem.az@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4235-3333>

РЕЗЮМЕ

В представленной статье образцы бетона были приготовлены из смеси портландцемента с водой при водоцементном коэффициенте 0,5. Какие образцы бетона содержат наночастицы магнетита, стабилизированные полиакриламидом (ПАА), в количестве 1-2% от цемента. Сопротивление бетона, затвердевшего 28 суток, оценивалось методом электроимпедансной спектроскопии. Показано, что ПАА сохраняет свою физическую структуру за счет химической электростатической связи с наночастицами магнетита и взаимодействует с силикатами кальция и алюминия в цементе. По результатам электрохимической импедансной спектроскопии значения сопротивления образцов бетона с ПАА/Fe₃O₄ существенно отличаются по сравнению с контролем и ПАА/бетон. Добавление ПАА в бетон привело к сближению показателей сопротивления при различных значениях напряжений и увеличению Z'' после значения 2×10⁶ Z'. Иммобилизация макромолекулы

ПАК, являющейся полиэлектролитом, в структуре цемента обеспечивала дальнюю связь частиц и проницаемость между ними. Таким образом, включение в структуру бетона наночастиц магнетита, содержащих ПАК, обеспечивает своевременное затвердевание, не влияя на процесс гидратации. Также стабильный размер наночастиц магнетита за счет ПАК в более поздние периоды приводит к увеличению значений электрического сопротивления. **Ключевые слова:** портландцемент, бетон, импедансная спектроскопия, магнетит, наночастицы, полиакриламид.

ОЦЕНКА ВОДОРОДА, КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗВРЕДНОГО АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА, ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАММА-КВАНТОВ НА ГЕТОРОГЕННУЮ СИСТЕМУ

Н.К Аббасова¹, М.Я. Аббасов²

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку

² Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева, Азербайджан, Баку

¹ ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, http://orcid.org/0009-0008-1107-9937

² abbasov.mahir@mail.ru, http://orcid.org/0009-0002-7596-2100

АБСТРАКТ

Методом диффузно-рассеивающей ИК-спектроскопии было исследовано влияние дисперсии катализатора - оксида берилля, на процессы адсорбции и радиолиза воды. Выявлено зависимость радиационно-кatalитической активности воды от размера оксида берилля, колеблющегося в пределах $4 \leq d \leq 106 \text{ мкм}$. Для этих процессов оценены размеры глубины светорассеивающего слоя. Рассмотрена роль поверхностных полос в выявлении зависимости размерного эффекта.

Ключевые слова: молекулярный водород, ИК-спектроскопия, система BeO+H₂O, гетерогенный катализ, гамма-кванты.

Введение

21 век является эпохой развития промышленности. В связи, с чем растет потребность к нефти и газу. Следует отметить, что их использование приводит к негативным последствиям. Поэтому учеными мира приходится искать экологически чистые виды топлива. Одним из экологически чистых видов альтернативного топлива можно считать водород. Важно отметить, что водород практически не встречается в свободном виде, поэтому его выделяют из распространенных на Земле соединений – обычно это углеводороды и вода. Еще с 19 века человечеством предпринимаются различные попытки наладить производство водорода из вышеперечисленных веществ различными способами.

Одним из способов получения водорода является гетерогенно-катализитический радиолиз воды на границе раздела фазы BeO/вода под воздействием гамма-квантов. Целью подобранной системы BeO/вода, было то что, вода представляет собой ядерный материал, использующийся как охладитель замедлитель, и энергоноситель. Бериллий и его соединения отличаются значительной радиационной устойчивостью, которая поддерживается даже при очень высоких температурах небольшим сечением нейтронного захвата и большим поперечным сечением их рассеивания. Оксид берилля используется в ядерной технологии в качестве нейтронного отражателя и эффективного ретардера. Поэтому, несмотря на высокие затраты на бериллий, его использование считается затратоэффективным и оправданным.

Источником облучения служил ⁶⁰Со с мощностью дозы $P = 13,09 - 22,01 \text{ рад/с.}$ Эффективность гетерогенно-катализитического радиолиза на границе раздела фазы

(молекула воды, адсорбированная оксидом) определяется образованием возбужденных и ионизированных поверхностных состояний в процессе γ -облучения [1,2]. Вклад этих поверхностных состояний отчетливо проявляется в оптимальных значениях дисперсности оксидов. Влияние дисперсности некоторых γ -облученных оксидов на закономерности накопления и миграции локализованных носителей заряда было изучено методом ЭПР-спектроскопии [3,4]. Однако в данной работе недостаточно учитывалась роль степени заполнения поверхности оксидов адсорбированными молекулами и не исследовалась ИК-спектры для них. Это связано с неприемлемостью метода трансмиссионной ИК-спектроскопии при исследовании влияния размеров молекул оксида бериллия, так как при обычном прессовании порошка в таблетку разница в эффектах, ожидаемая для крупных и мелкодисперсных порошков исчезает. Это связано с механической деформацией поверхности. Оно достигается применением метода ИК-спектроскопии диффузного рассеяния [5]. Высокая чувствительность данного метода и сохранение целостности каждой частицы дисперсных адсорбентов при регистрации спектров открывают новые возможности для исследования в более чистом виде эффектов, связанных с размером частиц [6].

В данной работе представлены результаты влияния размеров оксида бериллия на закономерности получения молекулярного водорода, радиолизом H_2O , адсорбированной на поверхности оксида, методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовались порошки BeO марки «Для люминофора», с удельной поверхностью $S=60\text{м}^2/\text{г}$ и чистотой 99,9%, с размерами частиц $4\text{мкм} < d < 106\text{мкм}$ [7]. Форма частиц была изучена под электронным микроскопом методом микрофотографии и она оказалась похожей на сферическую. Распределение частиц по размерам и основные значения их размеров измеряются с помощью «SK laser micron sazer». Для проведения опыта, отобрали фракции образцов с размерами частиц $d < 4, 4-32, 32-53, 53-75, 75-106 \text{ мкм}$.

Пробы предварительно подвергались термической обработке при $T=523\text{K}$ в течение 8 часов на воздухе. Затем с целью полной очистки от органических загрязняющих веществ и дегидроксилирования поверхности оксида бериллия, в вакуумно-адсорбционной установке при температуре 673K и давлении 10^{-3}Па была проведена вакуумная термическая обработка. Контрольная проверка чистоты поверхности осуществлялась по интенсивностям ИК-диапазонов, относящихся к карбоводородным загрязнениям.

ИК-спектры записывались на спектрофотометре «Specord 7 IR», оснащенным устройствами диффузного рассеяния и внешними источниками излучения в кварцевой ячейке с окнами из CaF_2 [8]. Ячейка соединена с вакуумной системой, что позволяет проводить обработку образцов в вакууме ($P=10^{-3} \text{ Па}$) и в атмосфере газов и паров при температурах вплоть до 673K , а также получать спектры адсорбированной воды и проследить за обменами, происходящими в нем после радиолиза воды в системе $BeO/\text{адс. } H_2O$. Спектры ИК отражения были получены на том же спектрофотометре в спектральном диапазоне $3000-4000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Измерения проводились при углах падения, близких к нормальным [9].

Вода, взятая для эксперимента была чистой. Чистота составляла 99,8%. Адсорбцию воды изучали манометрическим методом в вакуумно-адсорбционной установке и методом ИК-спектроскопии.

Общее число адсорбированных молекул воды определялось по разнице молекул воды, введенных в измерительную ячейку и оставшихся в равновесной газовой фазе после контакта с BeO при $T=300\text{K}$. Количество адсорбированных молекул воды соответствовало значению заполнения поверхности оксида бериллия водой ($\Theta=0,8$) [7,8]. Образцы облучались γ -лучами ^{60}Co при мощности дозы облучения $dD\gamma/dt = 19,05 \text{ рад/с}$.

Интенсивность адсорбции (I) определяли как и для полос адсорбированной H_2O , так и для полос, возникающих в результате радиолиза воды в системе BeO./ адс H_2O . Суммарную интенсивность (I) для адсорбированных форм воды определяли путем расчета интенсивностей молекулярной ($v_{\max} = 3280 \text{ см}^{-1}$), H-связанной ($v_{\max} = 3500 \text{ см}^{-1}$) и диссоциативной ($v_{\max} = 3630 \text{ см}^{-1}$) хемосорбционно-адсорбированной воды.

Выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системе BeO/адс. H_2O оценена хроматографически.

Результаты и обсуждения

Центры адсорбции воды в предварительно облученном при комнатной температуре оксиде бериллия, возникают по молекулярным и диссоциативным механизмам [7]. Диссоциативная хемосорбция происходит в результате взаимодействия адсорбированной воды с неравновесными носителями заряда и возбужденными состояниями (ex), образующимися под воздействием γ -квантов с частицами системы.

Как показывают кинетические особенности адсорбции воды на предварительно γ -облученных образцах BeO, адсорбционная способность воды по сравнению с необлученными образцами приблизительно в 5 раз увеличивается в результате активации поверхности BeO. Генерация адсорбционных активных центров и дополнительная адсорбция молекул воды в этих центрах происходят в линейной области дозы облучения равной $25 \leq D\gamma \leq 75 \text{ крад}$ [7]. Поэтому при исследовании размерной зависимости адсорбционной способности предварительно γ -облученного BeO по отношению к воде по ИК-спектрам, была выбрана линейная часть кинетических кривых адсорбционно-десорбционного равновесия (активацию проводили при величине адсорбированной дозы $D = 60 \text{ кРад} = \text{const}$).

ИК спектры воды, адсорбированной на предварительно γ -облученной поверхности BeO в диапазоне валентных колебаний OH-групп ($3000-3800\text{cm}^{-1}$) с размерами частиц оксида бериллия $d \leq 4 \text{ мкм}$ (кривая 1) и $d=100 \text{ мкм}$ (кривая 2) показаны на рисунке 1.

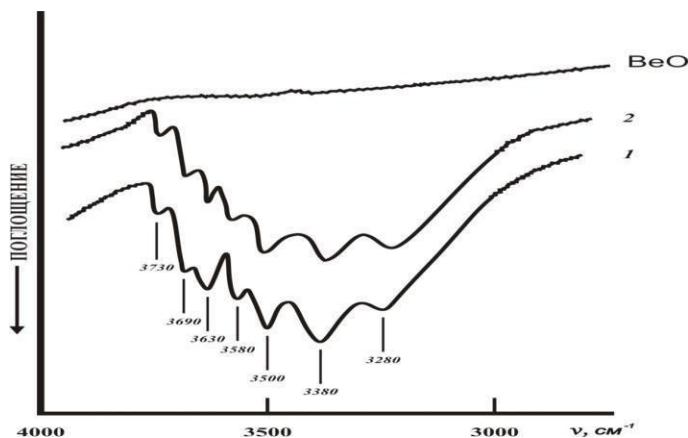


Рисунок 1. ИК-спектры молекулярной воды, адсорбированной на предварительно γ -облученной поверхности оксида берилля, с различными размерами частиц: 1- $d=4\text{мкм}$; 2- $d=10\text{мкм}$

Сравнение спектров указывает на уменьшение размера частиц оксида берилля, сопровождающееся увеличением интенсивности полос молекулярной и химической воды. Это хорошо согласуется со значениями концентрации адсорбированных молекул воды, полученными по данным манометрических измерений.

Размерная зависимость изменения суммарных интенсивностей адсорбированных форм воды на поверхности BeO представлена на рисунке 2 (кривая 1). На рис. 2. показаны кинетические закономерности разложения адсорбированной воды (кривая 2) и суммарного накопления продуктов гетерогенного поверхностного разложения гидроксила OH и гидрида Be-H (кривая 3), а также кривая накопления молекулярного водорода (4).

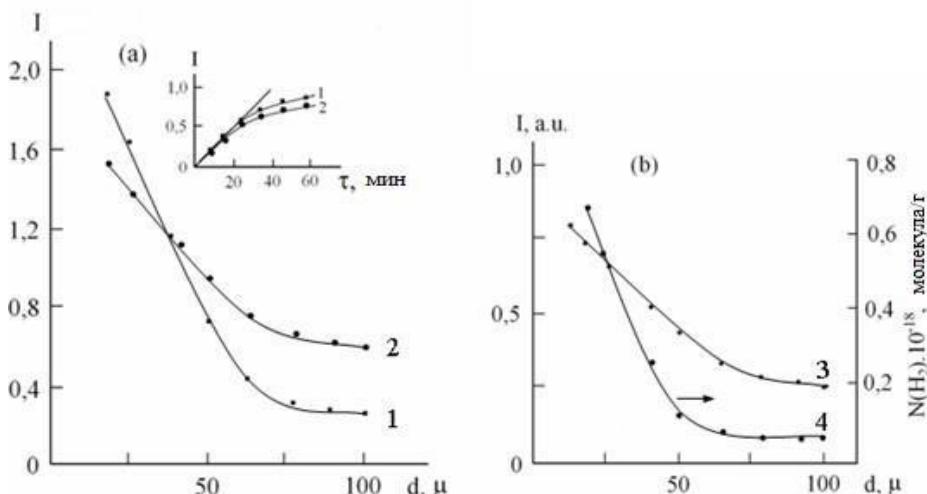


Рисунок 2. (а) Размерная зависимость суммарной интенсивности (I_ϵ) полос адсорбированных форм воды на предварительно γ -облученном BeO с последующей адсорбицией воды (кривая 1) и инверсия гетерогенно-облученной системы BeO/H₂O – кинетические кривые образования диссоциативно-хемосорбированной воды в присутствии оксида с размерами 1- $d=4\text{мкм}$; 2- $d=10\text{мкм}$ (кривая 2).

(б) Размерная зависимость суммарной интенсивности (I_ϵ) полос адсорбции продуктов разложения после радиолиза воды в системе BeO/адс. H₂O (кривая 3) и накопление молекулярного водорода (кривая 4).

Видно, что при размерных значениях $4\text{мкм} \leq d \leq 75\text{мкм}$ наблюдается линейное увеличение кинетических кривых, а при значениях $d > 75\text{мкм}$ наблюдается стационарная область насыщения. Увеличение адсорбционной способности при уменьшении размеров оксида берилля может быть связано с:

1) наличием эффективных ионизованных и возбужденных поверхностных состояний, плотность которых сильно зависит от степени дисперсности оксида берилля;

2) Увеличение силы взаимодействия между дефектами для мелкодисперсных частиц.

Выведение дефектов из-под силы взаимодействия за счет уменьшения расстояния между частицами приводит к увеличению и накоплению энергии в дефектных состояниях с

последующей передачей этой энергии адсорбированным молекулам воды. Разрыв химической связи Be-O должен сопровождаться дополнительной диссоциативной хемосорбцией воды. Однако кинетические кривые образования диссоциативно-хемосорбированной воды ($v_{max} = 3630$ см $^{-1}$) при различных значениях размеров частиц оксида берилля представляют собой линейные участки практически с одинаковыми значениями наклона ($dv/dt = \text{const}$). Поэтому вкладом в силу взаимодействия междефектов можно пренебречь (рис. 2).

Таким образом, при размерной зависимости адсорбционной емкости основную роль играет изменение плотности эффективных ионизованных и возбужденных поверхностных дефектных состояний при $d < 4$ мкм. Это подтверждено и данными ЭПР – данными о влиянии поверхностного поля на концентрацию ПМЦ в области выявления размерного эффекта $d < 100$ мкм [3]. Согласно [3] роль поверхностного поля ($E = 105$ В/см) значительна в области малых размеров BeO; практически полностью исчезает вероятность увеличения рекомбинационных процессов в приповерхностном слое.

Следует отметить, что поверхностные полосы могут играть существенную роль на границе раздела фазы BeO/адс. H₂O [10]. На основе ИК-спектров отражения поликристаллических образцов BeO показано, что на поверхности диэлектрика в области остаточных лучей, то есть в спектральном диапазоне разложения (700-1100 см $^{-1}$), могут иметь место размытые поверхностные полосы. Разброс поверхностных полос на частоте 950 см $^{-1}$ у частиц с размерами в диапазоне от 50 до 120 мкм в зависимости от поверхностных состояний.

На рисунке 3 показаны ИК-спектры отражения поликристаллических образцов BeO, поверхности которых характеризуются различной дисперсностью. Как видно из рисунка, в зависимости от спектра распределения неровностей на отражающей поверхности происходит трансформация полосы 2. Такое влияние на поведение дефектов в области разложения (положение 1-2) наблюдалось автором работы [11] в VTIR-спектрах мелко- и крупнозернистых образцов BeO.

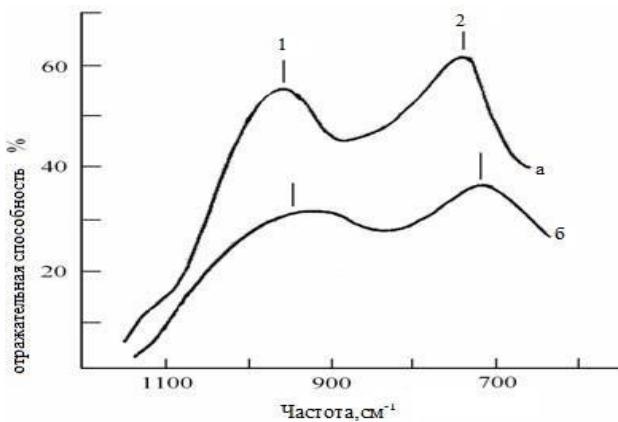


Рисунок 3. ИК спектры образцов BeO с различными размерами частиц: а- $d=4$ мкм; б- $d=10$ мкм.

Наблюдаемые значения поверхностных полос на поверхности BeO [10,11] находятся в области оптимальных значений, при которых наблюдается размерная зависимость

адсорбционной способности воды. Это свидетельствует о том, что при размерах частиц, соизмеримых со значениями распространения поверхностных полос на поверхности BeO, осуществлялась эффективная передача энергии, поглощенной поверхностными полосами, к молекулам воды. Существование других каналов передачи энергии подтверждено в работах [12, 13]. Автором работы [13] рассмотрена роль помех, образующихся под действием γ -квантов в оксидной фазе (BeO), при передаче энергии. Однако расчет точного механизма передачи также не полностью обеспечил баланс энергетических выходов молекулярного водорода G(H₂) и суммарных энергетических выходов G₀=G₀(n.c.c.)+G₀(ex). Это еще раз подтверждает участие поверхностных полос в передаче энергии через приповерхностный слой к адсорбированным молекулам.

После γ -облучения в гетерогенной системе BeO/адс. H₂O по ИК-спектрам были получены закономерности радиационно-гетерогенных процессов разложения воды, контактируемой с оксидом бериллия различных размеров и выявлены размерный эффект радиационно-кatalитической активности.

Сравнение закономерностей изменения адсорбционной и радиационно-катализитического разложения воды показывает, что наблюдаемые размерные эффекты носят аналогичный характер. Разница состоит лишь в скоростях адсорбции и разложения воды в этих процессах.

Учитывая, что форма частиц в исследованных частицах BeO была близка к сферической, наблюдаемую эмпирическую размерную зависимость интенсивностей полос адсорбции можно описать выражением:

$$I^{1/3} \sim 1-2L/d \quad (1)$$

где d – параметр, характеризующий линейный размер частицы; L – эффективная глубина светорассеивающего слоя в середине ИК-диапазона, которая может соответствовать глубине активного приповерхностного слоя, находящегося между поверхностью и объемом диэлектрика.

Интенсивность полос адсорбированных молекул в спектрах диффузного рассеяния определяется как:

$$I = R_{\infty} - R \quad (2)$$

где R_∞ и R — коэффициенты отражения образцов наблюдаемых молекул с бесконечной толщиной до и после адсорбции. Построение этих зависимостей в координатах I^{1/3}~f(d-1) позволяет определить значения L адсорбированной воды (рис. 4). Средние значения L оцениваются путем экстраполяции (R_∞-R) 1/3 в точке R_∞=R, которые равны L=4мкм (для случая адсорбции) и L=2мкм (для случая радиолиза).

Пониженные значения L при радиолизе по сравнению с адсорбцией, вероятно, связаны с экранированием поверхности BeO конечными продуктами распада, такими как группы OH и Be-H.

Таким образом, проведено сравнительное исследование кинетических закономерностей радиационно-катализитической адсорбции и радиолиза воды на поверхности оксида бериллия в системе BeO/адс. H₂O, а также влияния размеров оксида на эти закономерности. Роль поверхностных полос, как возможного канала передачи энергии заключалась, очевидно, в выявлении области размерного эффекта при d<100 мкм.

References

1. В.И. Владимирова, Г.М. Жаброва, Б.М. Каданацкий и др. // Докл. Акад. Наук СССР, 172 (1967) 629
2. Х.Б.Гесалов, Н.Н.Гаджиева, М.М.Алиев и др. // Хим. физ., 8, (1989) 296
3. М.М.Алиев, А.А.Гасанов, У.Г.Гезалов и др. // Поверхность, 6 (2000) 63.
4. М.М.Алиев, М.С.Акмедова, С.А.Гусейнова. // Материалы съезда «Физико – химические процессы в неорганических материалах», 6-9 октября, Кемерова, 1(1998) 5
5. Л.М.Кистов, А.А.Алексеев, В.В. Боровков, В.В. Казанский. // Докл. Акад. Наук СССР, 261 (1981) 1374
6. Н.Н.Гаджиева, А.А.Гарифов // Журн. Прикл. Спектроскоп, 65 (1998) 34
7. Н.Н.Гаджиева, Э.А.Самедов, Х.И.Абдуллаева//Ж. Прикл. Спектроскоп, 62 (1995) 44
8. Н.Н.Гаджиева, Азерб. Ж. Проблемы энергетики. 1-2 (2002) 79
9. Н.Н.Гаджиева, М.М.Алиев, Х.И.Абдуллаева и др. // Ж. Прикл. Спектроскоп, 54 (1991) 163
10. Г.Х.Жижин, В.Л.Масленников, В.И.Силиннет у // физика твердого тела, 27 (1985) 198.
11. Ю.А.Быковский, Н.И.Зипатов, С.А.Макаренко и др. // квантовая электроника, 15 (1988) 347
12. Н.Н.Гаджиева, Х.И.Абдуллаева, Э.А.Самедов//Журнал Физика. 19 (1995) 929
13. А.А.Гарифов, Х.Б.Гесалов, Р.П.Касимовет у // Физ. хим. 30 (1987) 197
14. В.Ю.Боровков, В.Б.Казанцев // Физ.химия, 60 (1985) 333.
15. Н.Н. Гаджиева // Изв. НАНААзерб. Сер.физ. тех. наук 22 (2002) 54

ASSESSMENT OF HYDROGEN AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ALTERNATIVE FUEL UNDER THE INFLUENCE OF GAMMA QUANTUM ON THE HETEROGENIC SYSTEM

N.K Abbasova¹, M.Ya. Abbasov²

¹ Azerbaijan State University of Oil and Industry, Azerbaijan, Baku

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after. acad. M. Nagiyeva, Azerbaijan, Baku

¹ ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

² abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

ABSTRACT

The effect of a catalyst dispersion - beryllium oxide, on the processes of adsorption and radiolysis of water was studied using the method of diffuse-scattering IR spectroscopy. The dependence of the radiation-catalytic activity of water on the size of beryllium oxide, varying within $4 \leq d \leq 106 \mu\text{m}$, was revealed. For these processes, the dimensions of the depth of the light-scattering layer are estimated. The role of surface stripes in revealing the dependence of the size effect is considered.

Keywords: molecular hydrogen, IR spectroscopy, BeO+H₂O system, heterogeneous catalysis, gamma rays.

HİDROGENİN QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ, QAMMA KVANTININ HETEROGEN SİSTEMƏ TƏSİRİ ALTINDA ƏTRAF MÜHİTƏ ZƏRƏRSİZ ALTERNATİV YANACAQ KİMİ

N.K Abbasova¹, M.Ya. Abbasov²

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² ARETN, M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ ramazanova.abbasova.nermi@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

² abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

XÜLASƏ

Katalizator dispersiyasının - berillium oksidinin suyun adsorbsiya və radioliz proseslərinə təsiri diffuz-səpilmə İQ spektroskopiyası üsulu ilə öyrənilmişdir. Suyun radiasiya-katalitik aktivliyinin $4 \leq d \leq 106 \text{ } \mu\text{m}$ daxilində dəyişən berillium oksidinin ölçüsündən asılılığı aşkar edilmişdir. Bu proseslər üçün işiq saçan təbəqənin dərinliyinin ölçüləri qiymətləndirilir. Ölçü effektinin asılılığının aşkar edilməsində səth zolaqlarının rolü nəzərdən keçirilir.

Açar sözlər: molekulyar hidrogen, İQ spektroskopiyası, $\text{BeO}+\text{H}_2\text{O}$ sistemi, heterogen kataliz, qamma

TSİKLOPENTAN VƏ METİLTSİKLOPENTANIN OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSIYALARI ÜÇÜN METAL KLİNOPTİLOLİT KATALİZATORLARININ SİNTEZİ VƏ PROSESİN KİNETİK MODELİNİN QURULMASI

M.Y. Abbasov¹, N.K. Abbasova²

¹ ARETN, M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Nedt və Sənayə Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

² ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

ABSTRACT

Tsiklopentan və metiltsiklopentandan müvafiq olaraq tsiklopentadien və metiltsiklopentadienin sintez edilməsi olduqca aktual mövzu hesab edilir. Tsiklopentan və metiltsiklopentanın seolit katalizatorları üzərində havanın iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi zamanı qiymətli məhsullar olan alitsiklik dienlər əmələ gəlir. Bu zaman dissosiativ adsorbsiya olunmuş oksigen atomunun iştirak etməsi olduqca vacib məqam hesab edilir. Klinoptilolitin müxtəlif keçid metal kationları ilə əmələ gətirdiyi aktiv katalizatorlar hazırlanmışdır və bu katalizatorların katalitik aktivliyi tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, klinoptilolitin $\{Cu^{2+}$ (0.5 küt.%), Zn^{2+} (0.2 küt.%), Co^{2+} (0.1 küt.%), Cr^{3+} (0.1 mas.%) ilə əmələ gətirdiyi katalizatorlar müvafiq beşüzvlü alitsiklik dienlərin alınması istiqamətdə seçici xarakter daşıyır.

Açar sözlər: klinoptilolit, tsiklopentan, metiltsiklopentan, tsiklopentadien, metiltsiklopentadien.

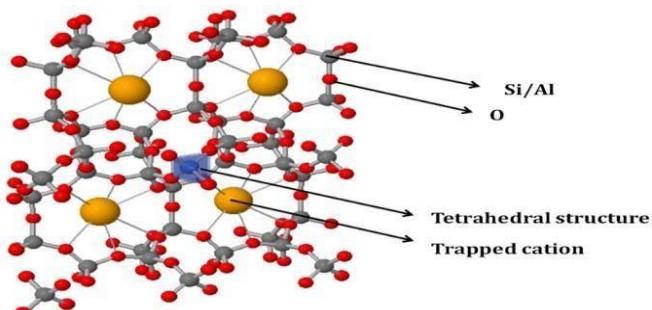
Giriş

Sənayedə naften karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi yolu ilə alitsiklik dienlərin sintezi mühüm məsələ hesab edilir. Məlum olduğu kimi alitsiklik dienlər müxtəlif növ qiymətli üzvi maddələrin alınmasında əsas xammal kimi xarakterik xüsusiyyətlərə malikdir. Tsikloolefinlərin bu mühüm xassəsi molekulunda olan ikiqat rabitələrin yüksək reaksiya girmə qabiliyyəti ilə xarakterizə edilir. Bu məqsədlə tsiklopentan və metiltsiklopentan molekulundan tsiklopentadien və metiltsiklopentadienin sintez edilməsi məsələsinin həlli yolları mühüm əhəmiyyət kəsb edir [1].

Müvafiq katalizatorların sintezi məsələsində seolit tərkibli katalizatorların katalitik aktivliklərinin öyrənilməsi məsələsinə diqqət yetirilməsi lazım gəlir. Belə ki, qoyulmuş çox sayılı təcrübələr nəticəsində məlum olmuşdur ki, fojazitlər, mordenit və klinoptilolit seolitlərinin tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi proseslərində katalitik aktivlikləri bir birindən kəskin fərqlənir. Klinoptilolit bu anlamda məsamələrinin ölçüləri kiçik olduğu üçün müvafiq olaraq alitsiklik dienlərin alınması üçün seçici xarakter daşıyır. Darməsaməli seolitlərin məhz bu xassəsi geniş məsaməli seolitlər üzərində üstün xarakterli olmasına dəlalət edir. Buradan məlum olmuşdur ki, reaksiya seolitin səthində gedir. Tərəfimizdən aparılan təcrübələr və ədəbiyyat məlumatlarına əsasən müəyyən edilmişdir ki, metal kationları

seolitin üzərində oturub və reaksiya səthdə gedir [2].

Klinoptilolit çərçivələri tərkibində oksigen atomları ilə birləşən eks müstəvidə yerləşən, təbəqələri bir-birindən ayıran səthlərdən ibarətdir. Aşağıdakı şəkildə klinoptilolitin tetroedrik modeli təsvir edilmişdir [3]. Klinoptilolitin strukturunda katalizin mexanizminə uyğun struktur quruluşu vardır. Bu cəhətdən dehidrogenləşmə prosesinə uyğun özündə adsorbsiya səthi daşıyır. Kanalların ölçüsü kationların ölçüsündən 10-20 dəfə böyükdür.



Şəkil 1. Klinoptilolitin tetroedrik modeli

Bu səbəbdən metal kationları seolitin məsamələrini blok etmir. Eyni zamanda beşüzlü tsiklopentan və metiltsiklopentan molekuluna gəldikdə isə müvafiq olaraq molekullarının ölçülərinin kanalların ölçülərindən böyük olduğu və yalnız klinoptilolitin strukturundakı mübadilə kationları əhatə olunmuş heksaagonal müstəvilərdə möhkəm adsorbsiya olunduğu məlum olmuşdur. Mübadilə kationlarının, beş və altı üzvlü naften molekulunun ölçülərini aşağıdakılardə görmək olar [4].

Cədvəl 1. Bəzi metalların və molekulların radiusu.

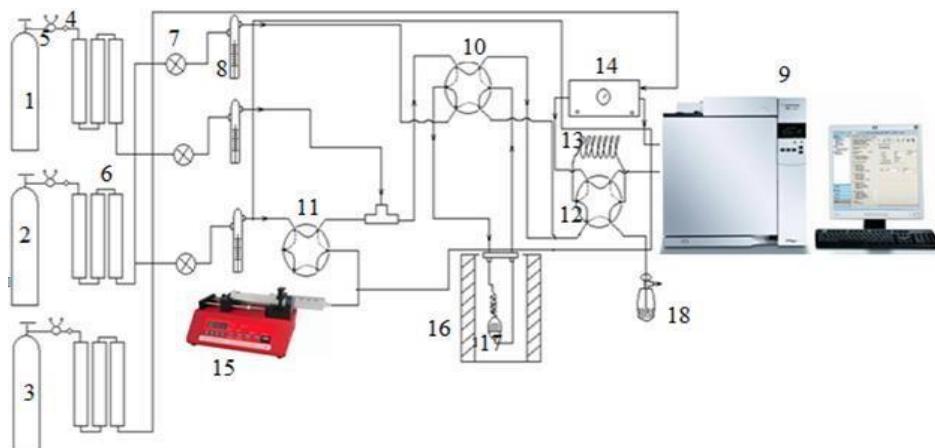
Metalin adı	Atom radiusu (10^{-10}m)	Atom radiusu(Angst)
Natrium	$1.86 \times 10^{-10}\text{m}$	1.86 \AA^0
Kalium	$2.27 \times 10^{-10}\text{m}$	2.27 \AA^0
Kalsium	$1.97 \times 10^{-10}\text{m}$	1.97 \AA^0
Mis	$1.28 \times 10^{-10}\text{m}$	1.28 \AA^0
Zink	$1.34 \times 10^{-10}\text{m}$	1.34 \AA^0
Cobalt	$1.25 \times 10^{-10}\text{m}$	1.25 \AA^0
Xrom	$1.28 \times 10^{-10}\text{m}$	1.28 \AA^0
Molekulun adı	Molekul ölçüsü (10^{-10}m)	Molekul ölçüsü (Angst)
Tsiklopentan	$33,6 \times 10^{-10}\text{m}$	$33,6 \text{ \AA}^0$
Metiltsiklopentan	$35,8 \times 10^{-10}\text{m}$	$35,8 \text{ \AA}^0$
Tsikloheksan	$36 \times 10^{-10}\text{m}$	36 \AA^0
Metiltsikloheksan	$37,3 \times 10^{-10}\text{m}$	$37,3 \text{ \AA}^0$

Təcrübi hissə

Tədqiqatın mənbəyi olaraq Aydağ yatağından alınmış təbii klinoptilolit götürülmüş və onu modifikasiya olunmuş metal kationları ilə əmələ gətirdiyi kompleks katalizatorların aktivliyi qoyulmuş çoxsaylı təcrübələr vasitəsilə yoxlamışlar. Müxtəlif temperatur və həcmi sürətlərdə reaksiyalar aparılmış və katalizatorun tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsində müxtəlif temperaturlarda optimal işləmə temperaturu ($300\text{-}390^\circ\text{C}$)

müəyyən olunmuşdur.

Tsiklopentan və metiltsiklopentan molekulunun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün axın tipli qurğu qurulmuşdur. Reaktor qızdırıcı peçin içərisinə yerləşdirilir və peç termocütlə təchiz edilir. Bu yolla istənilən temperaturu elektron lövhədə nəzarətdə saxlamaq olur. Reagentlərin buxarı (tsiklopentan, metiltsiklopentan) azot qazı qarışıığı ilə reaktorun bir kanalı vasitəsilə katalizator təbəqəsinə daxil olur. Katalizator yerləşmiş mərkəzin temperaturu termocüt vasitəsilə nəzarətdə saxlanılır. Tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün ayrılmış qurğu aşağıda təsvir edilmişdir.



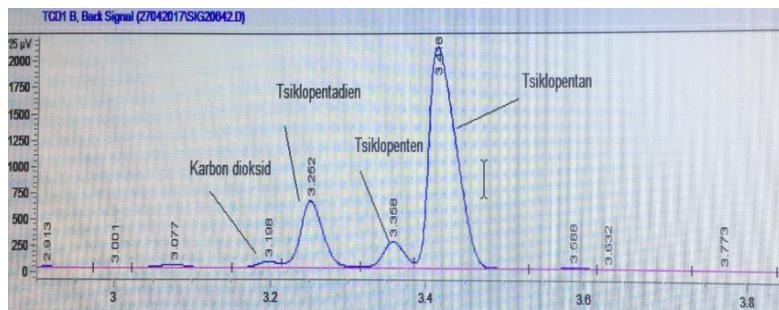
Şəkil 2. Tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün ayrılmış qurğunun sxemi.

Şəkildə müvafiq olaraq: 1. Oksigen və ya hava balonu; 2. Azot balonu; 3. Helium balon; 4. İkkikameralı reduktor; 5. Aşağı təzyiq tənzimləyicisi; 6. Qazların təmizlənməsi üçün Kolonlar; 7. Qazların həssas tənzimləyici ventili; 8. Kapilyar reometr; 9. Xromatoqraf; 10, 11, 12 Altiyollar kranları; 13. Nümunə qızdırıcı; 14. Xromatoqraf qazlarının hazırlıq bloku; 15. Proqramlaşdırılmış şpris nasosu; 16. Elektrik sobası; 17. Reaktor; 18. Reaksiya məhsullarının yiğilması təsvir edilmişdir.

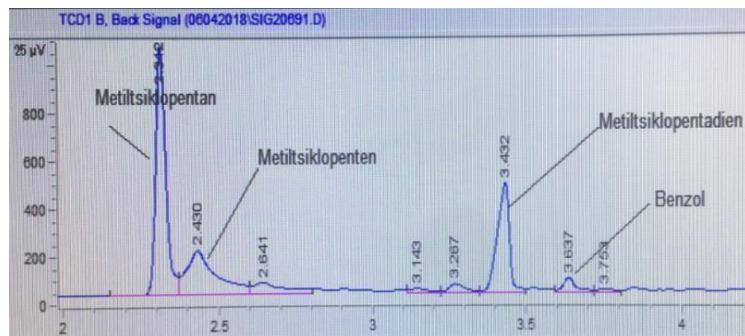
Prosesdə 99,5% təmizliyə malik tsiklopentan və metiltsiklopentan xammal kimi istifadə edilmişdir. Agilent 7820A qaz xromatoqrafi reaksiya məhsullarının ayrılması üçün nəzərdə tutulmuşdur və 7,5 psi təzyiq altında işləyir. Analiz HP-5 kolonkası ilə həyata keçirilmişdir.

Nəticə

Məlum keçid metalların kation formaları (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} və s.) ilə təbii klinoptilolit seolitinin modifikasiya edilmiş katalizatorları, (tsiklopentan, metiltsiklopentanın) oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında tədqiq edilmiş və sintez olunmuş katalizator nümunələrinin katalitik aktivliyinin öyrənilməsi zamanı məlum olmuşdur ki, beşüzvlü naften karbohidrogenlərinin katalizatorlar üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsi bilavasitə oksigenin iştirakı ilə baş verir. Tsiklopentanın konversiyası 30,7%-ə bərabər olmuşdur. Metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarının xromatoqrafik analizinə əsasən metiltsiklopenten, metiltsiklopenadien, benzol, karbon qazının pikləri müşahidə edilmişdir. Metiltsiklopentanın konversiyası 74,6%-ə bərabər olmuşdur.



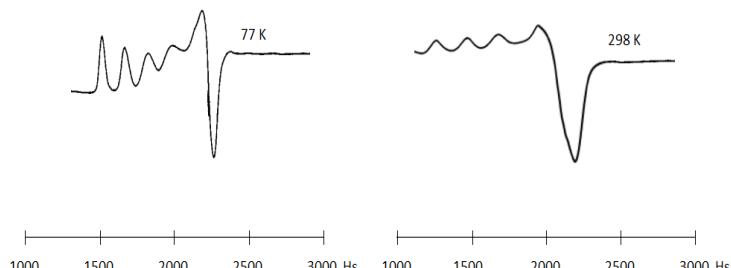
Şəkil 3. Tsiklopentanın dehidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının xromatoqrafik analizi.



Şəkil 4. Metiltsiklopentanın dehidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının xromatoqrafik analizi.

Eyni zamanda EPR spektrometrin köməyi ilə klinoptilolitin metal kationları ilə modifikasiya edilmiş katalizatorların tərkibi analiz olunaraq klinoptilolit səthinin xarakteristikası araşdırılmışdır. Modifikasiya edilmiş klinoptilolit nümunələrinin EPR-şüalanması zamanı hidratlaşmış CuKL, KL(He)HCu formasının spektrində polikristallik nümunələrdə anizotropiya zamanı $g=2,38$; $g=2,08$ parametrləri ilə g -amili üçün xarakterik olan assimetrik xətlər müşahidə edilmişdir (şəkil 5). Alçaq yer sahəsində supernazik strukturun dörd komponenti müşahidə olunur ki, bu da $I=3/2$ ilə Cu^{2+} nüvə spinlərinin olduğuna dəlalət edir.

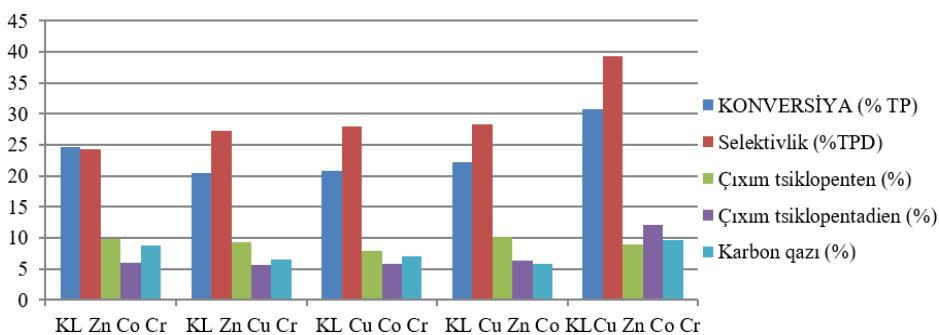
Simmetrik komponentlər klinopilolit strukturunda oktaedrik heksa akvakompleks şəklində $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ yerləşərək mis ionları üçün xarakterik olduğu sübut edilmişdir. Belə akvakomplekslərdə, ümumi qaydaya uyğun olaraq, firlanma müşahidə edilir ki, bu da g -amili anizotropiyasını ortalamasına uyğun gəlir və eyni zamanda supernazik strukturun genişlənməsinə gətirib çıxarır. Ehtimal etmək olar ki, bu akvakomplekslər KL-in böyük kanallarında strukturlaşmışdır.



Şəkil 5. Hidratlaşmış KL(He)HCu nümunələrinin 77 və 298 K-də çəkilmiş EPR-spektrləri.

Dehidratlaşma zamanı nümunələrdə spektrin simmetrik komponenti itir və sonrakı termiki emal zamanı kordinasiyada dəyişikliyə səbəb olur. İlkin KL(Ar) ilə müqayisədə genişlənmə və spektr xətlərinin anizotropiyası müşahidə olunur ki, sonradan elektronlarla şüalanmış və γ -şüalanmış nümunələrdə aydın görünür. Buradan da, intensivliyin artması nizamlılıq böyüməsinə səbəb olur. Eyni zamanda, şüalanma zamanı dayanıqlılıq müddəti böyük əhəmiyyət daşıyır. Oksigenin iştirakı ilə seolit γ -şüalandırılsa bu zaman seolitlərin kationu ilə əlaqəli siqnalı malik peroksid ionlarının əmələ gəlməsi müşahidə edilir. Araşdırılmış ədəbiyyat məlumatlarına əsasən KL-in elektronlarla şüalanması haqqında heç bir məlumat rast gəlinməmişdir. Çox kationlu seolitlərdə bir neçə tip O_2^- radikalı vardır ki, buda spektrlərdə müxtəlif g-amillərin olması ilə izah edilir. Elektron şüalanması zamanı mübadilə kationlarının metallik vəziyyətə qədər bərpa olunması ehtimalı çox aşağı olduğundan, Na metali üçün xarakterik olan xəttlər olmalı idi ancaq görünən budur ki, proses olduqca mürəkkəbdir və eyni növ izahı tələb etmir. Buradan məlum olmuşdur ki, Cu^{2+} şəklində klinoptilolit kanallarında strukturlaşmışdır.

Bələliklə məlum olmuşdur ki, tərkibində Cr, Zn, Co kationları saxlayan təbii klinoptilolit tsiklopentan molekulunun oksidləşdirici dehidrogenləşməsində aktiv katalitik sistem əmələ gətirirlər. İkili və üçlü metal seolit komponentlərinin sintezinə nəzər salsaq görərək ki, metal kationlarının müxtəlif kombinasiyalarında müvafiq olaraq tsiklopentadienin çıxım faizində artım müşahidə edilir. Deyilənlər aşağıdakı şəkil 6-da ətraflı təsvir edilmişdir.



Şəkil 6. Təbii klinoptiolitin Cu,Zn,Co,Cr kationları ilə modifikasiya edilmiş üçlü və dörtlü metalseolit katalizatorları üzərində tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ($T=380-390^\circ\text{C}$, $V_0=2000\text{saat}^{-1}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{N}_2=2:1:3,7$)

Modifikasiya edilmiş Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} – kationlarda tsiklopenten alınması və karbon dioksid əmələ gəlməsi ilə dərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə gedir. Buradan aydın olur ki, Zn metali promotorlaşdırıcı xarakter daşıyır. Aparılmış təcrübələr nəticəsində bəlli olmuşdur ki, tsiklopentadienə görə ən yüksək çıxım tərkibində Cu^{2+} —0,5%; Zn^{2+} —0,2%; Co^{2+} —0,1%; Cr^{3+} —0,1% olan klinoptilolitdə müşahidə edilir. Katalizatorun tərkibindəki, kationların konsentrasiyasını artırıqdə tsiklopentadienin çıxımı aşağı düşür və parsial oksidləşmə məhsullarının çıxımı artır. Müəyyən edilmiş aktiv katalizator üzərində temperaturun və reaksiya gedən maddələrin qatılığının, oksigenin parsial təzyiqinin reaksiya məhsullarının çıxımına təsiri və prosesin selektivliyi ətraflı öyrənilmişdir. Beləki, tədqiqatlar ayrı-ayrılıqda təmiz oksigen və havanın iştirakında aparılmış və sonda nəticələrin müqayisəsi zamanı məlum olmuşdur ki, prosesi təmiz oksigen iştirakı ilə apardıqdə heç bir üstünlük müşahidə edilmir. Burada prosesin havanın iştirakı ilə aparılması sənaye əhəmiyyətli olmasına dəlalət edir. Tsiklopentadienin çıxımı 12,1% bərabərdir və selektivliyi 39,4% təşkil edir.

Beləliklə metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün H^+ formasından və metal kationları (Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Pd) ilə işləyərək təklikdə, ikili, üçlü və dördlü birləşmə formasından istifadə edilmiş və alınan məlumatlar aşağıdakı cədvəllər şəklində ətraflı verilmişdir.

Cədvəl 2-də klinoptilolitin metallarla əmələ gətirdiyi üçlü və dördlü birləşmələrinin katalitik aktivliyi verilmişdir. Buradan metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsidən görünür ki, Zn metali promotorlaşdırıcı xarakter daşıyır. Ancaq palladium kationun əlavə edilməsi ilə metiltsikopenten və metiltsiklopentadienin alınması istiqamətində nisbətən az seçici xarakter daşıyır Aparılmış təcrübələr nəticəsində bəlli olmuşdur ki, metiltsiklopentadienə görə ən yüksək çıxmış tərkibində Cu^{2+} —0,5%; Zn^{2+} —0,2%; Co^{2+} —0,1%; Cr^{3+} —0,1% olan $CuZnCoCr$ -klinoptilolitdə müşahidə edilir. Metiltsiklopentadienin çıxımı 42,3% bərabərdir və selektivliyi 55,8% təşkil edir.

Cədvəl 2. Modifikasiya edilmiş təbii klinoptiolitlər metallarla əmələ gətirdiyi üçlü və dördlü metal kompozisiyaları üzərində metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ($T=360^\circ C$, $V_o=1500$ saat $^{-1}$, $C_5H_9CH_3:O_2:N_2=1,74:1:3,72$)

Reaksiya məhsulları, konversiya və prosesin metiltsiklopentadienə görə selektivliyi	Klinoptilolitin mübadilə kationları ilə əmələ gətirdiyi modifikasiya edilmiş katalizatorlar			
	2%Cu 1%Pd 2% Zn	0,2%Zn 0,5%Co 0,25Cr	2%Cu 2%Zn 1%Co 0,5%Cr	0,5%Cu 0,2%Zn 0,1%Co 0,1%Cr
Konversiya , %	44,1	45,7	50	75,8
Selektivlik, MTPD %	33,3	49,7	51,8	55,8
Tsiklopenten	2,9	3,4	2,8	1,5
TPD	1,6	2,1	6,3	4,8
MTP	10,8	4,5	5,8	17
MTPD	14,7	22,7	25,9	42,3
Tsikloheksen	3,2	2,7	3,4	4,3
Benzol	4,5	2,2	1,1	2
Karbon qazı	6,4	8,1	4,7	3,9

Müəyyən edilmiş aktiv katalizator üzərində temperaturun və reaksiya gedən maddələrin qatılığının, oksigenin parsial təzyiqinin reaksiya məhsullarının çıxımı təsiri və prosesin selektivliyi ətraflı öyrənilmişdir. Tsiklopentanda olduğu kimi əsas üstünlüklərindən biridə reaksiya şəraitində istifadə olunan oksigenin havanın oksigeni hesabına aparılması olmasına ehtiva. Eyni zamanda 2-ci cədvəldə katalizatorların tərkibindəki kationların konsentrasiyasının artırılmasından sonrakı katalitik aktivliyi təsvir edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, katalizatorun tərkibindəki kationların konsentrasiyasını artırıqda tsiklopentadienin çıxımı aşağı düşür və parsial oksidləşmə məhsullarının çıxımı artır. Bunun, əsasən turşu mərkəzlərinin gücünün artması ilə əlaqəli olduğu məlum olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın müvafiq olaraq alitsiklik dienlərin alınması istiqamətində getməsi katalizatorun turşu mərkəzlərinin gücünü artırır. Yəni ki, reaksiyada əsasən orta qüvvəli brensted turşu mərkəzləri rol oynayır. Buradan göründüyü kimi katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı (Cu^{2+} —0,5%; Zn^{2+} —0,2%; Co^{2+} —0,1%; Cr^{3+} —0,1%) və reaksiyanın optimal şəraiti tsiklopentan üçün ($T=380-390^\circ C$, $V_o=2000$ saat $^{-1}$, $C_5H_{10}:O_2:N_2=2:1:3,7$), metiltsiklopentan üçün ($T=360^\circ C$, $V_o=1500$ saat $^{-1}$,

$C_5H_9CH_3 : O_2 : N_2 = 1,74 : 1 : 3,72$ seçilmişdir. Tsiklopentadien və metiltsiklopentadienin çıxımı isə müvafiq olaraq 12,1% və 42,3% olmuşdur.

Tsiklopentanın tsiklopentadienə və metiltsiklopentanın metiltsiklopentadienə (Cu^{2+} -0,5%; Zn^{2+} -0,2%; Co^{2+} -0,1%; Cr^{3+} -0,1%) metalseolit katalizatoru üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin kinetik qanunuyğunluqları ətraflı tədqiq edilmiş və reaksiyaların kinetik sxemi, mərhələli mexanizmi ətraflı öyrənilmiş və kinetik model tərtib edilmişdir. Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri müvafiq olaraq tsiklopentan və metiltsiklopentan üçün aşağıdakı cədvəldə qeyd edilmişdir.

Cədvəl 3. Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri

Tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik modeli			
$\ln k_1^0$ ($\ln K_1^0$)		$E_i(Q_i)$, kcal / mole	
$\ln k_1^0$	32.13	E_1	14.77
$\ln k_2^0$	73.63	E_2	24.25
$\ln k_3^0$	43.90	E_3	58.28
$\ln k_4^0$	53.16	E_4	59.48
$\ln k_5^0$	54.35	E_5	20.29
$\ln K_1^0$	12.06	Q_1	28.51
$\ln K_2^0$	95.45	Q_2	46.34
$\ln K_3^0$	25.61	Q_3	-
$\ln K_4^0$	47.55	Q_4	50.88
$\ln K_5^0$	81.55	Q_5	23.42
Metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin kinetik modeli			
$\ln k_1^0$ ($\ln K_1^0$)		$E_i(Q_i)$, kcal / mole	
$\ln k_1^0$	17.28	E_1	78.42
$\ln k_2^0$	11.88	E_2	31.82
$\ln k_3^0$	84.93	E_3	76.41
$\ln k_4^0$	37.98	E_4	72.81
$\ln k_5^0$	18.59	E_5	55.37
$\ln k_6^0$	64.12	E_6	93.55
$\ln k_7^0$	94.88	E_7	30.18
$\ln k_8^0$	-10.91	E_8	30.39
$\ln k_9^0$	-48.37	E_9	56.98
$\ln k_{10}^0$	19.06	E_{10}	30.27
$\ln k_{11}^0$	14.63	E_{11}	20.17
$\ln k_{12}^0$	96.07	E_{12}	15.24
$\ln k_{13}^0$	20.54	E_{13}	27.69
$\ln k_{14}^0$	16.26	E_{14}	25.43
$\ln K_1^0$	97.61	Q_1	73.54
$\ln K_2^0$	11.53	Q_2	20.13
$\ln K_3^0$	11.19	Q_3	84.11
$\ln K_4^0$	13.61	Q_4	10.41
$\ln K_5^0$	14.42	Q_5	83.88
$\ln K_6^0$	35.72	Q_1	88.54

Ədəbiyyat

1. Hartwig, J. F. Organotransition Metal Chemistry // From Bonding to Catalysis. New York University Science Books, -2010, 10 Feb; 1st Edition, p.1160.
2. Koyama, K., Takeushi, Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability // Zeitschrift für Kristallographie, –1977, v.145, p.216–239.
3. Mousumi. M., Zeolites Enhance Soil Health, Crop Productivity and Environmental Safety / M. Mousumi, B. Biswas, S. Garai // MDPI Agronomy, Basel: - 2021, V. 11, issue 3, p. 1-29.
4. Y. Garcia-Basabe., Locating Extra-Framework Cations in Low-Silica Zeolites by a Combinatorial Approach of the Direct Space Method and Rietveld Refinement: Application to Ni^{2+} and Co^{2+} Enriched Clinoptilolite/ Garcia-Basabe. Y., Gomez. A., Rodriguez-Iznaga. I. [et al.] // J. Phys. Chem. C, -2010, vol. 114, No.13, p. 5964–5974

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИЛОПЕНТАНА И МЕТИЛЦИЛОПЕНТАНА И УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

М. Й. Аббасов¹, Н.К. Аббасова²

¹ АРЭТН, Институт Катализа и Неорганической химии им. М. Нагиева

² Азербайджанский Государственный Университет Науки и Технологий

¹abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

²ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

РЕЗЮМЕ

Синтез циклопентадиена и метилцикlopентадиена из циклопентана и метилцикlopентана соответственно считается весьма актуальной темой. При окислительном дегидрировании циклопентана и метилцикlopентана на цеолитных катализаторах в присутствии воздуха образуются ценные продукты - алициклические диены. При этом участие диссоциативно-адсорбированного атома кислорода считается очень важным моментом. Получены активные катализаторы, образованные клиноптилолитом с различными катионами переходных металлов, и изучена каталитическая активность этих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования циклопентана и метилцикlopентана. Установлено, что катализаторы, образованные клиноптилолитом { Cu^{2+} (0,5 мас.%), Zn^{2+} (0,2 мас.%), Co^{2+} (0,1 мас.%), Cr^{3+} (0,1 мас.%)}, селективны в отношении получения соответствующих пятичленных алициклических групп. диены.

Ключевые слова: клиноптилолит, циклопентан, метилцикlopентан, циклопентадиен, метилцикlopентадиен.

SYNTHESIS OF METALLOCLINOPTIOLITE CATALYSTS FOR THE OXIDATIVE DEHYDRONATION REACTIONS OF CYCLOPENTANE AND METHYL CYCLOPENTANE AND ESTABLISHMENT OF A KINETIC MODEL OF THE PROCESS

M.Y. Abbasov¹, N.K. Abbasova²

¹ ARETN, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after. M. Nagieva

² Azerbaijan State University of Science and Technology

¹abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

²ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

ABSTRACT

The synthesis of cyclopentadiene and methylcyclopentadiene from cyclopentane and methylcyclopentane, respectively, is considered a very hot topic. During the oxidative dehydrogenation of cyclopentane and methylcyclopentane on zeolite catalysts in the presence of air, valuable products are formed - alicyclic dienes. In this case, the participation of a dissociatively-adsorbed oxygen atom is considered a very important point. Active catalysts formed by clinoptilolite with various transition metal cations were obtained, and the catalytic activity of these catalysts in the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclopentane and methylcyclopentane was studied. It has been established that catalysts formed by clinoptilolite {Cu²⁺ (0.5 wt.%), Zn²⁺ (0.2 wt.%), Co²⁺ (0.1 wt.%), Cr³⁺ (0.1 wt.%)}, are selective in regarding the preparation of the corresponding five-membered alicyclic groups. dienes.

Key words: clinoptilolite, cyclopentane, methylcyclopentane, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene.

CONCENTRATION OF URANIUM(VI) WITH A CHELATE-FORMING SORBENT

Fidan Bahmanova¹, Sevindj Hajiyeva², Famil Chiragov³

^{1,2,3} Baku State University, Baku, Azerbaijan

¹ fidan_chem@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3191-1862>

² <http://orcid.org/0000-0001-7264-3468>

³ <http://orcid.org/0000-0003-2677-9046>

ABSTRACT

The sorption properties of a modified sorbent based on a maleic anhydride-styrene copolymer with respect to uranium(VI) have been studied. The main quantitative characteristics of metal ion sorption are determined. A sorbent containing fragments of molon acid hydrazide for the selective extraction of uranium(VI) from solutions is proposed. The optimal sorption conditions were determined. The degree of extraction of uranium(VI) under optimal conditions exceeds 95%. A technique for the sorption-photometric determination of uranium(VI) in sea water has been developed.

Keywords: uranium (VI), concentration, sopolymer, sorbent, sorption, determination.

Introduction

Sorption methods have found wide application for the preconcentration of radionuclides. Chelating sorbents are of particular interest as sorption material. More efficient is the use of modified forms of the copolymer of maleic anhydride with styrene. For example, chelatingsorbents, which are matrices on which organic compounds are fixed [1–18]. Recent publications indicate that the copolymer of maleic anhydride with styrene is a promising matrix for the preparation of chelating sorbents [19–28].

The main goal in the present work is to study the conditions for the preconcentration of uranium(VI) with a new chelating sorbent containing molon acid hydrazide fragments, followed by the determination of these ions by photometric spectrometry to extract uranium(VI) from sea water.

Method

Sorbent. To study the sorption of uranium, a chelating sorbent containing fragments of molon acid hydrazide was used.

Synthesis of sorbents based on copolymer of maleic anhydride with styrene.

Radical copolymerization of maleic anhydride with styrene was carried out in a benzene solution in a water bath (75–80°C) for 140 minutes. Azobisisobutyronitrile recrystallized in ethanol was used as an initiator. The resulting copolymer was washed with benzene and dried in an oven at 50°C until a constant weight was obtained. The output of the copolymer is 95–97%. From the literature it is known that maleic anhydride forms with styrene a linear sequential copolymer with a molar ratio of 1:1. The calculated amount of formaldehyde and the

corresponding amine was added to the obtained copolymer. The reaction was carried out in a sand bath with continuous stirring. Due to the fact that the reaction was carried out in an aqueous medium, the anhydride groups in the composition of the copolymer undergo hydrolysis [29].

As a result of the interaction of formaldehyde and amine, an unstable carbonylamine is formed in the system. The resulting carbonylamine interacts with the carboxyl groups of the macromolecule, and the introduced amine fragment enters the macromolecule [29]. For use in the analysis, the sorbent granules were ground in an agate mortar and sieved through a sieve (0.14 mm). The sorbents were identified by IR spectroscopy. IR spectra were recorded on a LUMOS IRFourier microscope (BRUKER, Germany) in the wave frequency range 600–4000 cm⁻¹.

Solutions. The initial solution (2.38 g/l) of uranium (VI) was prepared by dissolving an accurate weight of the metal salt UO₂(NO₃)₂·6H₂O (chemically pure) in distilled water [30]. Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sr(II) solutions, Zn(II) was prepared by dissolving accurate weights of metal chlorides in 1 M hydrochloric acid. Working solutions were obtained by appropriate dilution of the stock solutions.

To create the required acidity, fixanal HCl (pH 1–2) and ammonium acetate buffer solutions (pH 3–11) were used. In order to create a constant ionic strength, KCl (analytical grade) was used. The determination of uranium in solutions was carried out by the spectrophotometric method using the reagent - 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-chloroazobenzene.

Study of metal sorption. Metal sorption isotherms were obtained under static conditions at 20°C. The sorption value and the degree of metal extraction were calculated from their equilibrium concentration in the solution by the spectrophotometric method [31]. Spectrophotometric measurements were performed using a Lambda Perkin Elmer spectrophotometer and a KFK-2 photoelectric colorimeter.

The degree of extraction (R, %) and the value of sorption (a_s, mg/g) for the studied component were calculated using the formulas:

$$R = \frac{(C - [C])}{C} \cdot 100$$
$$a_s = \frac{(C - [C]) \cdot V}{m}$$

where C and [C] are the initial and residual (equilibrium) concentrations of the adsorbate, respectively, mg/l; V is the volume of the solution, l; m is the mass of the sorbent, g.

When studying sorption in a static mode, 4.76 mg of U(VI) metal aqueous solution was introduced into a test tube with a ground stopper, and an ammonium acetate buffer solution was added to create the required acidity to a total volume of 20 ml. 0.05 g of the sorbent was added to a test tube, closed with a cork, and intensively stirred for 1–240 min, depending on the task. The solution was separated from the sorbent by filtration.

To study the effect of the amount of sorbent on the amount of sorption of uranium(VI) ions at pH 5, different amounts of sorbent (10, 20, 30, 40, and 50 mg) and the same volume of solution (20 ml) containing 4.76 mg of metal ions were added.

The dependence of metal desorption from the modified sorbent surface on acidity and eluent concentration was studied under static conditions. A portion of the modified sorbent weighing 0.05 g was placed in a 50 ml beaker with a metal solution and left for three hours with occasional stirring. After three hours, the sorbent was separated by filtration. The concentration of desorbed

uranium (VI) was determined in the obtained filtrate.

Performing the analysis. 100 ml of the filtered analyzed sample was adjusted to the required pH by adding HNO_3 and passed through a minicolumn with a sorbent at a flow rate of 1.0 ml/min. The sorbed metal ions were eluted with 5 ml of 2 M HClO_4 at a rate of 1.0 ml/min. The uranium concentration in the eluate was determined by the photometric method. The results were calculated assuming 100% uranium recovery.

Results and discussions

Potentiometric titration. The acid–base ionization constants of functional analytical groups (FAGs) of polymeric sorbents are important characteristics that are directly related to the pH of element sorption [32]. Since the process of sorption on chelate sorbents is a complexation with the FAG of the sorbent, it can be assumed that similar correlations should also take place in the case of sorbents. To establish them, data on the pK of the FAG sorbents are required.

To determine the pK values, we used the Henderson-Hasselbach method, which allows us to determine the conditional constants of acid-base ionization of FAG. The determination was carried out by the potentiometric method after establishing the static capacity of the sorbent for the K^+ ion ($\text{SCSK}^+ = 11.32 \text{ mmol/g}$) [32].

Based on the results of the potentiometric titration, a differential titration curve $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} - f(V_{\text{KOH}})$ was constructed.

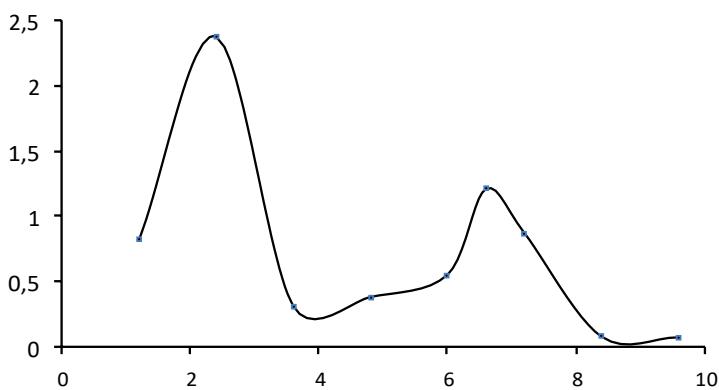
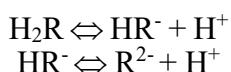


Fig.1. Differential titration curve of the sorbent.

From fig. 1 it can be seen that the resulting sorbent contains two different ionogenic groups. So the ionization of the sorbent occurs in two stages:



The ionization constant of the sorbent was calculated by the modified Henderson-Hasselbach equation [32].

By measuring the pH value of the solutions over the sorbent for each value of α , we plotted

the dependence $\text{pH} = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$. The parameters m ($\tan \alpha = m$) were calculated from the value of the tangent of the slope of the straight line.

The graphical definition of the ionization constant of the sorbent is shown in Figure 2.

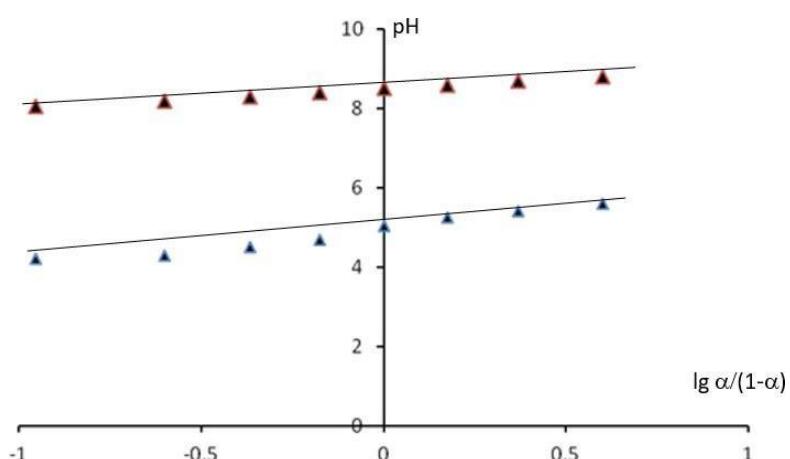


Fig.2. Graphical determination of the sorbent ionization constant: $\text{pK}_1(\text{graph})=4.90$, $\text{pK}_2(\text{graph})=8.60$, $m_1=0.995$; $m_2=0.488$; (pK_1 - characterizes the ionization of carboxyl groups, pK_2 - deprotonization of amine groups)

Influence of pH on sorption. The study of the effect of pH (in the range of 1-8) on the preconcentration of uranium(VI) ions under static conditions showed that the quantitative extraction of metal ions is achieved at pH 4.

At low pH values (1-3) of the liquid phase, the low degree of extraction can be associated with the protonization of the functional groups present in the sorbent phase and the low degree of polymer swelling.

At such pH values, U(VI) ions are in the form UO_2^{2+} [33]. With an increase in the pH of the liquid phase, the degree of swelling of such polymeric sorbents increases. The maximum degree of uranium extraction by sorbents is achieved from solutions with pH 4. It was also found that at pH 4, the maximum metal sorption is achieved using 30 mg of the sorbent (Table 1).

Table 1. Influence of the amount of sorbent on the degree of extraction of uranium(VI):

$C_{UO_2^{2+}}=238 \text{ мг/л}$, $V=20 \text{ ml}$, $\text{pH}=4$

m, mg	10	20	30	40	50
$R, \%$	23	49	80	80	80

All further studies were carried out at pH 5.

Effect of time on sorption. It was found that the sorption equilibrium in the "sorbent - liquid phase" system is achieved after 2 hours of contact (Fig. 3). For all further experiments, the time to establish the sorption equilibrium was 2 hours.

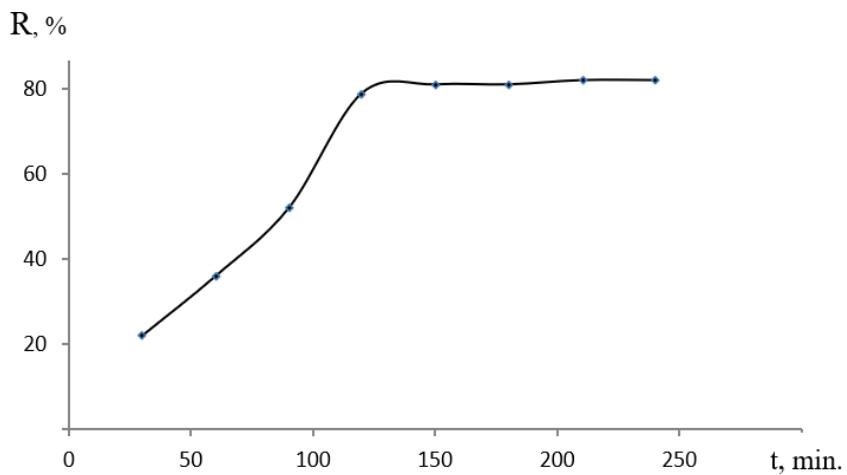


Fig. 3. Dependence of the degree of extraction of uranium(VI) on time.

Influence of ionic strength on sorption. It is known [34] that the ionic strength of the solution significantly affects the flexibility of the solid-phase matrix and the state of the functional groups of the analytical reagent, in connection with this, the dependence of the analytical signal on the ionic strength was studied. An increase in ionic strength to 0.6 does not affect sorption. Its subsequent increase from 0.6 to 1.4 leads to a significant decrease in the sorption value. All further experiments were carried out in solutions with an ionic strength of 0.8.

Influence of uranium (VI) concentration. The study of the dependence of the sorption capacity on the concentration of uranium (VI) showed that the sorption value changes with the concentration of the uranyl ion. The sorption isotherm of uranium (VI) shows a steep rise in the initial linear section, the convexity of the isotherm curve, which indicates a high sorption (Fig. 4).

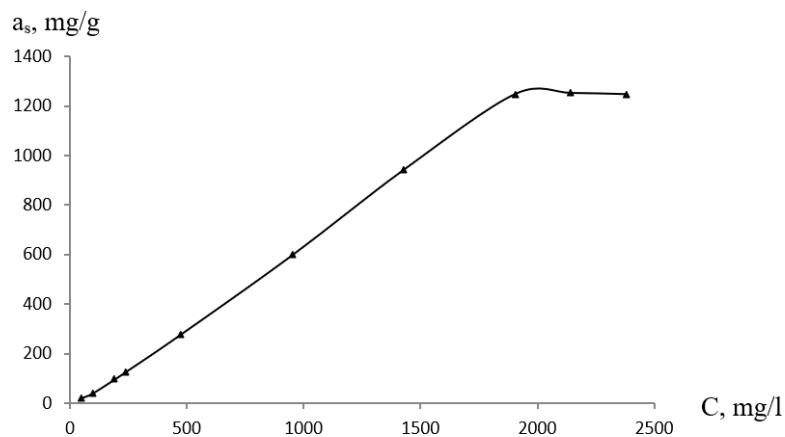


Figure 4. Isotherm of sorption of uranium(VI) by the obtained sorbent: $m_{\text{sorb}}=30 \text{ mg}$, $V=20 \text{ ml}$, $\text{pH}=4$

So, with an increase in the concentration of the uranyl ion in the solution, the amount of sorbed metal increases, and at a concentration of 1252 mg/l it becomes maximum ($\text{pH}=5$, $V_{\text{tot.}}=20 \text{ ml}$, $m_{\text{sorb.}}=0.05 \text{ g}$)

Study of the desorption of the absorbed uranyl ion from a polymeric sorbent. To select a suitable eluent, various acids were tested - HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . It was found that the desorption capacity of HClO_4 is higher than that of other acids; this may be due to the fact that perchlorate ions do not form complexes with metals, including uranium. A study of the influence of the HClO_4 concentration showed that U(VI) ions are maximally desorbed at a volume of 5 ml and a concentration of 2 M perchloric acid (Table 2).

Table 2. Effect of concentration and volume of eluent on the degree of desorption (%) of uranium

Concentration and volume HClO_4	Degree of desorption, %
0,5 M 5 ml	84
10 ml	86
1,0 M 5 ml	91
10 ml	93
1,5 M 5 ml	93
10 ml	96
2,0 5 ml	97
10 ml	97

Note: n=5, p=0,95

After determining the optimal preconcentration conditions, the developed method was successfully applied to determine the microquantities of uranium(VI) in sea water (the coast of the Govsan settlement, the Caspian Sea, Azerbaijan) with preliminary preconcentration (Table 3). The table shows that sea water contains $7.306 \pm 0.101 \mu\text{g/ml}$ of uranyl ion. The correctness of the technique was checked by the "introduced - found" method (Table 3).

Table 3. Seawater analysis results.

introduced, mkq/ml	found $\bar{x} \pm \frac{t_{PS}}{\sqrt{n}}$, mkq/ml
-	7.306 ± 0.101
10	16.489 ± 0.127
20	27.299 ± 0.318

Note: sample volume 100 ml; eluent volume 5 ml; $m_{cop6}=100 \text{ mg}$; $\lambda=490 \text{ nm}$, $l=1 \text{ sm}$, $p=0,95$; $n=6$

Conclusion

A new sorbent based on a copolymer of maleic anhydride with styrene was synthesized by modification with molon acid hydrazide in the presence of formalin. The resulting sorbent was used to extract uranium from sea water. The optimal conditions for the sorption of uranium on the sorbent are determined. The sorbent used to determine trace amounts of radioactive metal has higher sorption properties (sorption capacity, analysis time, concentration temperature, influence of foreign ions on sorption) compared to those known in the literature [1–18]. The data obtained showed that the proposed sorbent can be used to preconcentrate uranium from solutions such as natural waters. It is possible to reuse the regenerated sorbent for preconcentration.

References

1. Akl Z.F. A comparative investigation of uranium and thorium adsorption behavior on amidoximated copolymeric hydrogel. *J Radioanal Nucl Chem* 331, 1859–1867 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08250-z>
2. Jiang X., Yan J., Xingquan W., Ying Y., Yongzhong J. Preconcentration of Urani-um(VI) from Aqueous Solution by Amidoxime-Functionalized Microspheres Silica Materi-al: Kinetics, Isotherm and Mechanism Study // Chemistry select. 2018. Volume3. Issue 43. Pages12346-12356. <https://doi.org/10.1002/slct.201802472>
3. Li X., Hu H.Y., Yu J.Y., Zhao W.Y. Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment // Huan jing ke xue= Huanjing kexue, 2016, V. 37, No 5, p.1858-63
4. Zhang J., Guo Z., Li Y., Pan S., Chen X., Xu J. Effect of environmental conditions on the sorption of uranium on Fe₃O₄@MnO₂ hollow spheres // Journal of Molecular Liquids, 2016, No 223, p. 534-540
5. Elhefnawy O. A., *Radiochimica Acta*, 2017, V. 105, No 12, pp. 1-12.
6. Vijayabhaskara R.B., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu R.T., *Inter. Journal of advances in pharmacy, biology and chemistry*, 2014, Vol. 3, No 3, pp. 667-672.
7. Hisham K. F., Saeyda A.T., Randa M.E., Shaimaa S.A., *International Journal of Advanced Research*, 2015, Vol. 3, No 7, pp. 326-336.
8. Muhammad H.K., Muhammad H., Syed M.H., Akbar A., *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, No 301, pp. 703–709.
9. Afrin A., Manirul I.M., Jamaluddin A.M., *International Journal of Current Research*, 2019, Vol. 11, No 09, pp.7281-7291.
10. Dolak İ., *Hacettepe J. Biol. & Chem*, 2018, Vol. 46, No 2, pp. 187–197.
11. Aslam M.M., Khuhawar M.Y., Arain R., Aziz Ch.M., *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, No 11, pp. 305–312.
12. Abhijit S., Sadhan B. D., Arnab S., Manoj K. S., Tomar B. S. Simultaneous precon-centration of uranium and thorium in aqueous samples using cloud point extrac-tion // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. p. 20109-20119. <https://doi.org/10.1039/C5RA23734C>.
13. Ito S., Takaku Y., Ikeda M., Kishimoto Y., *Prog. Theor. Exp. Phys.*, 2017, 113H01 (11 pages). DOI: 10.1093/ptep/ptx145.
14. Yulong Y., Amir M.P., Zdenek S., Stanislava M., Martin P. Radioactive Uranium Pre-concentration via Self-Propelled Autonomous Microrobots Based on Metal–Organic Frameworks // *ACS Nano*. 2019. 13. 10. 11477–11487. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04960>
15. Ahmed O., Mohamed A., Hend S. Selective preconcentration of uranium on chitosan stearoyl thiourea prior to its spectrophotometric determination // *Separation Science and Technology*. 2018. Volume 53. Issue 14. Pages 2267-2283. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1445113>
16. Habacuc P.T., Taryn L.N., Ashley T.T., Andrew R.B., Zanna C. Pre-concentration of thorium and neodymium isotopes using Nobias chelating resin: Method development and application to chromatographic separation // *Talanta*. 2019. Volume 202. P. 600-609. doi:10.1016/j.talanta.2019.03.086
17. Susan S., Abdolbaset D., *Journal of Molecular Liquids*, 2019, Vol. 291, 111242.
18. Srivastava B., Barman M.K., Chatterjee M., Roy D., Mandal B., *Journal of*

chromatography A, 2016, Vol. 1451, pp. 1-14. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.04.079

19. Bahmanova, F.N. Concentration and Determination of Uranium(VI) by a Sorbent Containing Fragments of p-Aminobenzoic Acid. Radiochemistry 64, 375–378 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1066362222030158>
20. Magerramov A.M., Alieva R.A., Alieva Z.M. and etc. Concentration of thorium (IV) with a chelating sorbent. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2018, vol. 84, no. 3, pp. 21–24. [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-021-024.
21. Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chiragov F.M. // Radiochemistry. 2018. V. 60. No. 2. S. 175
22. Basargyn N.N., Maharramov A.M., Hajiyeva S.R. and etc. Determination of uranium (VI) in natural waters after preliminary concentration with a sorbent containing fragments of m- amino phenol / Russ. J. An. Chem. 2013. V. 68. N 2. P. (136-139). [in Russian].
23. Aliyev E.H., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Chyragov F.M. Lead (II) concentration by a chelating sorbent containing meta-phenylenediamine fragments. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020. Vol. 10. № 1. P.107.
24. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019. Vol. 9. №2. P. 194.
25. Maharramov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. // Journal of Analytical Chemistry. 2011. Vol. 66. No. 5. p. 465.
26. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Determination of Th(IV) in natural waters after preconcentration with a chelating sorbent // Radiochemistry. 2019. T. 61. № 5. C. 604-606.
27. Bahmanova F.N. // Journal of Analytical chemistry. 2020. Vol. 75. № 9. P. 1116.
28. Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M. // Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2020. Vol. 42. № 3. P. 413-417.
29. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. // Химические проблемы. -2006. -№ 3. -С. 496
30. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М.: Наука, 1964. -261 с
31. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. - Л.: Химия, 1972. -407 с.
32. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Под ред. д.х.н. Н.Н. Басаргин, д.х.н. Э.И. Исаев. - М.: Наука, 1986. -199 с.
33. В.А.Назаренко, В.П. Антонович, Е.М.Навская Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах М.: Атомиздат ,1979, 192 с.
34. Мельник Т.А. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж: УГЛТУ, 2005. 114 С.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА(VI) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ

Фидан Бахманова¹, Севиндж Гаджиева², Фамиль Чирагов³

^{1,2,3} Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

¹ fidan_chem@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3191-1862>

² <http://orcid.org/0000-0001-7264-3468>

³ <http://orcid.org/0000-0003-2677-9046>

Резюме

Изучены сорбционные свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола по отношению к урану(VI). Определены основные количественные характеристики сорбции ионов металлов. Предложен сорбент, содержащий фрагменты гидразида молонной кислоты, для селективного извлечения урана(VI) из растворов. Определены оптимальные условия сорбции. Степень извлечения урана(VI) в оптимальных условиях превышает 95%. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения урана(VI) в морской воде.

Ключевые слова: уран (VI), концентрирование, сополимер, сорбент, сорбция, определение.

URANIN(VI) XELAT ƏMƏLƏ QATILAŞDIRILMASI SORBENTLƏ

Fidan Bəhmanova¹, Sevinc Hacıyeva², Famil Çıraqov³

^{1,2,3} Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ fidan_chem@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3191-1862>

² <http://orcid.org/0000-0001-7264-3468>

³ <http://orcid.org/0000-0003-2677-9046>

XÜLASƏ

Malein anhidrid-stirol sopolimeri əsasında modifikasiya olunmuş sorbentin urana (VI) münasibətdə sorbsiya xassələri tədqiq edilmişdir. Metal ionlarının sorbsiyasının əsas kəmiyyət xüsusiyyətləri müəyyən edilir. Məhlullardan uranın (VI) seçilərək çıxarılması üçün tərkibində molon turşusunun hidrazidi fragmentləri olan sorbent təklif edilmişdir. Optimal sorbsiya şərtləri müəyyən edilmişdir. Optimal şəraitdə uranın (VI) çıxarılması dərəcəsi 95%-i ötür. Dəniz suyunda uranın (VI) sorbsiya-fotometrik təyini üçün texnika işlənib hazırlanmışdır.

Açar sözlər: uran (VI), konsentrasiya, sopolimer, sorbent, sorbsiya, təyin.

SYNTHESIS OF OCTYL ESTER OF METHACRYLIC ACID USING AN IONIC LIQUID CATALYST: REACTION CONDITIONS AND PRODUCT YIELD

Ziyarat Naghi Pashayeva¹, Minaver Jafar Ibragimova², Fakhriya Mohammad Abdullayeva³, Ulkar Asif Ghurzaliyeva⁴

^{1,2,3} Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yusif Mammadaliyev

^{1,4} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

² <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³ <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-7036-2757>

ABSTRACT

The current study focuses on the synthesis of the octyl ester of methacrylic acid utilizing an ionic liquid catalyst. The aim was to investigate the reaction conditions and determine the resulting product yield. The research methodology involved conducting a series of experiments where various reaction parameters such as temperature, time, catalyst concentration, and reactant ratio were systematically varied. The reaction progress was monitored using analytical techniques such as Infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The findings revealed that the reaction temperature and catalyst concentration significantly influenced the esterification process, while the reactant ratio had a minor impact. Moreover, it was observed that higher temperatures and increased catalyst concentrations led to higher product yields. The obtained results provide valuable insights into the synthesis of octyl ester of methacrylic acid using ionic liquid catalysts and lay the foundation for further optimization of reaction conditions in future studies.

Keywords: ionic liquids, catalyst, octyl ester of methacrylic acid, high yield.

Introduction

The development of effective methods for synthesizing esters based on methacrylic acid is of wide interest, as these esters show promise as monomers for producing polymer materials for various purposes [1-3].

Classical methods for the synthesis of esters of (meth)acrylic acids are well-known and involve the reaction of (meth)acrylic acid with the corresponding alcohols in the presence of acid catalysts additionally, the cation exchange catalyst KU-2 has been employed. However, under these conditions, the yield of the target product did not exceed 67-80%.

In this context, the development of effective catalytic systems for the synthesis reactions of (meth)acrylic acid esters is an urgent task [4-6].

Taking into account the aforementioned objective, studies were carried out on the synthesis of octyl ester of (meth)acrylic acid in the presence of an ionic-liquid (IL) catalyst, morpholine hydrosulfate, which was synthesized by reacting morpholine with sulfuric acid.

Experimental part

The synthesis of the specified ionic liquid was carried out in a round-bottomed flask equipped with a thermometer, a reflux condenser, a dropping funnel, and a mechanical stirrer placed in an ice bath.

A solution of morpholine in acetonitrile was loaded into the flask. At a temperature of 0-5°C, 98% sulfuric acid was added dropwise to the solution with stirring for 2 hours to maintain the specified temperature in the reaction zone. After the addition of acid, stirring of the reaction mixture continued at room temperature for 3 hours. Crystalline product formation was observed during the reaction. At the end of the reaction, the product was filtered and dried at a temperature of 500C, under a vacuum at a pressure of 2 mm/Hg for several hours. The structure of morpholine hydrosulfate was confirmed IR and ^1H ^{13}C NMR spectroscopy.

Esterification was carried out in a three-neck flask equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser, a thermometer, and a water separator (Dean-Stark nozzle) designed to trap a mixture of benzene and water.

The calculated amount of (meth)acrylic acid and octyl alcohol were loaded into the reaction flask at a molar ratio of components equal to 1.2:1. The solvent was benzene, with hydroquinone comprising 2% of the amount of methacrylic acid to prevent possible polymerization of both the starting acid and the final product - ester. For the reaction, an ionic liquid catalyst based on morpholine and sulfuric acid was employed at a concentration of 2 mol %. The process was conducted at a temperature of 90°C with a reaction duration of 5 hours until an equilibrium state was reached, as indicated by the cessation of the release of reaction water. In this case, the acid number of the reaction mixture remained constant. After completing the reaction, the mixture was cooled to room temperature, and the resulting ester was purified from unreacted acid by washing with a 2% potassium hydroxide solution and water until a neutral reaction (indicated by phenolphthalein). Following atmospheric distillation of the solvent, the raw ether underwent analysis and subsequent vacuum distillation. The yield of the obtained esters was 95%.

A comparative analysis of the experimental results showed that when KU-2 was used as a catalyst, the yield of the target product did not exceed 70%. The studies have established that the use of ionic liquid morpholine hydrosulfate as a catalyst can significantly reduce the reaction time and increase the yield of the target product compared to other known catalysts. Traditionally, the synthesis of esters is conducted in the presence of mineral acids as catalysts, used only once, leading to high water consumption during washing. Although the use of cation exchangers eliminates this disadvantage, these catalysts can give rise to side reactions, particularly in this case, polymerization. Also, the disadvantages of cationic catalysts include their swelling, low thermal stability, and insufficient selectivity [8].

Results and discussions

In the ongoing research, the synthesis of decyl- and octyl esters of methacrylic acid was carried out using morpholine hydrosulfate as a catalyst, as well as in the presence of the well-known cation exchange catalyst KU-2. In the case of using an ionic-liquid catalyst - morpholine hydrosulfate, the process concluded with almost complete conversion of the starting components, achieving a yield of methacrylic acid esters up to 95%. The resulting ether was easily extracted from the ionic liquid through simple separation, and then the ionic liquid, after processing, demonstrated the ability to be reused multiple times without a noticeable decrease in activity.

After the fifth processing, the conversion of methacrylic acid esters remained no less than 90% (Table 1).

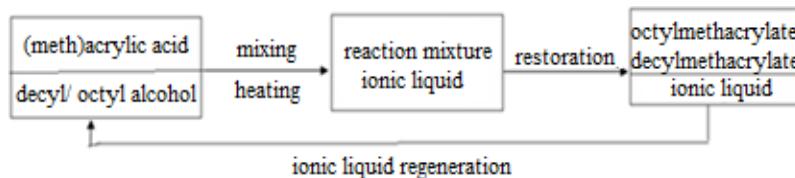
Table 1. Conversion of methacrylic acid using ionic liquid based on morpholine and sulfuric acid

Ionic liquid	Degree of manifestation, (%)					
	Cycle	1	2	3	4	5
Morpholinehydrosulfate		95%	94%	92%	90%	87%

Reaction duration – 5 hours; temperature – 80-90°C, ionic-liquid catalyst –2%

The ionic liquid is recovered from the system without undergoing purification or dehydration.

The scheme and the expected mechanism of the reaction can be presented in the following form:



In order to determine the optimal conditions for synthesizing the octyl ester of methacrylic acid with the synthesized morpholine hydrosulfate as a catalyst, we studied the influence of various factors. These factors included the ratio of the reacting components, catalyst concentration, temperature, and reaction duration on the yield of the target product. The ratio of methacrylic acid (MAA) to octyl alcohol (OA) was varied within a molar range of 1:5, and the catalyst amount ranged from 1% to 3% wt. based on the acid. The reactions were carried out at a temperature of 80°C.

Table 2. Influence of reaction conditions on the yield of methacrylic acid octyl ester.

MAA: OA	IL catalyst, % wt.	Reaction temperature, °C	Yield of ester, % wt
1:1,2	1,0	85	80,0
1:1,2	2,0	85	93,0
1:1,2	3,0	85	95,0
1:2,0	2,0	85	86,7
1:3,0	2,0	85	88,3
1:5,0	2,0	85	89,6

Based on the research, optimal conditions for synthesizing methacrylic acid octyl ester using an ionic-liquid catalyst, specifically morpholine hydrosulfate, were determined. A yield of 95.0% by weight was achieved under the following conditions: a molar ratio of methacrylic acid to octyl alcohol at 1:1.2, 3% wt of the ionic-liquid catalyst, a reaction temperature of 80-85°C, and a reaction duration of 5 hours. Employing this method and the established conditions, the synthesis of acrylic acid octyl ester was successfully conducted with a yield of 96.2% by weight based on the acid.

The chemical structure of (meth)acrylic acid esters was identified using IR spectroscopy on a BRUKER ALPHA IR-Fourier spectrometer in the wave frequency range of 600-4000 cm⁻¹, employing a SeZn crystal. Additionally, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy were performed on a Bruker WP-300 device (300 MHz) using CD₃COCD₃ as the solvent.

The IR spectrum of methacrylic acid octyl ester exhibits the following absorption bands: (1377 cm⁻¹) deformation and (2856 cm⁻¹) stretching vibrations of the CH bond of the CH₃ group; (723 cm⁻¹) pendulum motion; (1454 cm⁻¹) deformation and (2926 cm⁻¹, 2956 cm⁻¹) stretching vibrations of the CH bond of the CH₂ group; (1719 cm⁻¹) stretching vibrations of the C=O group; and (1160 cm⁻¹) stretching vibrations of the C-O bond in the carboxyl fragment of the acid. Additionally, there are (888 cm⁻¹, 937 cm⁻¹) bending vibrations and (1638 cm⁻¹) stretching vibrations of the C=C bond (Figure 1(b)).

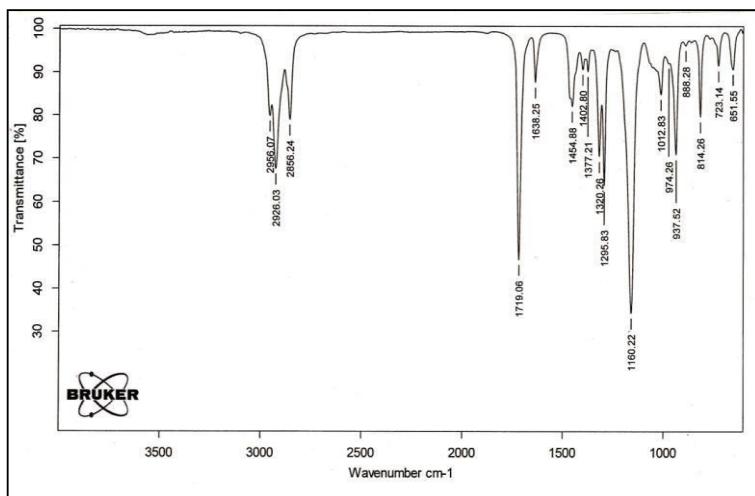


Fig. 1. IR spectrum of methacrylic acid octyl ester.

The ¹H NMR spectra of octyl ester of methacrylic acid, synthesized using an ionic-liquid composition as a catalyst, exhibit the following signals: 0.89 ppm. (m, 3H₁ CH₃), 1.2 ppm (m, 10 CH, 5 CH₂), 1.6 ppm (m 2H₁ CH₂), 3.5 ppm (m, 2H₁ CH₂O), 5.8 and 6.6 ppm (2H₁ =CH₂), and 6.1 ppm (m, 1H, =CH).

The ¹³C NMR spectrum of the resulting acrylic acid ester reveals a distinctive peak in the 13.5 ppm region, corresponding to the vibrations of the carbon atom in the CH₃ group. Additional observed peaks at 22.4, 25.8, 29.2, 29.3, 31.74, and 32.87 ppm are associated with the vibrations of carbon in the CH₂ group of the octyl moiety of the ether. Furthermore, a signal at 64.1 ppm can be attributed to the vibrations of carbon in the OCH₂ fragment of the acrylate group (fig.2).

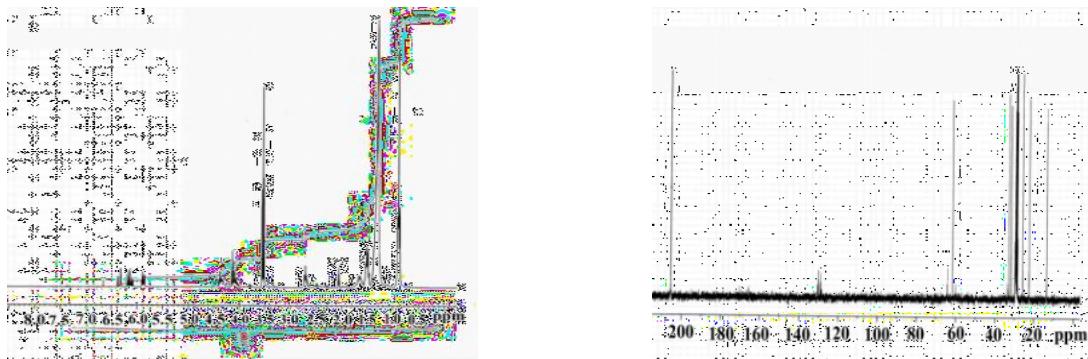


Fig. 2. NMR spectrum of octyl ester of acrylic acid.

Conclusion

The conducted studies demonstrate the feasibility of utilizing the ionic-liquid catalyst morpholine hydrosulfate in the synthesis reactions of octyl ester of (meth)acrylic acids. The results indicate high yields, ensuring the successful production of the target products.

References

1. Palaniappan S., Ram M.S. Esterification of carboxylic acids with alcohols catalyzed by polyaniline salts. // Green Chem. 2002, v. 4, p. 53-55
2. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф. М. и др. Радикальная полимеризация децилового и октилового эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде // Клей, герметики, технологии, 2017, №1, с.30-35
3. Ran R. et al. Esterification of methacrylic acid with methanol: Process optimization, kinetic modeling, and reactive distillation //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – Т. 58. – №. 6. – С. 2135-2145.
4. Ramalinga K., Vijayalakshmi P., Kaimal T.N. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine.//Tetrahedron Lett. 2002, v. 43, p.879-882
5. Kawauchi T., Kawauchi M., Takeichi T. Facile synthesis of highly syndiotactic and isotactic polymethacrylates via esterification of stereoregular poly (methacrylic acid)s //Macromolecules. – 2011. – Т. 44. – №. 4. – С. 1066-1071.
6. Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М. и др. Применение ионных жидкостей в реакциях синтеза эфиров (мет)акриловых кислот // Elmi əsərlər, 2016, cild 1, № 3,s.271-275
7. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф. М. и др. Радикальная полимеризация децилового и октилового эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде // Клей, герметики, технологии, 2017, №1, с.30-35
8. Патент Российской Федерации № 2174048, Галимов Ж.Ф.; Насырова Л.А.; Гибадуллина Х.М.; Квитко В.Ж.; Амирханов К.Ш., Способ приготовления катализатора для синтеза метилтрет- бутилового эфира, 2001

İON MAYE KATALİZATORUNDAN İSTİFADƏ EDƏRƏK METAKRİL TURŞUSUNUN OKTİL EFİRİNİN SİNTEZİ: REAKSİYA ŞƏRAİTİ VƏ MƏHSUL SƏMƏRƏSİ

Ziyarət Nağı Paşayeva¹, Minaver Cəfər İbrahimova², Fəxriyyə Məhəmməd Abdullayeva³, Ülkər Asif Gurzəliyeva⁴

^{1,2,3} Akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

^{1,4} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

² <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³ <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-7036-2757>

XÜLASƏ

Cari tədqiqatda ion maye katalizatorundan istifadə edərək metakril turşusunun oktil efirinin sintezinə yönəlmışdır. Məqsəd reaksiya şəraitini araşdırmaq və nəticədə məhsulun məhsuldarlığını müəyyən etmək idi. Tədqiqat metodologiyası temperatur, vaxt, katalizatorun qatılığı və reaktivlərin nisbəti kimi müxtəlif reaksiya parametrlərinin sistematik olaraq dəyişdirildiyi bir sıra təcrübələrin aparılmasını əhatə edirdi. Reaksiya gedişati İQ spektroskopiya və NMR spektroskopiyası kimi analitik üsullardan istifadə etməklə izlənilmişdi. Tədqiqatlar müəyyən etdi ki, reaksiya temperaturu və katalizator qatılığı efirləşmə prosesinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərdiyi halda, reaksiyaya girən maddələrin nisbəti az təsir göstərir. Bundan əlavə, daha yüksək temperaturun və artan katalizator qatılığı məhsulun daha yüksək məhsuldarlığına səbəb olduğu müşahidə edilmişdir. Alınmış nəticələr ion maye katalizatorlarından istifadə etməklə metakril turşusunun oktil efirinin sintezi haqqında dəyərli fikirlər verir və gələcək tədqiqatlarda reaksiya şəraitinin daha da optimallaşdırılması üçün zəmin yaradır.

Açar sözlər: ion mayeləri, katalizator, metakril turşusunun oktil efiri, yüksək məhsuldarlıq.

СИНТЕЗ ОКТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО ЖИДКОГО КАТАЛИЗАТОРА: УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ И ВЫХОД ПРОДУКТА

Зиярат Наги Паşaева¹, Минавер Джадар Ибрагимова², Фахрия Махаммад Абдуллаева³, Улькар Асиф Гурзалиева⁴

^{1,2,3} Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Юсифа Мамедалиева

^{1,4} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ ziyaretchem@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

² <http://orcid.org/0009-0001-6686-8000>

³ <http://orcid.org/0009-0004-1899-9649>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-7036-2757>

РЕЗЮМЕ

Настоящее исследование посвящено синтезу октилового эфира метакриловой кислоты с использованием ионного жидкого катализатора. Целью было исследование условий реакции и определение выхода полученного продукта. Методика исследования заключалась в проведении серии экспериментов, в которых систематически варьировались различные параметры реакции, такие как температура, время, концентрация катализатора и соотношение реагентов. За ходом реакции следили с помощью аналитических методов, таких как инфракрасная спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Результаты показали, что температура реакции и концентрация катализатора существенно влияют на процесс этерификации, тогда как соотношение реагентов оказывает незначительное влияние. Более того, было замечено, что более высокие температуры и повышенные концентрации катализатора привели к более высоким выходам продукта. Полученные результаты дают ценную информацию о синтезе октилового эфира метакриловой кислоты с использованием ионных жидкких катализаторов и закладывают основу для дальнейшей оптимизации условий реакции в будущих исследованиях.

Ключевые слова: ионные жидкости, катализатор, октиловый эфир метакриловой кислоты, высокий выход.

STUDY OF MODIFICATION OF BUTADIENE NITRILE POLYMER WITH COMMODE

Emirli Fariz Ali¹ [0000-0002-9095-2982], Shixaliyev Kerem Sefi¹ [0000-0001-5887-5721], Alizadeh Tarlan Ceyhun¹ [0009-0002-8599-3859], Maharramov Teymur Hidayat¹ [0009-0004-8175-9306]

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, http://orcid.org/0000-0002-9095-2982
Shixaliyev Kerem Sefi

ABSTRACT

By preparing binary mixtures of butadiene-nitrile rubber with wood resin in different mass ratios, the volume consumption of these systems at temperatures of 100, 120, 150, 165 °C and under the influence of loads of 160-190 kg was studied. studies have shown that at 108 °C, when the polymer has 5 mass parts commode, it acts as a modifier. as a result of odification, the technological properties of BNK, mainly chemical stability, increase one time compared to standard pezins. A recipe was drawn up on the basis of butadiene-nitrile polymer, and the obtained rubber mixture was vulcanized and the main properties of the vulcanizate were determined. As a result of the research, it was found that the wear coefficient of the obtained rubber increased by 19.6%, and the relative elongation increased by 44.4%.

Keywords: Wood resin, modification, physical-mechanical property, aggressive environment, resistance to ozone.

Introduction

Butadiene nitrile polymers occupy the leading place among the most widely used elastomers in the industry. The presence of nitrile groups in this rubber increases the resistance to oil and gasoline of the rubber obtained from it. The literature review showed that the field of use of butadiene nitrile polymers is wide, and it is the most relevant to buy new compositions based on it today is seen as a problem[1-5].

However, in addition to the positive aspects of butadiene nitrile polymers, they also have a number of missing properties, which do not allow the use of this very valuable elastomer for more important purposes. This work was carried out in order to improve some of the negative properties of butadiene nitrile polymers. we have works dedicated to improving some properties of this elastomer[6-8].

Butadiene-nitrile rubber resistance to ozone has not been studied to date. The large-scale application of this elastomer requires the purchase of ozone-resistant resins[11-12].

Method

A rubber mixture based on BNR and resin was prepared on a laboratory scale. For this purpose, in the laboratory, we first added elastomer, plasticizer, resin to the space between the rods, and mixed it for 5-6 minutes at a temperature of 45-60°C until a homogeneous system was obtained. At this time, we made the possible space between the shafts more than 0.2-0.3 mm, and

by repeating this process several times, we slightly increased the available distance and made it possible for the rubber on the front shaft to fully match with the other camponets. The obtained composition was vulcanized at a temperature of 155°C and for 25 minutes, and the physical and mechanical properties of the vulcanizate were determined on a grinding machine.

Results and Discussions

The recipe obtained using tree resin is given in table 1.

Table 1. The composition of the compensation received under BNR

Nº	Indicators	1	2	3	4	5	6	7
1	BNR	100	100	100	100	100	100	100
2	Tree resin	-	1	3	4	6	8	9
3	Rubraks	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4	Captax	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
5	Sulfenamide BT	0.3	0.3	0.3	0.3	0.9	0.9	0.9
6	Zinc oxide	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
7	Technical carbon M414	45	45	45	45	45	45	45
8	Sulphur	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	Total	170.4	172.1	173.1	174.3	175.1	176.3	179.3

The rheological properties of the binary systems obtained by using the BNR mixture with different mass fractions of wood resin were studied at different loads and at different temperature intervals, and the obtained results are shown in Figures 1 and 2.

11.75 of BNR-40/commode bed mixture at 100 °C temperature; 20.85; 26.1; Analyzing the dependence curves of the volume consumption on the mass fraction of the commode in the mixture under the pressure created by 32.6 kg loads, we came to the conclusion that when the system contains 4 mass parts of wood resin, the amount of volume consumption increases by a large jump. This indicates that 3-4 mass parts of wood resin in the mixture when the center of gravity of the mixture is shifted by a jump. This means that 4 parts by mass of wood resin act as an elastomeric modifier.

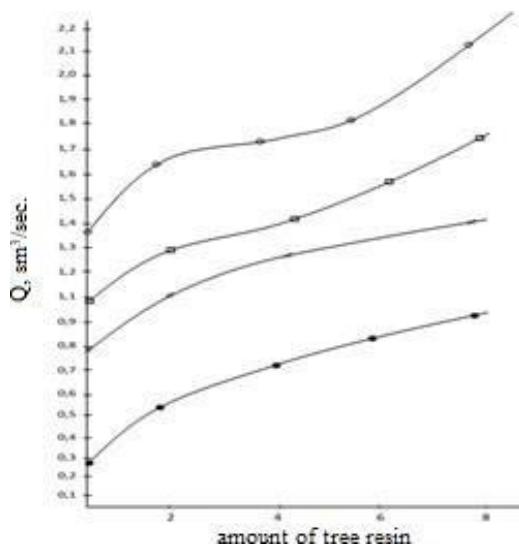


Fig.1. Dependence of volume consumption of BNR 40/camod binary mixtures alloys at 106°C on the amount of wood resin.

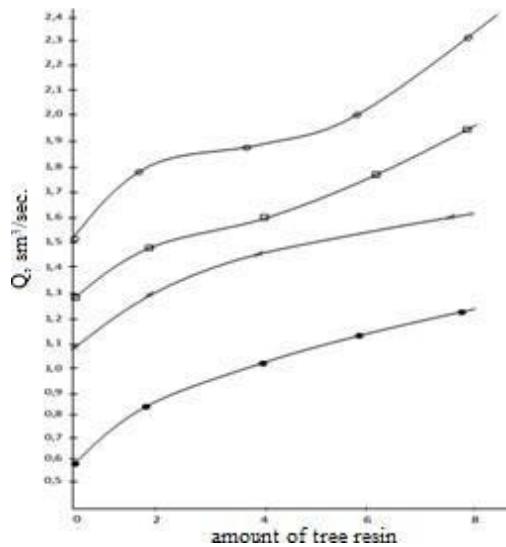


Fig .2. Dependence of volume consumption of BNR 40/camod binary mixtures alloys at 140°C on the amount of wood resin.

Confirmation that the properties of the vulcanizates obtained by structuring BNK are modified by the presence of the resin and vulcanization agents in the recipe is proved by the increase in the physical-mechanical properties of the vulcanizates given in table 2.

As mentioned, in addition to the functional groups in the commode, the use of octahedral sulfur has led to an increase in the physico-mechanical indicators of vulcanizates.

We observed that compounds in wood resin with high functionality caused a significant increase in the degree of structuring of the composition based on BNR. With the direct participation of the structural agent in the formation of cross-links, the interaction of the activated

BNR molecules with each other has created the possibility of direct participation in the formation of C-C-links.

The prepared BNR was vulcanized at a temperature of $155\pm1^{\circ}\text{C}$ for 25 minutes and the obtained results are given in table 2.

Table 2. Physico-mechanical properties of compositions based on butadiene-nitrile rubber modified with commode

№	Code of compositions Indicators of Compositions	K1	K2	K3	K4	K5
1	Breaking strength limit, Mpa	15,5	16.4	18.1	14.9	14.0
2	Relative elongation, %	328	328	331	341	348
3	Relative residual deformation, %	11.6	12.9	13.9	13.5	13.7
4	Tear resistance, kN/m	63.7	64.1	66.2	67.0	69.1
5	Friction, $\text{sm}^3/\text{kwt}\cdot\text{hour}$	59.1	57.3	55.1	54.9	52.8
6	Metal contact strength, MPa					
	Steel-3	6.0	5.9	6.1	6.8	5.9
	Brass	6.9	7.9	8.1	8.7	8.0
7	Embrittlement temperature, $^{\circ}\text{C}$	258	259	255	254	252
8	Strength on TM-2 , conventional unit	79	79	81	80.1	80.2
9	Swelling rate at a temperature of 25°C for 25 hours, % Isooctane-toluene- (70:30) Gasoline-benzene- (3:1)	11.2 21.4	11.8 22.0	11.9 21.1	10.1 19.9	11.3 19.8
10	Heat wear coefficient at 106°C k temperature for 49 hours tp Ep					
	tp	0.78	0.83	0.86	0.87	0.88
	Ep	0.61	0.62	0.63	0.64	0.65
11	Rebound elasticity, %	9.8	10.6	10.9	10.3	10.1
12	Frost wear coefficient tp Ep at -18°C for 12 hours	0.72 0.53	0.77 0.56	0.84 0.66	0.88 0.74	0.0 0.90

Conclusion

- Based on butadiene-nitrile elastomer, in order to obtain rubbers that can work against ozone and, most importantly, in aggressive environments, the goal set was solved by modifying these rubber trees with wood resin called komod.
- It is advised to use the products purchased on the basis of BNR in aggressive environments.

References

- Shikhaliev K. 2018, Technology of manufacturing a nuclear magnetic resonance probe NMR. International scientific journal United –Journal Tallinn, N11, pp, 36-38. 2/1. Shykhaliyev K. 2018, Modification of bitumen with plastic and rubber waste. World science Warsaw Poland -№1 (29) 2 pp.28-30
- Shixaliyev K.S (2021) Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil Refinery Plant Indian Journal of computer Graphics and Multimedia(LJCGM) Volume-1, Volume-1 Issue-2, August 2021ISSUL-2August 2021pp. 1-5

3. Alizade Aydan (2022). SKN-40 RUBBER WITH THE PARTICIPATION OF SIMPLE AND COMPLEX ETERNALS PURCHASE OF CHEMICALLY RESISTANT RUBBERS International Journal of Engineering Technology Research & Management/vol 06-issue.01. pp54-63
4. Amirov Fariz. 5.Shixaliyev Kerem. (2020). Properties of Linear Low-Density Polyethylene. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE). Volume-9 Issue-9, pp348-352
5. Azhar U. Khan, Masudulla Khan, Azmat Ali Khan, Aiman Parveen, Sajid Ansari, and Mahboob Alam (2022), Effect of Phyto-Assisted Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles (MgO-NPs) on Bacteria and the Root-Knot Nematode, Volume Article ID 3973841, 11 pages
6. Clara Mariana Gonçalves Lima, Talha Bin Emran, Fahad A (2022),. Alhumaydhi, Harsha Ashtekar, Sandeep D. S, and Carlos Adam Conte-Junior Development of Microneedle Patch Loaded with Bacopa monnieri Solid Lipid Nanoparticles for the Effective Management of Parkinson's Disease. Volume 2022 Article ID 9150205, 17 pages
7. Shikhaliyev K.S (2021) Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil Refinery Plant Indian Journal of Computer Graphics and Multimedia (LJCGM) Volume- 1, Volume-1 Issue-2, August 2021ISSUL-2August 2021pp. 1-5
8. Shikhaliyev K.S. (2022) Investigation of the Properties of Compositions Based on Modified Polymer Mixtures. International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), Volume-11 Issue-3, February Pp.119-129
9. Al-Mosawi, A.I., Hashim, A.A. and Al-Maamori, M.H. (2019) Production of High Performance Mountings by Using Rubber-Polymer Waste. Open Access Library Journal,6, 16.<https://doi.org/10.4236/oalib.1105368>
10. Naidu, A. Lakshmu, and A. K. Duppala. "A study on different chemical treatments for natural fiber reinforced composites." Internat. J. Mechan. Product. Eng. Res. Develop 8.5 (2018): 143-152.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ БУТАДИЕН НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ДЕРЕВЬЯМИ КАМНЕМ

Эмирли Фариз Али¹ [0000-0002-9095-2982], Шихалиев Керем Сефи¹ [0000-0001-5887-5721], Ализаде Тарлан Джейхун¹ [0009-0002-8599-3859], Магеррамов Теймур Хидаят¹ [0009-0004-8175-9306]

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ Fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

РЕЗЮМЕ

Путем приготовления бинарных смесей бутадиен-нитрильного каучука с древесной смолой в различных массовых соотношениях изучен объемный расход этих систем при температурах 100, 120, 150, 165 °C и под действием нагрузок 160-190 кг. исследования показали, что при 108 °C, когда полимер имеет 5 массовых частей, он действует как модификатор. в результате модификации технологические свойства БНК, главным образом химическая стабильность, повышаются в разы по сравнению со стандартными резинами.

Составлена рецептура на основе бутадиен-нитрильного каучука, полученная резиновая смесь вулканизирована и определены основные свойства вулканизата. В результате исследований установлено, что коэффициент износа полученной резины увеличился на 19,6 %, а относительное удлинение увеличилось на 44,4 %.

Ключевые слова: древесная смола, модификация, физико-механические свойства, агрессивная среда, стойкость к озону.

BUTADIEN NİTRİL KAUÇUKUNUN AĞAC SAQQIZI İLƏ MODİFİKASIYASININ TƏDQİQİ

Əmirli Fariz Əli^{1 [0000-0002-9095-2982]}, Şixəliyev Kərəm Səfi^{1 [0000-0001-5887-5721]}, Əlizadə Tərlan Ceyhun^{1 [0009-0002-8599-3859]}, Məhərrəmov Teymur Hidayyət^{1 [0009-0004-8175-9306]}

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

XÜLASƏ

Butadien-nitril kauçukunun ağac qatranı ilə müxtəlif kütlə nisbətində binar qarışıqları hazırlanaraq, bu sistemlərin 100, 120, 150, 165 °C temperaturlarda və 160-190 kq yüklerin təsiri altında həcm sərfi öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərdi ki, 108 °C temperaturda polimer 5 kütlə hissəyə malik olduqda, o, dəyişdirici kimi çıxış edir. modifikasiya nəticəsində BNK-nin texnoloji xassələri, əsasən kimyəvi dayanıqlığı standart pezinlərlə müqayisədə bir dəfə artır. Butadien-nitril kauçuku əsasında reseptura tərtib edilmiş və alınmış rezin qarışığı vulkanizasiya edilmiş və vulkanizatın əsas xassələri müəyyən edilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, alınan rezinlərin aşınma əmsalı 19,6%, nisbi uzadılması isə 44,4% artmışdır.

Ağar sözlər: Ağac qatranı, modifikasiya, fiziki-mexaniki xüsusiyyət, aqressiv mühit, ozona davamlılıq.

PRODUCTION OF SYNTHETIC FATTY ALCOHOLS BY HYDROGENATION OF FATTY ACIDS

Agayev Yashar¹, Ayratova Tamara²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² tamara.ayratova@gmail.com

ABSTRACT

In the article, one of the main objectives is to improve the process of hydrogenation of fatty acids in order to obtain higher fatty alcohols, which can subsequently be used as plasticizers for skin substitutes, using them instead of expensive imported products. The article presents graphs of the dependence of the product yield on various reaction parameters and determines the optimal conditions for the hydrogenation process in order to obtain higher fatty alcohols.

Keywords: higher fatty alcohols (HFAs), process, method, reaction, hydrogenation, parameters, temperature, catalyst, raw materials, degree of conversion, finished product.

Introduction

Higher fatty alcohols (HFAs) are natural and synthetic aliphatic alcohols containing at least 6 carbon atoms per molecule.

In their pure form, VLCs are not found in nature, but are found in a bound state - in the form of esters and organic acids. VLS esters are contained in many waste products of some animals, insects, microorganisms, plants and trees (fat, wax, essential oils). Natural HSLs are predominantly monoatomic, primary, saturated or unsaturated, with an even number of carbon atoms.

Higher fatty alcohols of composition C6–C11 are colorless, flammable liquids with a fruity-floral odor; composition C12 and higher are solids.

Soluble in diethyl ether and ethanol, insoluble in water.

Traditionally, two groups of natural raw materials were used for the production of fatty alcohols:

1) fats and oils of vegetable or animal origin containing fatty acids in the form of triglycerides, which can be hydrogenated after appropriate pre-treatment to produce fatty alcohols;

2) wax esters from whale oil, from which fatty alcohols are obtained by simple hydrolysis or reduction with sodium.

Higher alcohols are now produced commercially from olefins in a multi-step process that involves an oxo-(hydrocarbonylation) reaction and subsequent hydrogenation and separation steps. The HRC market is currently highly dependent on oil prices. The expansion of the plasticizer market would likely accelerate if superior performance and low cost products were demonstrated.

Theoretical basics of the process

Based on the importance of VLS in various industries, it will be advisable to review and compare methods and raw materials for their synthesis.

The most common high-quality liquid resins in production, the physical properties of which are listed in Table 1, depending on the production method, are divided into natural and synthetic. Synthetic alcohols are produced by the synthesis of petrochemical products from paraffins and olefins.

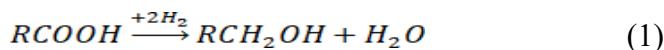
Table 1.1. Physical properties of basic fatty alcohols

Name of alcohols	Chemical formula	t melting, °C	$\rho, \text{g/cm}^3$	state
Lauryl alcohol	$C_{12}H_{25}OH$	24-27	0,8201	liquid
Cetyl alcohol	$C_{16}H_{33}OH$	59-60	0,8120	liquid
Oleyl alcohol	$C_{18}H_{35}OH$	14–19	0,8450	liquid
Stearyl alcohol	$C_{18}H_{37}OH$	59,80	0,8120	liquid
Myricyl alcohol	$C_{20}H_{43}OH$	85-85,5	0,7770	liquid

The most common method for producing synthetic fatty alcohols is the hydrogenation of fatty acids and their esters, aldehydes, oils and fats. For the production of alcohols, the hydrocarbon fraction with a boiling point can also serve as a raw material of 275-320°C.

Hydrogenation is a targeted change in the composition of fats and oils in the fatty acid ratio, as a result of the reaction of hydrogen addition to the double bonds of unsaturated fatty acids. For example, hydrogenation of linoleic and linolenic fatty acids to oleic acid glycerides increases the ability of fats to resist oxidation by atmospheric oxygen several times (from 10 to 15) [1-2]

During the catalytic hydrogenation of fatty acids, a reaction occurs that can be expressed by the following equation:



All schemes proposed for hydrogenation processes are based on a stepwise process. The primary hydrogenation reaction of higher acids is the addition of hydrogen to the acid, where an intermediate product is formed, i.e. a dihydric alcohol with two hydroxyl groups on one carbon atom. The resulting alcohol is unstable and decomposes into aldehyde and water. Subsequent hydrogenation of this aldehyde leads to the release of the target product - alcohol. When enough alcohol accumulates in the reaction mixture, it begins to react with the parent acid to form an ester, which is subsequently converted to alcohol in the hemiacetal stage. This process has a number of disadvantages, one of which is the occurrence of several side and secondary reactions during the process, which, in turn, reduces the yield of the target product and leads to contamination of the synthesized alcohols.

In addition to vegetable oils, such as cottonseed, sunflower, soybean, rapeseed and some others, animal fats, as well as free fatty acids obtained from soap stocks, are subject to hydrogenation [3].

The method of hydrogenating fat in the presence of a catalyst also has its application and is widely used in the industry.

Experimental part

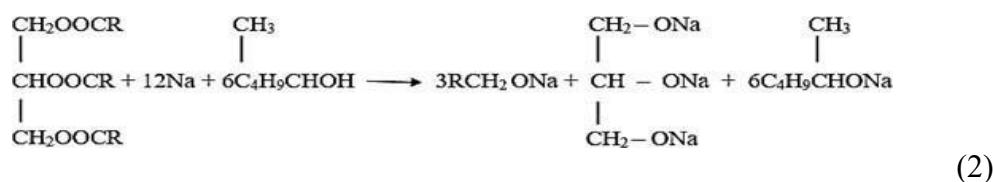
To study the dynamics of the main indicators of the quality of the resulting alcohol during hydrogenation using a powder catalyst, a laboratory installation was used. In an autoclave (the internal diameter of which is 80 mm and a height of 160 mm) equipped with a stirrer, about 500 g of raw materials were loaded, and hydrogen was supplied while stirring with the stirrer very low flow (0.5 l/min). The reactor is equipped with an electric heater, which heats up to 150-200°C. The rheometer served to determine the hydrogen supply rate. When the temperature in the reactor reached the required value, a sample of the catalyst, weighed on a balance, was introduced into the reactor, and hydrogen was supplied at the accepted rate. When the mixture in the reactor was heated to the specified temperature, the heating was turned off and from that moment a sample of the resulting substance was taken every 10-15 minutes. At the same time, the hydrogen supply and the stirrer were not turned off.

During the experiment, a constant temperature in the reactor and air flow were maintained, and the volume of water collecting in the Dean and Stark trap was noted. The yield of the target product was 78-88% [5].

Table 2. Shows the consumption of raw materials per 1 ton of alcohols.

Consumable raw materials	Quantity
Fatty acids C ₁₀ – C ₂₀ , t	1,1
Hydrogen, nm ³	285-310
Catalyst, kg	4-6
Electricity, kW*h	300-350
Steam, t	0,5-0,6
Water, m ³	40-50

Among the methods for obtaining higher fatty alcohols, one more should be highlighted - reduction with metallic sodium.

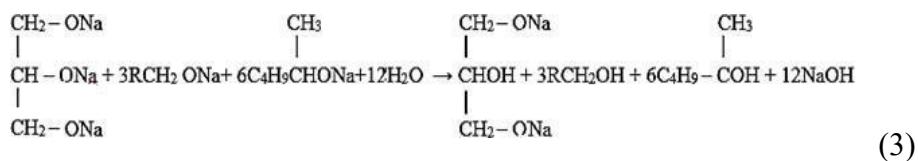


This method has found wide use in Western Europe for the production of unsaturated alcohols, and reduction with sodium is also used in America [6].

Typically, fatty acid esters are used for this process. The triglyceride (or one of the fatty acid esters) is treated with sodium metal in the presence of a secondary alcohol.

This reaction is carried out at a temperature of about 40°C, there is a slight excess of sodium. The alcoholic alcohols that are formed during the reaction are subjected to hydrolysis to form an alkaline solution of sodium and alcohols.

Carrying out this process ensures an alcohol yield of about 80-95%.



The advantages of the method are ease of maintenance, as well as the use of atmospheric pressure. Along with a number of advantages, there are also disadvantages: limited resources and high cost of sodium metal.

When the process conditions and the composition of the raw materials themselves changed, the fractional composition of fatty acids varied over a fairly wide range. In turn, this will make it possible to purposefully change the resources for obtaining higher fatty alcohols ($\text{C}_7\text{-C}_9$, $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) used for the production of the most popular industrial materials, such as plasticizers, surfactants, etc. [4].

The hydrogenation process is influenced by various factors, such as temperature, pressure, as well as the catalyst, its nature and condition.

Numerous studies have shown that the direct hydrogenation of acids into alcohols can be successfully carried out on zinc-chromium or copper-chromium catalysts. It should be taken into account that here, depending on the catalyst used, the technological parameters of the process, the quality of the resulting product, the yield of alcohols, and therefore the economic parameters of the process change. Table 3 presents the main indicators of the process of hydrogenation of synthetic fatty acids (SFA) on a stationary catalyst [5].

Table 3. Main indicators of the process of hydrogenation of synthetic fatty acids on a stationary catalyst

Indicators	Copper-chromium catalyst	Zinc-chromium catalyst
Raw materials – synthetic fatty acids	$\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$	$\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$
Process pressure, at	284	286
Volumetric velocity of raw materials, $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	0,13	0,5
Amount of circulating hydrogen, nm^3t of raw materials	16000	80000
Hydrogenate composition, % weight	93	93
Higher alcohols	81,2	73,2
water	8,3	8,6
Free acids	0,62	0,55
Esters	1,48	3,61
Free hydrocarbons	6,2	11,0
Carbonyl compounds	0,78	1,43

According to the table, we can conclude that in both cases of using catalysts, a high yield of alcohols can be observed in one pass.

Analysis of results

Let us study the influence of the copper-chromium catalyst on the process in conjunction with other factors. Curves in Fig. 1 shows the effect of temperature and supply of liquid feedstock

at constant hydrogen flow and pressure, where the catalyst concentration was 2 wt.%.

As can be seen from the curves of the dependence of the conversion on the temperature and feed rate of raw materials, each volume speed corresponds to its own special maximum yield of the product, that is, alcohol, and it is achieved with increasing temperature and feed volume. However, it can also be said that the higher the temperature, the lower the alcohol yield.

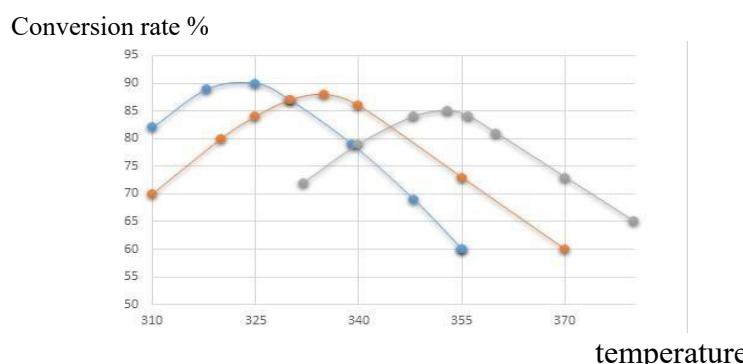


Fig. 1. Dependence of the hydrogenation process on temperature and volumetric velocity

In Fig. Figure 2 shows the dependence of the hydrogenation process on pressure. If we compare the graphs, we can see that increasing the pressure to some extent increases the selectivity of the process.

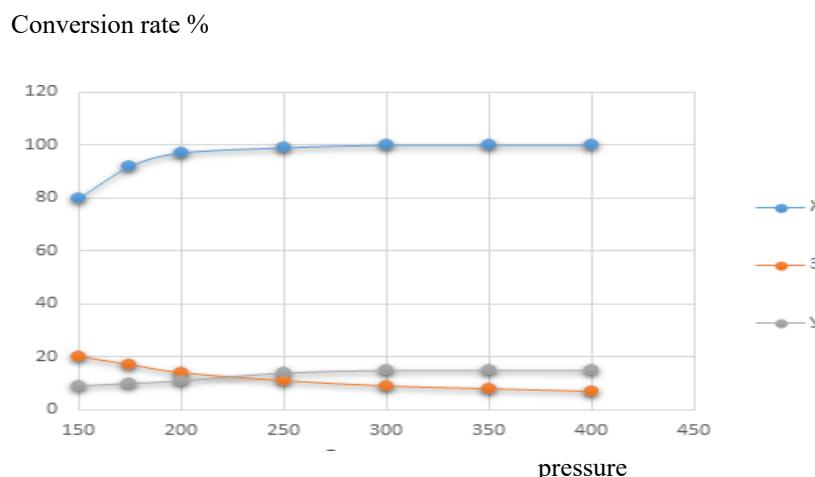


Fig. 2. Dependence of the hydrogenation process on pressure

But basically, the yield of the final product up to a value of about 88% depends on the given temperature and volumetric velocity of the raw material. For an even greater conversion rate of 1-2%, with an alcohol yield of more than 90%, a significant increase in pressure is required, and this is almost technologically unjustified.

Figure 3 shows graphs of the influence of the gas: liquid ratio at a process temperature of 3400C, a pressure of 250 atm and a volumetric velocity of 0.5 kg/(l*h).

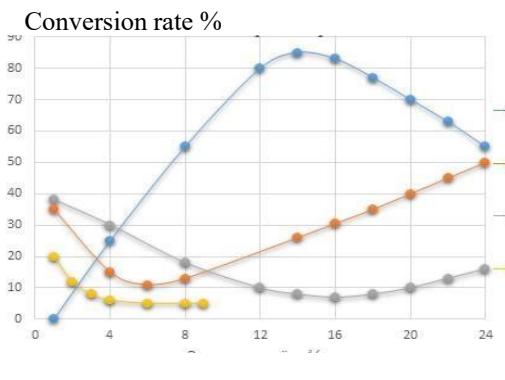
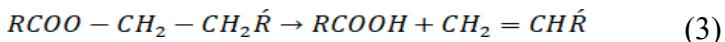


Fig. 3. Dependence of the hydrogenation process on the ratio of hydrogen - raw materials

As can be seen, with an increase in this ratio, the yield of the final product reaches a maximum. With small hydrogen supplies, acid is formed due to the thermal decomposition of the ether:



This judgment can be proven by the fact that when the gas supply is small, the amount of hydrocarbons increases sharply, and as the gas supply increases, the yield of hydrocarbons and acid decreases in parallel. At the moment when the acid completely disappears from the reaction products, the yield of hydrocarbons decreases to a minimum, and then increases again. Here it must be taken into account that with a gas:liquid ratio, the linear velocity of the gas in the reactor increases, as a result, the flow turbulizes and the hydrogen pressure increases to some extent.

In Fig. 4 shows the dependence of the degree of conversion on the catalyst concentration at a process temperature of 335°C, a pressure of 250 atm, and a volumetric feed rate of 1 kg/(l*h) and a gas supply of 1m3/(kg*h). When changing the values of the last three process parameters, the appearance of the curves practically does not change. From the graph data it is clear that each temperature and volumetric concentration corresponds to its own optimal catalyst concentration [4].

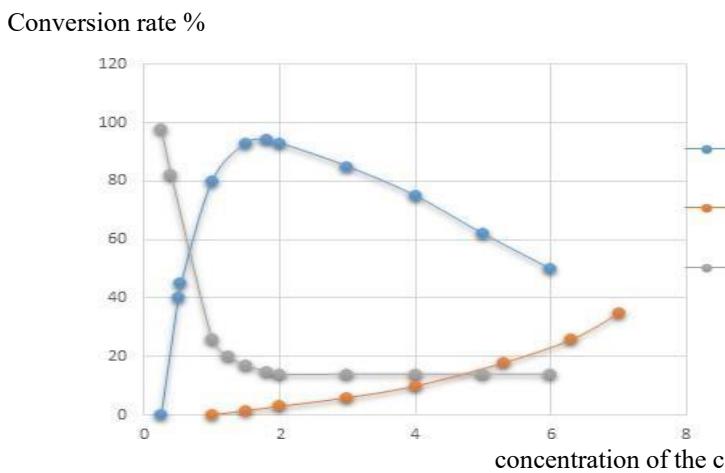


Fig. 4. Dependence of the hydrogenation process on the catalyst concentration

To summarize, the optimal parameters for the hydrogenation process of fatty acid esters have been established, which can be presented in the following table:

Table 1.4. Optimal mode for carrying out the process of hydrogenation of fatty acid esters in order to obtain VLS

№	Parameters	Value
1	Temperature, 0C	318-340
2	Hydrogen pressure, at	325
3	Volumetric velocity of liquid raw materials, kg/(l*h)	1
4	Hydrogen: raw material ratio, m3/kg	2-5
5	Catalyst concentration, wt.%	1,5

With the specified parameters, the product yield will be about 88%, when converted to processed raw materials, where the composition of the final product will be:

Table 1.5. Composition of the mixture formed during the hydrogenation reaction of fatty acid esters

№	Product formed	Per 100 mol ester	Per 33.3 mol triglyceride
1	Higher fatty alcohols	91-95	91-95
2	Paraffin hydrocarbons	3-7	3-7
3	Fatty acids, no more	0,12	0,12
4	Isopropyl alcohol	-	30-31
5	Water	3-6	65-70
	Unconverted esters	1-2	0,6 -0,9

Conclusion.

Based on the results of the article, we can say that the production of fatty alcohols from secondary petroleum products undoubtedly has economic efficiency and scientific significance, which means the process of hydrogenation of fatty acids in the presence of a catalyst and their derivatives will in the near future retain its priority in the production of C₆ higher fatty alcohols – C₁₀.

1. Raw materials for organic additives to PVC, namely higher fatty alcohols, are synthesized by hydrogenation of higher acids obtained from local raw materials, namely secondary petroleum products in the presence of a catalyst. The optimal process parameters were studied and identified, where the yield of the final product was 78-88% relative to the weight of the raw material.

2. In the process of determining the optimal parameters for the synthesis of synthetic fatty alcohols by hydrogenation, the effectiveness of the powdered catalyst used in this process was determined. As a result, an analysis was made of the yield and fractional composition, as well as the physicochemical parameters of fatty alcohols.

References

- Нарзуллаева А.М., Хужакулов К.Р., Фазилов С.Ф., Мавланов Б.А. – Изучение параметров процесса гидрогенизации жиров с целью получения высших жирных

- спиртов. ФарПИ ИТЖ, НТЖ ФерПИ, 2020, Т.24, №6. С.-172.
<https://uzjournals.edu.uz/ferpi/>
2. Narzullaeva A.M., Khodzhakulov K.R., Fozilov S.F., Mavlanov B.A. Effective methods for producing higher fat alcohols from low-molecular polyethylene and their importance in the chemical industry. Научно – технический журнал. Развитие науки и технологий. №6. Бухара. 2020.С.16. fantt_jurnal@umail.uz
 3. Narzullaeva A.M., Khujakulov K.R., Tursunova D.H., Teshaeva M.Sh. Study of the Influence of the type of the catalyst on the technological process of hydration of higher fatty acids into alcohols, optimal parameters of the process, the industry of use of higher alcohols. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 7, Issue 11, November 2020. <http://www.ijarset.com/upload/2020/november/84-aktam-dec-45.PDF>
 4. Нарзуллаева А.М., Хужакулов К.Р., Фозилов С.Ф., Мавланов Б.А., Анализ состава различных нефтей и возможности использования твёрдого парафина в получении синтетических жирных карбоновых кислот, Universum: технические науки: научный журнал. – № 3(72). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2020. – С. 52. <https://7universum.com/ru/tech/archive/category/372>
 5. Нарзуллаева А.М., Хўжақулов К.Р., Вохидов Э.А., Фозилов С.Ф./Физико- механические аспекты подготовительных к жированию операций. Scientific achievements of modern society. Abstracts of VI International Scientific and Practical Conference Liverpool, United Kingdom 5-7 February 2020. с.1298-1305, http://tkti.uz/uploads/f42d90e28f_1591596483.pdf

ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ПУТЕМ ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Агаев Яшар¹, Айралова Тамара²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
² tamara.ayralova@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье одной из основных задач является совершенствование процесса гидрирования жирных кислот с целью получения высших жирных спиртов, которые в дальнейшем можно использовать в качестве присадок и пластификаторов заменителей кожи, используя их вместо дорогостоящих импортных продуктов. В статье представлены графики зависимости выхода продуктов от различных параметров реакции и определены оптимальные условия проведения процесса гидрирования с целью получения высших жирных спиртов.

Ключевые слова: высшие жирные спирты (ВЖС), процесс, метод, реакция, гидрирование, параметры, температура, катализатор, сырье, степень конверсии, готовый продукт.

YAĞ TURŞULARININ HİDROGENASYON YOLU İLƏ SİNTETİK YAĞLI SPORQOLLARIN İSTEHSALI

Ağayev Yaşar¹, Ayrəlova Tamara²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² tamara.ayralova@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə əsas məqsədlərdən biri daha yüksək yağılı spirtlər əldə etmək üçün yağ turşularının hidrogenləşməsi prosesini təkmilləşdirməkdən ibarətdir ki, bu da sonradan aşqar kimi dəri əvəzediciləri üçün plastikləşdirici kimi istifadə oluna bilər, onlardan bahalı idxal məhsulları əvəzinə istifadə oluna bilər. Məqalədə məqsədli məhsulun çıxımının müxtəlif reaksiya parametrlərindən asılılığının qrafikləri verilmiş və yüksək yağılı spirtlərin alınması üçün hidrogenləşmə prosesinin optimal şərtləri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: yüksək yağılı spirtlər (HFA), proses, üsul, reaksiya, hidrogenləşmə, parametrlər, temperatur, katalizator, xammal, çevrilmə dərəcəsi, hazır məhsul.

C₆-C₉ N-ALKANLAR FRAKSİYASININ MAYE FAZALI OKSİDLƏŞMƏSİ İLE C₆-C₉ YAĞLI SPIRTLƏRİN YENİ TEKNOLOGİYANIN İŞLƏNİLMƏSİ

Ağayev Yaşar¹, Ayrəlova Tamara²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

² tamara.ayralova@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının hidrogen peroksidin 30%-lik sulu məhlulu ilə kapsullaşdırılmış titan silikalitdə maye faza oksidləşməsi yolu ilə C₆-C₉ yağı spirtlərinin istehsalı üçün yeni texnologiyanın işlənib hazırlanmasının nəticələri təqdim olunur. Bu sintez aşağı enerji xərcləri ilə yüksək keyfiyyətli məhsul əldə etməyə imkan verir. İş zamanı aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir: C₆-C₉ n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi prosesinin optimal şəraiti tapılmış və əsas texnoloji sxem müəyyən edilmişdir. C₆-C₉ fraksiyasının ikincil spirtlərinin istehsalı üçün hazırlanmışdır.

Açar sözlər: C₆-C₉ yağılı spirtlər, C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının oksidləşməsi, C₆-C₉ n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi, hidrogen peroksidin 30% sulu məhlulu, kapsullaşdırılmış titan silikalit DP-2, fasılısız laboratoriya quraşdırılması, təsiri temperatur, spirt məhsuldalarlığı.

Giriş

C₆-C₉ yağılı spirtləri vinil polimerlər üçün plastifikatorlar və yaqlar və yanacaqlar üçün əlavələr istehsalında istifadə olunur; həllədicilər kimi polimer və boy-a-lak sənayesində; mədən sənayesində flotasiya reagentləri, həllədicilər və köpük əleyhinə maddələr kimi; sulu məhlullardan metal duzlarının seçmə çıxarılması üçün metallurgiya sənayesində; neftdən köpüyüducu kimi yanacaq və sürtkü materiallarının istehsalında; kənd təsərrüfatında herbisidlər və funqisidlərə əlavələr kimi; toxuculuq və dəri sənayesində elastiklik vermək üçün, köpükdən təmizləyicilər kimi və s. C₆-C₉ spirtlərinin qarışığına əsaslanan plastifikatorlar 2-etylheksil spirti əsasında plastikləşdiricilərlə eyni keyfiyyətdə polivinilxlorid plastik birləşməni təmin edir.

Eksperimental hissə

Heterogen katalizator DP-2 üzərində C₆-C₉ n-alkanlar fraksiyasının hidrogen peroksidin 30%-li sulu məhlulu ilə maye fazalı oksidləşməsi prosesinin əsas fiziki-kimyəvi və kinetik qanunları tədqiq edilmişdir. DP-2-də hidrogen peroksidin sulu məhlulu ilə n-alkanların maye fazalı oksidləşməsi zamanı müvafiq olaraq hidroksil və ya karbonil qrupunun vəziyyətində izomerik olan ikinci dərəcəli spirtlərin və ketonların qarışığı əmələ gəlir. Hidrogen peroksidin parçalanmasının əlavə məhsulları oksigen və sudur.

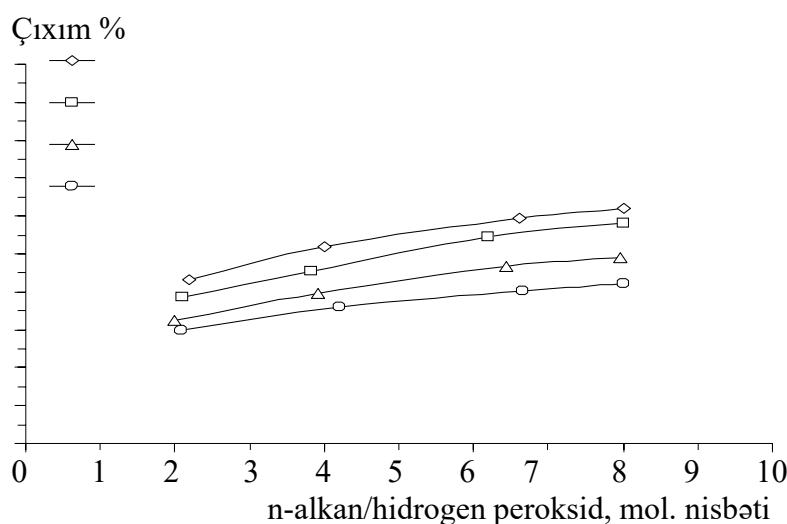
Hər bir n-alkan üçün əsas proses parametrlərinin (temperatur, n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbəti) prosesin əsas göstəricilərinə təsiri ilə bağlı sistemli tədqiqatlar aparılmışdır.

(hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi, spirtlərin və ketonların məhsuldarlığı, reaksiya kütləsində spirt/ketonun kütlə nisbəti).

Prosesin əsas göstəricilərinin hesablanması əmələ gələn izomer spirtlərin və ya ketonların ümumi miqdarına əsasən aparılmışdır. Hər bir fərdi n-alkan üçün reaksiya kütləsindəki spirt/keton kütlə nisbəti əmələ gələn izomerik ikincili spirtlərin ümumi kütləsinin əmələ gələn izomerik ketonların ümumi kütləsinə nisbəti kimi müəyyən edilmişdir. Təcrübələr davamlı laboratoriya qurğusunda stasionar katalizator yatağı olan axın vasitəsilə ineqrasiya olunmuş reaktorda aparılmışdır.

İlkin reagentlərin ilkin molar nisbətinin prosesin əsas parametrlərinə təsirinin tədqiqi 60°C temperaturda, "ilkin molar nisbət" parametrini 1:1-dən 4:1-ə qədər dəyişməklə aparılmışdır. Temperaturun prosesin əsas parametrlərinə təsirinin öyrənilməsi (hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi, hədəf məhsulların məhsuldarlığı, reaksiya kütləsində spirt/ketonun kütlə nisbəti) n molyar nisbətdə aparılmışdır. -4:1 alkan/hidrogen peroksid, "temperatur" parametrini 30 ilə $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında dəyişən. Temperaturun və reagentlərin ilkin molyar nisbətinin prosesin əsas parametrlərinə təsirini öyrənən təcrübələrdə katalizatorun yükü 9,54 q(cat) min/ml olmuşdur.

Şək. 1-də spirtlərin və ketonların çıxımının ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molar nisbətindən asılılığını göstərir.



Şək 1. Spirtlərin və ketonların çıxımının 60°C temperaturda ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbətindən və katalizatorun yükündən asılılığı.

Spirtlərin və ketonların ən yüksək məhsulu n-heksanın (48,2-64,0%) oksidləşməsi zamanı, ən aşağısı n-oktan (29,0-48,2%) və n-nonanın (28,6-44,9%) oksidləşməsi zamanı müşahidə olunur. Spirtlərin və ketonların ümumi məhsuldarlığı çevrilmə dərəcəsinin artması səbəbindənartır və hədəf məhsulların - n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbətinin artması ilə spirtlər və ketonların formalaşmasının seçiciliyi artır.

Hidrogen peroksidin çevrilmə dərəcəsi oksidləşə bilən C₆-C₉ n-alkanların bütün seriyası üçün artan reaksiya temperaturu ilə kəskin şəkildə artır. Oksidləşən n-alkandan asılı olaraq,

temperaturun 30-dan 60 °C-ə qədər artması ilə çevrilmə dərəcəsinin artması n-nonan üçün 47,5%-dən n-heksan üçün 57,7%-ə qədər dəyişir. Dönüşüm dərəcəsinin artması spirtlərin və ketonların məhsuldarlığının artmasına səbəb olur, lakin qeyd etmək lazımdır ki, eyni zamanda n-alkanların müvafiq spirtlərə və ketonlara oksidləşməsinin seçiciliyində azalma var, çünki hidrogen peroksidin parçalanmasının yan reaksiyasının sürəti n-alkanların oksidləşmə sürətindən daha sürətli artır.

C₆-C₉ n-alkanların hidrogen peroksidin 30%-lik sulu metanol məhlulu ilə polimer matrisinə kapsullaşdırılmış titan silikit DP-2 üzərində oksidləşməsinin əsas parametrlərinə reaksiya temperaturunun təsiri ilə bağlı eksperimental məlumatlar cədvəl 1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. C₆-C₉ n-alkanların oksidləşmə prosesinin əsas göstəricilərinə reaksiya temperaturunun təsiri

N-alkan	Temperatur, °C	Spirtlərin və ketonların cəmi çıxımı, %	Spirt / keton nisbəti , kütlə.
n-heksan (C ₆ H ₁₄)	30	14.7	2.1
	40	29.5	1.9
	50	51.6	1.6
	60	64.0	1.4
n-heptan (C ₇ H ₁₆)	30	10.6	6.4
	40	20.8	5.6
	50	39.6	4.5
	60	58.7	3.0
n-oktan (C ₈ H ₁₈)	30	6.3	8.7
	40	11.1	7.9
	50	25.8	6.9
	60	48.2	5.5
n-nonan (C ₉ H ₂₀)	30	5.3	9.7
	40	9.2	8.7
	50	22.8	7.2
	60	44.9	5.2

n-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbəti 4:1, katalizatorun yükü 9,54 q (cat) min/ml-dir.

Müəyyən edilmişdir ki, bu prosesdə ikinci dərəcəli spirlərin və ketonların alınması üçün optimal şərtlər aşağıdakılardır:

temperatur – 60°C, ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbəti – 4:1.

Prosesin temperaturu və ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molyar nisbəti də məhsulların izomerik tərkibinə təsir göstərir. N-alkan/hidrogen peroksidin ilkin molyar nisbətinin artması ilə n-heksan üçün 2 və 3 mövqelərdə və digər n-alkanlar üçün 2 və 3, 4 mövqelərdə hidroksil qrupları olan spirlərin tərkibi artır və tərkibi 2, 3, 4 mövqelərində karbonil qrupları olan ketonların reaksiya kütləsi azalır.

Spirtlər reaksiyaya girməmiş n-alkanlardan, sudan və metanoldan ayrıldıqdan sonra onların tərkibində müvafiq ketonların 20%-ə qədəri ola bilər. Buna görə də spirtlərin ayrılması və təmizlənməsi üçün texnoloji sxemin növbəti mərhələsi ketonların spirtlərə selektiv hidrogenləşdirilməsi mərhələsidir.

Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən, C₆-C₉ ketonlarının müvafiq ikinci dərəcəli spirtlərə hidrogenləşməsi prosesində onların aktivliyini və seçiciliyini öyrənmək üçün hidrogenləşmə prosesi üçün bir neçə katalizator seçdik. Nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Hidrogenləşmə prosesinin şərtləri və nəticələri

Katalizatorun Növü	Təvvəl, °C	Pərvənə ATM	Prosesin spirtə görə selektivliyi, %
Ni Re	72.0	3.5	99.9
Pd/Al ₂ O ₃	110.0	5.0	99.9
ПКА-2	101.0	4.0	7.3
G-33	72.0	3.5	3.7
iCrO ₃	72.0	3.5	4.0
KP-64	60.0	3.1	0.0

Spirtlərin və ketonların qarışığının hidrogenləşdirilməsinə dair təcrübələrin nəticələrinə əsasən, PVC üçün plastifikatorların istehsalı üçün yüksək təmizlikli C₆-C₉ ikincil spirtlərinin məqsədyönlü istehsalı üçün ketonların hidrogenləşdirilməsi üçün texnoloji qurğu təklif edirik.

Spirt və keton qarışığının hidrogenləşməsi üzrə təcrübələrin nəticələrindən əldə edilmiş məlumatlardan əsas texnoloji sxemin işlənib hazırlanmasında istifadə edilmişdir.

Nəticə

1. Fasiləsiz laboratoriya qurğusunda C₆-C₉ n-alkanların kapsullaşdırılmış titan silikalit DP-2 üzərində hidrogen peroksidin 30%-li sulu məhlulu ilə maye fazalı oksidləşməsi prosesinin əsas qanuna uyğunluqları, əsas göstəricilərin asılılıqları öyrənilmişdir.

2. Prosesin parametrləri (temperatur, ilkin n-alkan/hidrogen peroksidin molar nisbəti) üzrə (xammal ehtiyatının, hədəf məhsullara selektivlik, spirt/keton kütlə nisbəti) müəyyən edilmiş, C₆-C₉ yağ spirtlərinin sintezi üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir

References

- Лунин А. В. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е, Новый катализатор окисления углеводородов ДП-1 // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 3. С. 11-16.
- Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Способ иммобилизации катализатора окисления углеводородов силикалита титана в полимерной матрице // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 3. № 2. С. 235-242.
- Федосова М. Е., Федосов А. Е, Лунин А. В., Орехов С. В. Исследование влияния параметров процесса окисления н-алканов C6-C9 пероксидом водорода на катализаторе ДП-2 на изомерное распределение продуктов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 30-36.
- Орехов С. В. Федосова М. Е., Федосов А. Е, Лунин А. В., Исследование закономерностей процесса окисления н-алканов фракции C6-C9 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-2 // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 4. С. 31-39.

PREPARATION OF C₆-C₉ FATTY ALCOHOLS BY LIQUID PHASE OXIDATION OF C₆-C₉ N-ALKANES FRACTION

Agayev Yashar¹, Ayralova Tamara²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University

² tamara.ayralova@gmail.com

ABSTRACT

The article presents the results of the development of a new technology for the production of C₆-C₉ fatty alcohols by liquid phase oxidation of the C₆-C₉ n-alkanes fraction in titanium silica encapsulated with a 30% aqueous solution of hydrogen peroxide. This synthesis allows obtaining a high-quality product with low energy costs. During the work, the optimal conditions for the process of liquid phase oxidation of C₆-C₉ n-alkanes were found and the main technological scheme was determined. The C₆-C₉ alkane fraction was developed for the production of secondary alcohols.

Keywords: C₆-C₉ fatty alcohols, C₆-C₉ n-alkanes, liquid phase oxidation, 30% H₂O₂ solution, encapsulated titanium silicalite DP-2, effect of temperature, yield of alcohols

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ C₆-C₉ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ФРАКЦИИ N-АЛКАНОВ C₆-C₉

Агаев Яшар¹, Айралова Тамара²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² tamara.ayralova@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты разработки новой технологии получения жирных спиртов C₆-C₉ жидкофазным окислением фракции н-алканов C₆-C₉ в титаноксида кремния, капсулированном 30% водным раствором перекиси водорода. Данный синтез позволяет получить высококачественный продукт с низкими энергетическими затратами. В ходе работы были найдены оптимальные условия проведения процесса жидкофазного окисления н-алканов C₆-C₉ и определена основная технологическая схема. Алкановая фракция C₆-C₉ разработана для производства вторичных спиртов.

Ключевые слова: Жирные спирты C₆-C₉, н-алканы C₆-C₉, жидкофазное окисление, 30% раствор H₂O₂, капсулированный титансиликаллит ДП-2, влияние температуры, выход спиртов

AĞIR NEFT QALIQLARINDAN ALINAN PEK NÜMUNƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

Ə.S. Qurbanov¹, Ş.M. Cəfərova²

¹ Dosent, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ Magistrant, Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Kimya Texnologiya Fakültəsi, Neft-kimya Texnologiyası və Sənaye Ekologiyası Kafedrası, Bakı, Azərbaycan

ABSTRACT

Neftin emal dərinliyinin yüksəldilməsi məqsədi ilə ağır neft qalıqlarından səmərəli istifadə yollarından biri kimi, nisbətən kiçik temperatur rejimlərində, onlardan müxtəlif təyinatlı peklərin alınması proseslərinin öyrənilməsidir. Aparılmış tədqiqatlarda xammal kimi katalitik krekinqin ağır distillati və ağır piroliz qalığından istifadə edilərək pek alınmasının mümkünüyöyrənilmişdir. Məhsulun temperaturdan asılı olaraq fiziki xassələrinin dəyişməsi müəyyənləşdirilmişdir. (1,2) Xammaldan asılı olaraq pekin yumşalma temperaturu və α fraksiyasının çıxımın dəyişməsini müəyyənləşdirmək üçün QAZAXROM-5 cihazında təcrübələr aparılmışdır. Alınan neft peki nümunələrinin fiziki xassələri və kimyəvi tərkibinin dəyişməsi tədqiq edilmişdir.

Öldə edilmiş nəticələri müqayisə edərkən müəyyən edilmişdir ki, həm krekinqin ağır distillatından, həm də ağır piroliz qalığından alınan pek üçün α fraksiyasının çıxımı təxminən eynidir.

Bununla yanaşı, ağır piroliz qalığından alınan pek üçün yumşalma temperaturunun 90°C, katalitik krekinqin ağır distillatından alınan pek üçün isə bu göstəricinin 84-85°C olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Beləliklə, ağır piroliz qalığının ehtiyatı az olduğu üçün neft pekinin alınmasında xammal kimi katalitik krekinqin ağır distillatından istifadəsinin perspektivliyi əsaslandırılmışdır.

Açar sözlər: katalitik krekinqin ağır distillati, ağır piroliz qalığı, yumşalma temperaturu, α fraksiyası.

Ağır neft qalıqları neft emali sənayesinin çox tonajlı qalıq məhsulları hesab olunan mazut, qudro, katalitik krekinqin ağır distillati, selektiv təmizləmə prosesinin ekstaktı və s. ənənəvi olaraq soba yanacaqları kimi istifadə edilir. Neftin emal dərinliyinin artırılması dedikdə yalnız proseslərin texnoloji cəhətdən təkmilləşdirilməsi yox, həm də qalıq maddələrin təkrar emalı da nəzərdə tutulur. Son zamanlarda bu sahədə aparılan tədqiqatların əsas istiqaməti qalıq məhsulların intermiiki və katalitik emalına əsaslanır. Alüminium, karbid istehsalı və elektroliz proseslərində istifadə olunan elektrodların alınmasında əlaqələndiricilər, hopdurucu materiallar kimi istifadə edilən peklərin istehsalı mühüm əhəmiyyətə malikdir. Xammal kimi son zamanlara qədər istifadə edilən daş kömür qətranının istifadəsi ekoloji cəhətdən zərərlidir və baha başa gəldiyindən alternativ variant olaraq ağır neft qalıqlarından pek alınması diqqət mərkəzindədir.

Neft peki ilə neft koksunun təbii eyniliyi və oxşarlığı yeni, daha mükəmməl kristal quruluşlu, yüksək möhkəmlik, istillik və digər istismar xassələrinə malik pek istehsalına geniş şərait yaradır. Bu baxımdan Azərbaycan neft emali sənayesi tələb olunan miqdarda mazut, krekinq qalığı, ağır

piroliz qətranı və digər ağır neft qalıqları ehtiyatına malikdir.

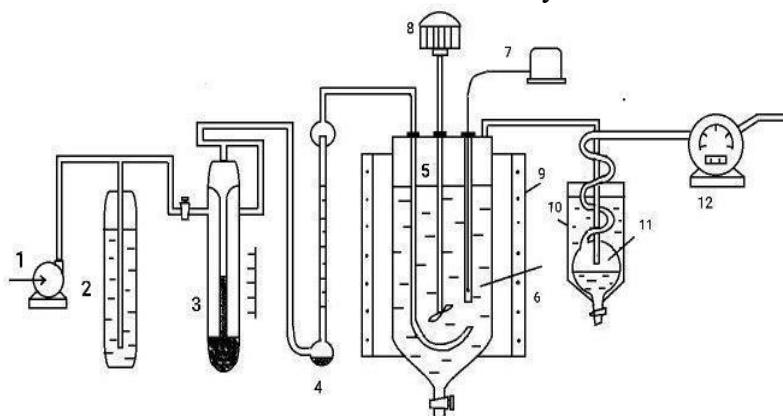
Elmi ədəbiyyatda pekin keyfiyyət göstəricilərinin formalaşmasında onu təşkil edən fraksiyaların (α, β, γ) roluna müxtəlif baxışlar mövcuddur. Buna rəğmən bütün tədqiqatçılar belə hesab edir ki, γ fraksiya pekin axıcılıq və plastikliyini, β fraksiya peklərin qızdırıldıqda bərkimə və yapışdırıcılıq xassələrini təmin edərkən, α fraksiya isə pekə doldurucu xassə verir. (3,4)

Aparduğumuz tədqiqatda katalitik krekinqin ağır qalığından neft pekinin alınmasının mümkünülüyü öyrənilmişdir. Neft peki alınması üçün ən əlverişli xammal kimi ağır piroliz qətranından istifadə olunmasına baxmayaraq, onun mənbəsinin kifayət qədər olmaması yeni xammal – katalitik krekinqin ağır qalığını pek alınmasında daha aktual edir. Tədqiqatlarımızda müqayisə məqsədilə həm pirolizin ağır qətranından, həm də katalitik krekinqin ağır qalığından alınmış neft peklərinin əsas xassələri öyrənilmişdir. Tədqiqat qurğusunun sxemi və iş prinsipi aşağıda təsvir olunmuşdur.

Reaktora (5) həcmimin 2/3 hissəsinə qədər xammal doldurulur və 80-90°C temperatura kimi qızdırıldıqdan sonra qarışdırıcı (8) işə salınır. Xammal 150-170°C temperatura qədər qızdırıldıqdan sonra sistemə hava və ya təsisiz qaz (təcrübənin məqsədində asılı olaraq) verilir. Havanın oksigeni şəraitində aparılan proses zamanı ekzotermik reaksiya gediyindən reaktorda temperatur ora verilən havanın sərfi ilə tənzimlənir. Sonradan reaktorda temperatur tədricən 350-375°C qədər qaldırılır.

Pekin alınması prosesi üç mərhələdə aparılır. Xammal ilkin olaraq 80-90°C, ikinci mərhələdə isə

170-175°C temperatura qədər qızdırıldıqdan sonra sistemə təsisiz azot qazı (yaxud hava) verilir və temperatur tədricən 300°C çatdırılır. Üçüncü mərhələdə proses havanın oksigeninin iştirakı ilə reaksiya kütləsinin fasılısız qarışdırılması şəraitində, 380-390°C temperaturda bir-iki saat müddətində aparılmışdır. Reaktordan çıxan buxar-qaz qarışığı soyuducuda (10) kondensləşdirildikdən sonra mayeləşməmiş qaz və prosesdə iştirak etməyən hava qaz saygacını (12) keçdikdən sonra atmosferə buraxılır. Prosesə verilən hava və ya azotun miqdarı reometr (3) vasitəsilə ölçülür. Analiz üçün pek nümunələri reaktorun alt hissəsindən götürülür. Təcrübə zamanı hər 30 dəqiqədən bir nümunə analiz üçün götürülür. Hər bir təcrübə üç dəfə təkrarlanır proses zamanı alınan qazlar xromotoqrafik üsul ilə QAZOXROM-5-də analiz olunmuşdur. Prosesdəki karbohidrogenlər xüsusi sobada oksid katalizatoru üzərində yandırılır və atmosferə atılır.



Şəkil 1. Pek alınması prosesinin tədqiqi aparılan laboratoriya qurğusunun sxemi

1 – kompressor, 2 – monostat, 3 – reometr, 4 – sərf ölçən, 5 – oksidləşmə reaktoru, 6 – hava paylayıcısı, 7- termometr, 8 – qarışdırıcı, 9 – elektrik qızdırıcısı, 10 – soyuducu, 11 – distillat tutumu, 12 – qaz saygacı.

Pek xammalları kimi istifadə olunmuş piroliz qətrəni və katalitik krekinqin ağır qalığının xassələri aşağıdakı cədvəllərdə göstərilmişdir.

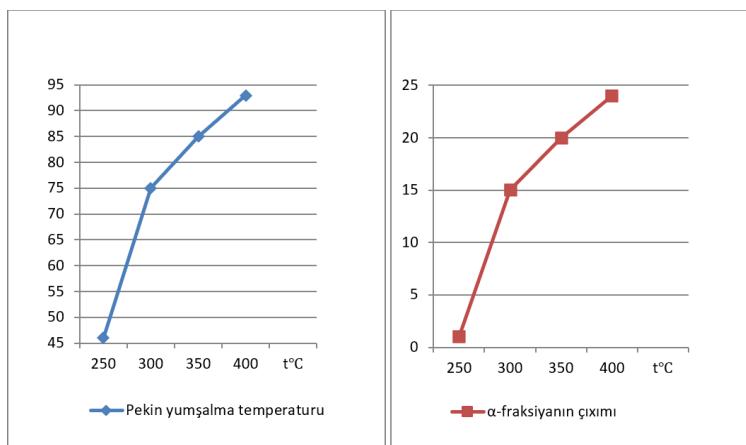
Cədvəl 1. Ağır piroliz qalığının fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Göstəricilər	Qiymətləri
Sixlıq, 20°C kq/m ³	1075
Molekul kütləsi	278
Koklaşma, kütlə %	17,0
Karbohidrogenlərin qrup tərkibi, kütlə %	72,6
Parafin-naftenlər, kütlə %	1,8
Aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	70,8
Yüngül aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	1,4
Orta aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	5,7
Ağır aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	63,7
Qətran	16,8
Asfaltenlər	10,6

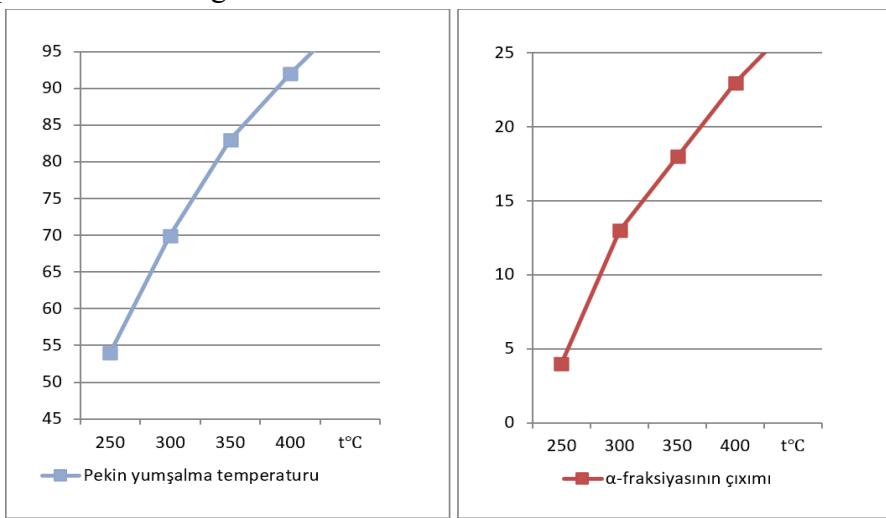
Cədvəl 2. Katalitik krekinq qalığının ağırdistillatı

Göstəricilər	Qiymətləri
Sixlıq, 20°C kq/m ³	995
Molekul kütləsi	226
Koklaşma, kütlə %	2,4
Karbohidrogenlərin qrup tərkibi, kütlə %	87,8
Parafin-naftenlər, kütlə %	24,4
Aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	63,4
Yüngül aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	4,3
Orta aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	10,6
Ağır aromatik karbohidrogenlər, kütlə %	48,5
Qətran	9,5
Asfaltenlər	2,7

Ağır piroliz qətrəni və katalitik krekinqin ağır qalığından alınmış pekin yumşalma temperaturu və α -fraksiyاسının çıxımının temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir və nəticələr aşağıdakı qrafiklər əsasında təhlil olunur.



Qrafik 1. Ağır piroliz qalığından alınan pekin yumşalma temperaturu və α -fraksiyasının çıxımının temperaturdan asılılığı



Qrafik 2. Katalitik krekinq ağır distillatından alınan pekin yumşalma temperaturu və α -fraksiyasının çıxımının temperaturdan asılılığı

Katalitik krekinq prosesinin ağır distillat fraksiyasından da pekin alınmasının nəticələrindən görünür ki, APQ-dan olduğu kimi KKAQ-dan da pekin alınması praktiki əhəmiyyətə malikdir və alınan pekin göstəriciləri $t_y=85-90^\circ\text{C}$ və α fraksiyasının çıxımı 20%-ə yaxın olur.

Beləliklə neft emalı və neft-kimya proseslərinin ağır qalıq məhsullarından pek alınmasının tədqiqi göstərmüşdür ki, sənayedə ona olan tələbatı tam təmin etmək üçün öyrənilmiş xammalların qarışığından istifadəni mümkün və zəruridir.

Bəhs edilən tədqiqatlarımızdə neft emalının digər ağır qalıqlarından həm ayrılıqda, həm də kompleks şəkildə neft pekinin alınması üçün xammal qismində istifadənin mümkünülüyü davam etdiriləcəkdir.

Nəticə.

Neft pekinin alınmasında katalitik krekinqin ağır distillatından istifadənin mümkünülüyü və perspektivliyi əsaslandırılmışdır.

Prosesin optimal şəraitində ağır piroliz qətranından alınmış neft pekinin yumşalma

temperaturu 90°C, katalitik krekingin ağır distillatından alınmış pekin yumşalma temperaturunun 84-85°C olduğu, α -fraksiyanın çıkışının isə eyni, yəni 20%-ə bərabər olduğu məlum olmuşdur.

Ədəbiyyat

1. Долматов Л. В., Получение нефтяных пеков как способ углубления переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 1989, №7, с. 9-10
2. Зохрабов Э. Р., Агамалыйева Ф. А., Аджамов К. Ю. Влияние основных режимных показателей на процесс получения нефтяного пека. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2002, №2, с. 57-60
3. Зохрабов Э. Р., Салимова Н. А., Аджамов К. Ю. Термоокислительное уплотнение тяжёлой смолы пиролиза с целью получения нефтяного пека. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, №1, с. 12-14
4. Богийев А. В., Матисиев М. А., Получение пека из комбинированного сырья.// Химия и технология топлив и масел, 1997, №5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦЫ ПЕК ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

А.Ш. Гурбанов¹, Ш.М. Джадарова²

¹доцент, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹магистрант, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Химико-Технологический факультет, кафедра Нефтехимической Технологии и Промышленной Экологии, Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

С целью повышения глубины переработки нефти, как одного из способов эффективного использования тяжелых нефтяных остатков в относительно низких температурных режимах, проводится изучение процессов получения из них пеков различного назначения. В проведенных исследованиях изучена возможность получения пека с использованием в качестве сырья тяжелых дистиллятов каталитического крекинга и тяжелого остатка пиролиза. Определено изменение физических свойств продукта в зависимости от температуры. Были проведены эксперименты на установке ГАЗАККРОМ-5 по определению изменения температуры размягчения и выхода α -фракции в зависимости от сырья. Изучены физические свойства и изменение химического состава полученных образцов нефти. При сравнении полученных результатов установлено, что выход α - фракции по пеку, полученному как из тяжелого дистиллята крекинга, так и из тяжелого остатка пиролиза, примерно одинаков. Кроме того, установлено, что температура размягчения пека, полученного из тяжелого остатка пиролиза, составляет 90°C, а для пека, полученного из тяжелого дистиллята каталитического крекинга, этот показатель составляет 84-85°C.

Таким образом, поскольку запас тяжелого пиролизного остатка невелик, обоснована перспективность использования тяжелого дистиллята каталитического крекинга в качестве сырья при производстве жмыха.

Ключевые слова: тяжелый дистиллят каталитического крекинга, тяжелый пиролизный остаток, температура размягчения, α -фракция.

RESEARCH OF PITCH SAMPLES FROM HEAVY OIL RESIDUE

A.Sh. Gurbanov¹, Sh.M. Jafarova²

¹ Associate Professor, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

¹master's student, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Faculty of Chemical Technology, Department of Petrochemical Technology and Industrial Ecology, Baku

ABSTRACT

In order to increase the depth of oil refining, as one of the ways to effectively use heavy oil residues in relatively low temperature conditions, the processes of producing pitches for various purposes from them are being studied. The conducted studies examined the possibility of producing pitch using heavy distillates of catalytic cracking and heavy pyrolysis residue as raw materials. The change in the physical properties of the product depending on temperature was determined. Experiments were carried out on the GAZAKKROM-5 installation to determine changes in the softening temperature and the yield of the α -fraction depending on the raw material. The physical properties and changes in the chemical composition of the obtained oil samples were studied. When comparing the results obtained, it was found that the yield of the α - fraction from pitch obtained from both the heavy cracking distillate and the heavy pyrolysis residue is approximately the same. In addition, it was found that the softening temperature of pitch obtained from heavy pyrolysis residue is 90°C, and for pitch obtained from heavy distillate of catalytic cracking, this figure is 84-85°C.

Thus, since the supply of heavy pyrolysis residue is small, the prospects for using heavy catalytic cracking distillate as a raw material in the production of cake are justified.

Key words: heavy distillate of catalytic cracking, heavy pyrolysis residue, softening point, α -fraction.

PREPARATION OF PROPYLENE OXIDE FROM THE HYDROCHLORINATION OF PROPYLENE GLYCOL

Nazenin Gurbanova¹, Tamara Ayralova²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ "Technology of organic substances and high molecular compounds" department; qurbanovanazenin17@gmail.com

² "Technology of organic substances and high molecular compounds" department; tamara.ayralova@gmail.com

ABSTRACT

In the article, the method of determining the physico-chemical characteristics of the hydrochlorination of alcohols using the example of propylene glycol, determining the optimal parameters of the hydrochlorination of propylene glycol and developing the reaction node in the main technological scheme is given.

Keywords: propylene glycol, hydrochlorination of alcohols, propylene chlorohydrin, propylene oxide, acetic acid catalyst.

Introduction

Currently, the most commonly used product obtained by hydrochlorination of alcohols is methyl chloride. Its global consumption is more than 1 million tons per year, and a significant part is obtained as a result of liquid-phase hydrochlorination of methanol. The advantage of this method is the possibility of recycling technical hydrochloric acid, which is one of the main problems in the chlorine-organic industry [1].

Another reaction important to modern industry is the hydrochlorination of glycerol, which is one of the steps in the production of epichlorohydrin. With the development of the biodiesel industry on the world market, there was a surplus of glycerin, and its price fell sharply, and the production of synthetic glycerin was forced to close. Thus, many chemical companies began to look for new markets for its sale, including in the field of technology. One of these directions is the synthesis of epichlorohydrin [2].

Theoretical part

The technology of hydrochlorination of alcohol and subsequent dehydrochlorination of the resulting chlorohydrins allows obtaining other oxiranes. So, for example, it is possible to get propylene oxide from propylene glycol. As an intermediate product, pentaerythritol chlorides are used in the polymer industry, for example, in the production of pentoplast.

Until recently, ethyl chloride, obtained by hydrochlorination of ethanol, was widely used to produce tetraethyl lead, an antiknock additive for motor fuel.

Currently, tetraethyl lead is being replaced or phased out of industry in most industrialized countries. For this reason, the demand for ethyl chloride has decreased significantly. At the same time, ethyl chloride continues to be used as an ethylating agent today, for example, in the preparation of some organoaluminum compounds [3].

Also, some higher chloroalkanes are now obtained by hydrochlorination of the corresponding

ones with alcohols. In recent years, due to the continuous increase in hydrocarbon prices, more technologies have emerged that use renewable plant resources as feedstock. An example of such technology is the synthesis of epichlorohydrin from glycerol described above.

As already mentioned, propylene oxide, whose consumption exceeds 6 million tons per year and is constantly increasing, can be produced in a similar way. At this time, the raw material for the production of propylene glycol can be glycerin. Another source of propylene glycol is the processing of renewable plant resources and the subsequent production of lactic acid. Using this technology, hydrogenation of lactic acid esters produces propylene glycol in almost quantitative yield [4].

In the production of propylene oxide, it is advantageous to use hydrogen chloride and propylene glycol instead of expensive chlorine and propylene to obtain propylene chlorohydrins, which significantly reduces the cost of propylene oxide.

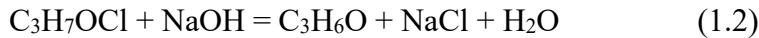
Currently, there are two main methods of producing propylene oxide - chlorohydrin and peroxide [5].

According to the first method, propylene and chlorine are mixed with 4-7 times excess water (1.1). At this stage, propylene is supplied in a slight molar excess of chlorine to prevent chlorine loss.



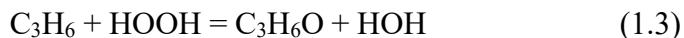
To reduce the amount of side products, the reaction is carried out at 35-40 ° C, keeping the concentration of propylene chlorohydrin no more than 4-6% by weight. Excess propylene is separated and returned to the reaction [3].

In the next step, the aqueous solution of the mixture of propylene chlorohydrins is treated with excess alkali (1.2).



Currently, only NaOH solution is used in the dehydrochlorination stage. The most economical type of process is combined with chlor-alkali electrolytic production. Hydrolysis of propylene chlorohydrins is carried out after electrolysis with NaOH solution at a temperature of 80°C, and the resulting NaCl solution is sent for electrolysis again.

Another industrial method for the production of propylene oxide is hydroperoxide (the Chalcone process). When hydroperoxides react with alkenes (1.3), two main products are formed - α-oxide and alcohol, so all processes of this type are combined.



The side reaction is the parallel decomposition of hydroperoxide (1.4), which takes place in the catalyst. The process is carried out in the liquid phase at a temperature of 90-120°C and with a 2-5 times excess of propylene relative to hydroperoxide. Depending on the volatility of the hydrocarbon and the solvent, the pressure to keep the reaction mass in liquid state can reach 2-7 MPa. Under these conditions, the reaction has a fairly high rate with an amount of catalyst of 0.001-0.005 mol per 1 mol of hydroperoxide. Depending on the temperature, the concentration of the catalyst and the nature of the starting reagents, the reaction time varies from 0.3 to 2 hours. Reaction catalysts are salts and complexes of various molybdenum, tungsten, vanadium, titanium, niobium and other transition metals dissolved in the reaction mass. The choice of hydroperoxide

is determined by the practical importance of the second product, an alcohol that can be converted to the corresponding olefin by dehydration. For this reason, hydroperoxides of ethylbenzene, isobutane and isopentane have gained practical importance [6].

The chlorohydrin method has a fairly high productivity, but is characterized by the formation of by-products and large amounts of wastewater. The advantage of the peroxide method is the ability to obtain various alcohols together with the oxide, but the low yield of propylene and the simultaneous decomposition of hydroperoxide with the main reaction reduce the efficiency of the process. The main drawback of these methods is the dependence on oil for raw materials [7].

A promising new method for the production of propylene oxide from propylene glycol does not have the disadvantages considered in existing industrial processes. When developing this technology, one of the main tasks was to study the kinetics of the hydrochlorination reaction of propylene glycol, which would allow to optimize the reaction unit for the production of propylene chlorohydrins.

Experimental part

The work used the simplest monohydric alcohols such as methanol and ethanol, as well as propylene glycol, which allowed to optimize one of the stages of the promising technology for obtaining propylene oxide from renewable plant raw materials.

Hydrochlorination of propylene glycol is one of the stages of the new promising technology for obtaining propylene oxide from renewable plant raw materials.

In this case, two isomers are formed

Propylene chlorohydrin usually refers to the organic compound of the formula $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 1-chloropropan-2-ol. A related compound is the isomer $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ -d 1-chloro-2-hydroxypropane. Both isomers are colorless liquids soluble in organic solvents. They are classified as chlorohydrins. Both are widely produced as intermediates in the production of propylene oxide.

In the hydrochlorination process without the presence of an acetic acid catalyst, β propylene chlorohydrin is mainly formed. In the presence of an acetic acid catalyst, α propylene chloride is preferred. In this process, the catalytic effect of acetic acid is the formation of esters with propylene glycol, so that the aceto group is replaced by chlorine more easily than the hydroxyl group [8].

With the increase of process temperature, the selective production of β propylene chlorohydrin decreases, and the selectivity of obtaining α propylene chlorohydrin does not depend on the process temperature.

However, an analysis of the results of experiments conducted over a wide range of reactant concentrations at 100°C (Table 1.1) shows that the calculated value of the rate concentration varies with the change in water concentration in the water.

Table 1. shows the results of experiments studying the hydrochlorination reaction of propylene glycol at a temperature of 100°C.

Table 1. Results of the hydrochlorination reaction of propylene glycol at 100°C

№	C ₃ H ₈ O ₂ C, mol/l	HC1 C, mol/l	H ₂ O C, mol/l	α-C ₃ H ₇ OC1 C, mol/l	β C ₃ H ₇ OC1 C, mol/l
1.	9.76	3,07	1,65	0,69	1.04
2	9.18	3.45	3.76	0.25	0.78
3.	8.56	4.46	9.89	0.11	0.68
4.	8.01	4.76	12.34	0.05	0.45
5.	5.98	7.09	24.41	0.03	0.32

Fig. 1 shows the principle scheme of the reaction node of the hydrochlorination of propylene glycol.

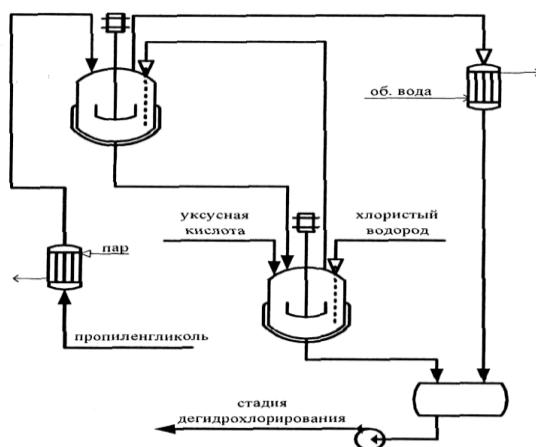


Fig. 1. The principle scheme of the reaction junction of the hydrochlorination of propylene glycol

Hydrochlorination of propylene glycol is carried out in a reactor with a cascade type mixer at a temperature of 105-110°C, which allows boiling of the reaction mixture in the liquid phase. Gaseous hydrogen chloride and propylene glycol are countercurrently supplied. The amount of acetic acid used as a catalyst in the process is 3 percent of the reaction mass.

Depending on the temperature, the concentration of the catalyst and the nature of the starting reagents, the reaction time varies from 0.3 to 2 hours.

Conclusion

1. The physico-chemical factors that optimize the process conditions for the production of propylene oxide from propylene glycol have been determined.
2. Optimum conditions for propylene glycol hydrochlorination process catalyzed by acetic acid were determined.
3. A technological scheme for obtaining propylene oxide from propylene glycol has been developed.

References

1. Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Кинетика гидрохлорирования пропиленгликоля // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 25-30 сентября 2011

- г.). В 4-х т. Т. 3: тез. докл. - Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011, с. 474.
2. Занавескин Л.Н. Исследование процесса получения окиси пропилена из пропиленгликоля // сборник аннотаций научных работ финалистов конкурса. Т.П / М-вообраз, и науки России, Казан нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: КНИТУ, 2011, с. 57.
 3. Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Роль катализатора в процессе гидрохлорирования пропиленгликоля // Сборник тезисов. XIV Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2012" (г. Тула, 21-25 мая 2012 г.). Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. — М.: Издательство МИТХТ, 2012, с. 75.
 4. Дмитриев Г.С. Махин М.Н., Занавескин Л.Н., Кинетика реакции гидрохлорирования пропиленгликоля // Кинетика и катализ, 2013, т. 54, № 6, с. 707-710.
 5. Tesser R., Santacesaria E., Serio M.Di, Nuzzi G.Di, Fiandra V. Kinetics of glycerol chlorination with hydrochlorid acid: A new route to α,γ -dichlorohydrin // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Volume 46. P. 6456-6465.
 6. Ansari H.R., Clark R. Neighbouring Group Participation - A Novel Rearrangement of Vicinal Hydroxy-Esters to Epoxides // Tetrahedron Letters. 1975. No 35. P. 3085-3086.
 7. Xiuquan Ling, Dingquiang Lu, Jun Wang, Mingxin Liang, Shumin Zhang, Wei Ren, Jianhui Chen, Pingkai Ouyang. Investigation of the kinetics and mechanism of the glycerol chlorination reaction using gas chromatography-mass spectrometry // Journal of the Serbian Chemical Society. 2010. Volume 75. Issue 1.P. 101-112.
 8. Zheng-Hong Luo, Xiao-Zi You, Hua-Rong Li, A kinetic model for glycerol chlorination in the presence of acetic acid catalyst // Korean J. Chem. Eng. 2010. Volume 27. Issue 1. P. 66-72.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНОКСИДА ИЗ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА ГЛИКОЛЯ

Назенин Гурбанова¹, Тамара Айралова²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ Кафедра «Технологии органических веществ и высокомолекулярных соединений»; qurbanovanazeni17@gmail.com

² кафедра «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений»; tamara.ayralova@gmail.com

РЕЗЮМЕ В статье приведена методика определения физико-химических характеристик гидрохлорирования спиртов на примере пропиленгликоля, определение оптимальных параметров гидрохлорирования пропиленгликоля и разработка реакционного узла в основной технологической схеме.

Ключевые слова. Пропиленгликоль, гидрохлорирование спиртов, пропиленхлоргидрин, оксид пропилена, катализатор уксусная кислота.

PROPİLENQLİKOLUN HİDROXLORLAŞMASINDAN PROPİLEN OKSİDİNİN ALINMASI

Nazənin Qurbanova¹, Tamara Ayralova²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ “Üzvi maddələr və yüksəkmolekullu birləşmələrin texnologiyası” kafedrası; qurbanovanazenin17@gmail.com

² “Üzvi maddələr və yüksəkmolekullu birləşmələrin texnologiyası” kafedrası; tamara.ayralova@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə propilenqlikol nümunəsindən istifadə etməklə spirtlərin hidroxlorlaşdırılması prosesinin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi və bunun əsasında propilenqlikolun hidroxlorlaşmasının optimal parametrlərinin müəyyən edilməsi və əsas texnoloji sxemində reaksiya qovşağının işlənib hazırlanması metodikası verilmişdir.

Açar sözlər. Propilenqlikol, spirtlərin hidroxlorlaşdırılması, propilen xlorhidrin, propilen oksidi ,sirkə turşusu katalizatoru

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS AND TIRES BASED ON POLYURETHANE SYSTEMS FEATURES OF POLYURETHANE RHEOLOGY

Kerem Seyfi Shixaliyev

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
doctor of technical sciences, academic EAH Professor of the department of “Organic substances and technology of high molecular compounds”, kerem_shixaliyev@mail.ru

ABSTRACT

The objects of the study were thermal polyurethane thermoplastic elastomers (PUTP), obtained by the reaction of 4,4-diphenylmethane diisocyanate, hydroxide-containing polyester with a molecular weight of 2000 (polyethylene glycol adipate) and 1,4-butadiol (industrial name VITUR). -T-1413) It was found that the dependence of the logarithm of the effective viscosity (η_{eff}) of the PUTEP melt on shear stress at various temperatures in the studied range of shear rates (from 1 to 100 s⁻¹) represents parallel straight lines. This makes it possible to use the analytical dependence of the effective viscosity on temperature to describe the rheological behavior of PUTEP melts, which also takes into account the influence of shear stress on the viscosity of the melt carbon-chain and heterochain polymers are determined by many factors, such as the thermodynamic properties of the components, their molecular weight, the degree of phase dispersion, the ability of the components to crystallize, etc.

Composite materials, which are reinforced or filled polymers, play an important role in technology. The development of these materials and improvement of their properties is a complex problem, in which a significant place belongs to the physical chemistry of surface phenomena in polymers. Therefore, the problems of physical chemistry of filled polymers are problems of physical chemistry of surface phenomena in polymers.

Keywords: development, rheology, modification, polyurethane, technology, tires, vulcanization, extruder.

Introduction

Polyurethanes form a large group of industrial thermoplastic elastomers, the macromolecules of which have a complex structure, characterized by a wide molecular weight distribution and the presence of N-C=O, NH side chains. Mixtures obtained by mixing in a melt have a relatively high viscosity, which depends on temperature and strongly on changes in speed or shear stress, while the melts exhibit a characteristic elasticity of 600-700% and strength of up to 40 MPa. Glass transition temperatures are relatively low – 200°C.

The mixing method in the manufacture of compositions has the advantage of simple technology. To prepare polymer mixtures, all you need is an extruder or other mixing device. However, only thermoplastics that are processed in the same temperature range and are relatively

compatible so that their mixtures remain stable throughout the entire molding cycle can be mixed.

Blends of PUTEP PU with other polymers often exhibit characteristic signs of macromolecular incompatibility [1-3], with their structure representing either micro-block separation [4] or droplets or fibrils of one component in the matrix of another (composite-type structure) [5]. Studies have shown that the supramolecular structure of the composite type exists in a molten state [282, 283], making possible the existence of so-called "rheological special" compositions [6].

The composition must be mixed in two stages. [7-9], with dispersed mixing followed by a laminar mixing stage. The problem of the connection between the properties of the resulting compositions and its composition is systematically studied and continues to receive intensive development throughout the world. The super molecular structure of polymer products mainly determines their physical, mechanical and operational properties the work [10] shows that for the original polyurethane, when the extruder screw speed increases from 20 to 40 rpm, the yield strength does not change, the tensile fracture stress decreases, and the density increases. [11]. The noted deterioration in strength properties is consistent with data on the peculiarities of processing polyolefins by extrusion [12-13] and can be explained by increased sensitivity to temperature and shear effects. As the number of revolutions increases, the deformation of the structure components decreases; therefore, to obtain a high-quality product with increased physical and mechanical properties, the technological process should be carried out at minimum values of rotation speed of the extruder screw, which significantly reduces productivity

The successful implementation of the melt mixing process and the production of mixtures with specified performance properties or the ability to be easily processed was possible thanks to the correct selection of components and their rheological characteristics. The ratio of the rheological parameters of the components determines the results of obtaining dispersed mixtures, i.e. the size of dispersed particles of a component present in a mixture in a lower concentration [14]. The elastic characteristics of the components determine, in turn, the formation of a composition structure of the "drop in a matrix" or "layers in a matrix" type after the stage of laminar mixing of the melt and the entire mixing process [15-16]. Reliable rheology over a wide range of shear rates or stresses is of paramount importance in predicting or modeling the characteristics of a mixture or mixing process. Additional physical characteristics required for these applications are the surface tensions [293] of the melts and knowledge of the properties of the interfacial layers [17].

Method

When manufacturing the compositions, each of the components was selected in such a way that the final product would have a set of necessary properties, for example, high tensile strength, high wear resistance, etc. The polymer mixing method is used to form melts into products that optimally combine the properties of the components. When mixing, a static distribution of components in the mixture is achieved, which makes it possible to obtain products with a specific morphology, which is optimal for many areas of application of such products.

Development of technology for the mixing process.

Polymer mixtures are currently produced by mixing ingredients on a number of types of equipment, such as disk, cone screw and cascade disk screw extruders, with the latter being the most promising because allows you to control and conduct the processing process step by step. They are characterized by high mixing efficiency, small dimensions and energy intensity with

relatively high productivity.

It was of interest to determine the maximum productivity of an installation based on a cascade extruder while maintaining high quality of the mixture, as well as to conduct a comparative analysis of the energy costs of installations based on screw and cascade disc screw extruders and to select the most economical and radial machine design. A cascade type extruder, brand ChII63x25, was used in the work and the technical characteristics are given in Table 3 (Table 3).

During the processing process, significant shear forces arise, which, at elevated temperatures, create conditions for the occurrence of oxidative destruction. With a significant increase in the rotation speed of the extruder working bodies, the melt temperature increases. Taking these features into account, the cascade extruder provides for autonomous rotation of the disk and screw, which allows you to regulate the thermomechanical load on the melt in the disk and screw zones.

The optimal melt temperature when processing PUTEP brand VITUR-T-1413 is $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$, the shear rate gradient in the disk zone, depending on the productivity, ranges from 400 to 500 s^{-1} . Therefore, based on the graph of $t=f(n)$ and $r=f(ng)$ (Fig. 3.), we clarified the range of working gaps (N) and disk rotation speed (ng), which are $1.5\text{-}2.0 \text{ mm}$ $150\text{-}170 \text{ min}^{-1}$ respectively. In this case, an equilibrium occurs between destructive phenomena, which makes it possible to obtain mixtures with stable physical and mechanical properties in a fairly wide range of ng . In this case, the shear rate gradient is $400\text{-}500 \text{ s}^{-1}$, the melt viscosity is $(4.5\text{-}5.0) 10^2 \text{ N s/m}^2$, the residence time in the disk zone is $7\text{-}22$. After determining the optimal shear rate gradient for a given grade of polyurethane, we determined H and Ng based on specific conditions and as a result we obtained $H = 3 \text{ mm}$; $Ng=100 \text{ min}^{-1}$.

Table 1. Extruder Specifications.

Characteristics	Extruder type	
	I	II
Productivity, kg/hour	185	140
Diameter, mm		
Disk	185	-
Auger	90	63
Length, mm		
Disk	160	-
Auger	380	1575
Rotation speed, min^{-1}		
Disk	25-275	-
Auger	14-140	180
Drive electric motor power, kW	50	42
Electric motor power, kW	6,0	12,4
Range of adjustment of working gaps, mm	0,1-15	-
Compressed air consumption, m^3/h	4,5	4,5
Water consumption for extruder cooling, m^3/h	1,0	1,0

Based on the found value of ng , using the data presented in to process the composition, we determined the productivity of the feeder and the screw rotation speed associated with the productivity of the disk zone, which for our case is 50 kg/h and $49\text{-}52$ minutes. Moreover, in the

screw zone with a thread depth of 6 mm, the melt has an average velocity gradient of 70-80 s, a shear stress of 1.37-1.5 N/m and is characterized by a residence time in this zone of 70-110 s.

As an experimental test has shown, with a cascade extruder productivity of 40-80 kg/h according to the mode calculated above, the physical and mechanical characteristics of the mixtures are the highest. This can be explained by the fairly high plasticization ability of the disk zone and the short time the mixture remains under the permissible thermomechanical influence of the working parts of the disk and screw zones. At productivity above 80 kg/h, the melt flow rate increases significantly compared to the optimum. This indicates the occurrence of mechanical-chemical processes, namely, the overcoming of the process of mechanical destruction over recombination.

Studies carried out on a disk extruder have shown that exceeding the shear stress of more than 0.2 MPa at the optimal temperature leads to mechanical destruction of the mixture. At similar numerical values of shear strain and optimal processing temperature on the ChP63x25 extruder, the mixture destructs.

It should be noted that mechanical-destructive processes can be slowed down by increasing the gap at the narrowest point of the disk zone and thereby reducing the shear rate gradient and shear stress.

However, increasing the gap is possible up to a certain value, around which the mixing capacity of the equipment begins to decrease.

In this work, a modernized extruder of the ED 90/185, the place of the extruder ChP63x25 allows reducing the reduced energy costs by 1.5 times (0.205 and 0.309 kW/h kg, respectively), which provides significant energy savings.

Development of technology for granulation compositions.

For the production of massive tires, recipes were developed and the optimal version of the recipe is provided in table 2

Table 2. Rubber compound formulation for tire production

Name of ingredients	On 100 parts by weight of rubber.					
	Sample number					
	0	1	2	3	4	5
PUTEP	10	50	25	20	32	70
Butyl rubber	90	50	75	80	68	30
Sulfur	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Sulfenamide	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zinc whitewash	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Oleic acid	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Stearin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nitrodiphenylamine	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Product 4010 A	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Microwax	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Rosin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Flektol-flakes	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
SPP resin	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Oil PN-6	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Technical hydrocarbon PM-105	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0

Granulation is the process of shaping a material into small pieces (pellets). Granulation is necessary to provide the substance with improved technological properties, to prevent drainage and increase flowability, to ensure the possibility of using the material in small portions, to facilitate loading, transportation, etc.

The most common methods are granulation of thermoplastic elastomers and their mixtures from the melt. In this case, as in our case, the processes of mixing, plasticization and granulation, as well as the removal of moisture and volatile substances, are combined.

In production, the melt mixture is forced through the extruder head in the form of a rope, which is cut into granules by rotating knives immediately after leaving the head after cooling in air.

We decided that granulation should be carried out after air cooling due to the hydrolytic instability of polyurethane. Appearance of granules measuring 3x4 mm.

Result

Based on the optimal recipe, we produced the composition on a laboratory roller for 12 minutes and at a temperature of 90C. Subsequently, the composition was subjected to a vulcanization process. The results of physical and mechanical tests of the vulcanizate and the data obtained are shown in Table 3.

Table 3. Results of physical and mechanical tests of polyurethane-based vulcanizate

	The name of indicators	Track numbers			
		1 ^x	2 ^{xx}	3 ^{xxx}	4 ^{xxxx}
	Tensile strength at tensile strength, MPa	24,0	250	26,0	26,5
	Relative elongation	340	340	350	370
	Conditional stress at 100% elongation, MPa	11,0	-	12,5	14,0

Basically, the research results are presented in a form that is inconvenient for their engineering use. The most suitable form of the viscosity curve for such an application seems to be the approximation described by a logarithmic parabola:

$$\log h = B_0 + B_1 \log \gamma + B_2 \log \gamma^2$$

where h is the melt viscosity in poise and γ is the shear rate, s-1.

The term B_0 represents the standard viscosity at $\gamma = 1$ s-1, i.e.

$\varphi_0 = 10$, B_1 is a measure of the dependence of viscosity on shear rate at $B_2 = 0$.

In the work, petroleum polymer resin was used to improve the mechanical strength of rubber. Therefore, the resin content and its effect on the viscosity of the composition were determined. Basically, research results are presented in a form that is inconvenient for their engineering use. The most suitable form of the viscosity curve for this application seems to be the approximation described by a logarithmic parabola and we used the following formulas for. Basically, the research results are presented in a form that is inconvenient for their engineering use. The most suitable form of the viscosity curve for this application seems to be the approximation described

by a logarithmic parabola:

The experimental dependence of the melt viscosity of a mixture of petroleum polymer resin and PUTEP on the shear rate and composition of the composition was studied. The data obtained are presented in Figure 1

Figure 1 shows the experimental dependence of the melt viscosity of a mixture of petroleum-polymer resin and PUTEP on the shear rate and composition of the composition. Since confidence intervals for parameters can be easily estimated, unambiguous comparison of composition rheology is feasible.

Standard measures of melt viscosity and elasticity are convenient for predicting the rheological characteristics of a mixture of a certain composition based on the known characteristics of the components. Such an assessment can be reliably performed based on a reliable mixing law. Attempts made in this direction were aimed at clarifying the various empirical rules of mixing proposed by Arrhenius in 1887. However, at present, the only "engineering" type seems to be the mixing law proposed by Kasaija and Mori. It has been successfully applied to mixtures consisting of components that differ significantly in melt viscosity.

There is strong experimental evidence that the sigmoid shape of property-composition curves for mixtures is of a general nature. To a first approximation, this is easily explained based on the concept of dense packing, which is obtained from knowledge of the patterns of flow of concentrated suspensions or effects associated with the role of exchange interaction between suspended micro heterogeneous components of the mixture and the matrix. Since compositions whose composition falls in the extreme region change their properties most significantly compared to prediction based on any of the known approaches, and since these changes often occur in a favorable direction, a number of studies have been undertaken to clarify the apparent role of the boundary interfacial layers, separating the components of a micro heterogeneous mixture.

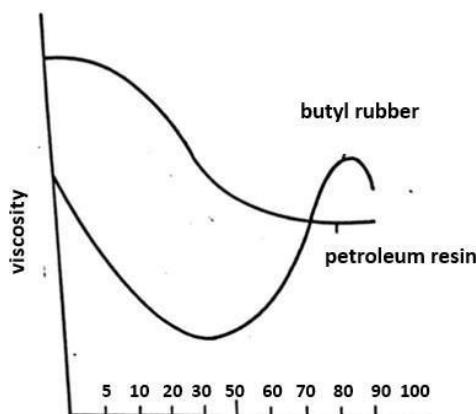


Figure 1. Dependence of viscosity at shear rate on the composition of the compositions PUTEP

Indeed, even standard measurements of the dependence of the specific volume of the melt on the composition of the composition, carried out on flowing melts, showed that in a certain concentration range the density of the melt in the boundary interphase layer significantly exceeds

the density of the components . Thus, the flow mechanism of these compositions obviously differs from the flow of bi-component mixtures, since the mutual “wetting” of the components depends both on their molecular structure and on the thermal and shear prehistory of the system. The introduction of additives leads to the development of the surface of the interfacial layer and a decrease in the grain sizes of the components, as a result of which the flow mechanism changes - the flow of particles is initiated. The change in the nature of the flow is accompanied by a decrease in the viscosity of the melt and a significant decrease (especially at high shear rates) in the elasticity of the melt. Secondly, as the melt flows, a fibrillar structure is formed in accordance with the mechanism shown in Figure 2. At the same time, the highly elastic properties of the melt, assessed by the degree of swelling, improve after the introduction of these plasticizers. At the same time, it was shown in that in polymer melts, during rapid movements of macromolecules that meet the conditions of rheological tests and processing, the nodes of the fluctuation network of engagements that inhibit the movement do not have time to disintegrate. As the speed of movement of macromolecules increases, the lifetime of the total number of nodes of two contacting macromolecules increases, i.e. number of nodes between them. As a result, the adhesion between the polymer chains increases and the polymer acquires properties characteristic of a forced highly elastic state. Therefore, at critical speeds, the movement of individual macromolecules will not occur, but the movement of chain conglomerates will be realized, connected to each other and transferred to a forced highly elastic state, i.e. the well-known “flow disruption” effect will occur.

In polydisperse polymers, unlike monodisperse ones, this transition is not clearly expressed and occurs in a latent form, since with an increase in the shear rate of macromolecules, forming conglomerates, they gradually pass into a highly elastic state, in order of decreasing their molecular weight. As a result, the rheological characteristics, reflecting the viscoelastic properties of the melt, also change gradually with increasing shear rate.

When plasticizers are introduced into a polymer, the number of nodes in an equilibrium state, depending on the specific chemical structure of macromolecular units, and the distance coinciding with the transverse size of the chain do not change; however, the characteristic lifetime of an elementary unit, depending on the nature of the polymer and its state of distance from the glass transition temperature. At the same time, plasticization of polymers leads to an increase in the speed of movement of the macromolecule due to the fluidity of the melt, i.e. increase in shear rate relative to shear stress. This should lead to an increase in the number of nodes and, as a consequence, to an acceleration of the process of transition of macromolecules into a forced highly elastic state, i.e. to improve the characteristics of the highly elastic state of the polymer melt. The manifestation of high elasticity of macromolecules depending on the speed of movement is confirmed by the presence of a correlation between the degree of swelling and the flow rate of the melt (Fig. 2), invariant with respect to the above additives (plasticizers), despite the different plasticizing ability of petroleum polymer resins.

When mechanically and chemically mixing petroleum polymer resin and butyl rubber, containing 5 and 9%, with thermoplastic elastomer PUTEП, taken in quantities of 5, 10 and 15%, there is a decrease in effective viscosity, an increase in the melt flow rate and the degree of swelling (Fig. 3.). The increase in fluidity of the compositions is explained by the presence of petroleum polymer resin with a lower molecular weight than that of the thermoplastic elastomer urethane blocks.

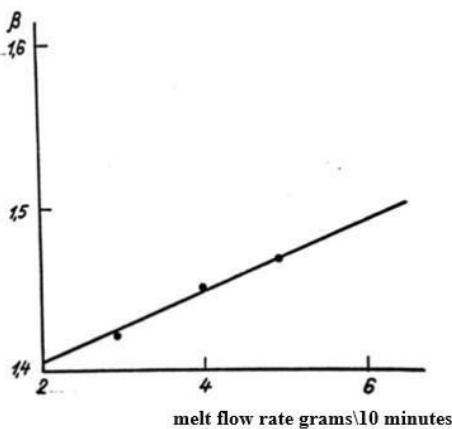


Figure 2. Dependence of the degree of swelling of the melt on the fluidity index PUREP

Thus, we can conclude that both crystalline and non-crystalline polymers are characterized by a certain supramolecular structure, however, in a viscous fluid state, the supramolecular formations of polymers are fragile and easily disintegrate under the influence of thermal motion and stress. Only temporary ordered micro regions of a fluctuation nature (structural macroblocks) also arise, which by their nature resemble regions of short-range order in liquids, but are characterized by greater stability and order. In general, the structure of polymers can be represented in the form of two parts: one part consists of free segments, the thermal movement of which is quasi-independent, and the other is a molecularly ordered structure distributed throughout the entire volume, consisting of interconnected ordered micro-regions.

When temperature and pressure change, the number of segments redistributes between the ordered and disordered parts of the polymers.

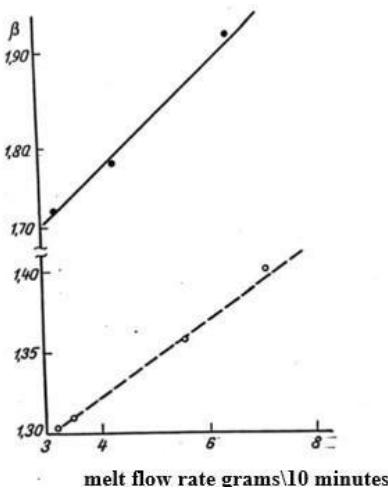


Figure 3. Dependence of the degree of swelling of rubber samples based on PUTEP + Resin + Butyl rubber

Thermoplastic polyurethanes (PUTEP), which are similar in properties to cross-linked polyurethane elastomers, can at the same time be processed like conventional thermoplastics. To

select optimal processing modes for PUTEP, it is necessary, as shown above, to know their rheological properties in a wide range of temperatures and shear stresses.

$$\lg \eta_{\text{eff.vis.}} = \lg \eta_{\tau_0} - E_x \lg e / R \times (1/\tau_0 - 1/\tau)$$

where E is the flow activation energy, kJ/mol; τ - shear stress Pa; η_{eff} - effective melt viscosity at temperature T/v K/Pas; η_{τ_0} is the highest Newtonian viscosity at the lowest test temperature (T_0), Pas; R - gas constant; a_0 is a constant for a given polymer, Pa-1 D.

For a number of samples of PUTEP and the composition at different test temperatures with the same intrinsic viscosity (η), different characteristics were obtained and the obtained data are presented in Table 4

Table 4. Characteristics of PUTEP at various test temperatures

№	°C	E, kJ/mol	A x 1 Pa·10 ⁵	a ₀
1	160	183,8	1,7	4,13
2	185	199,0	2,2	5,30
3	190	268,0	2,5	5,40

Polyurethane thermoplastic (PUTEP) elastomer melts are characterized by high values of, which indicates a narrow temperature range of fluidity of these polymers. This appears to be due to the presence of nodes in physical and chemical networks caused by the strong molecular interactions of the rigid polyurethane blocks.

Since the corresponding values of E for PUTEP with sufficiently large intrinsic viscosity and length of rigid blocks exceed the energy of thermal decomposition of urethane bonds (85-170 kJ/mol), the flow of such systems is apparently mechanic-chemical in nature and is accompanied by reverse destruction of the polymer structure.

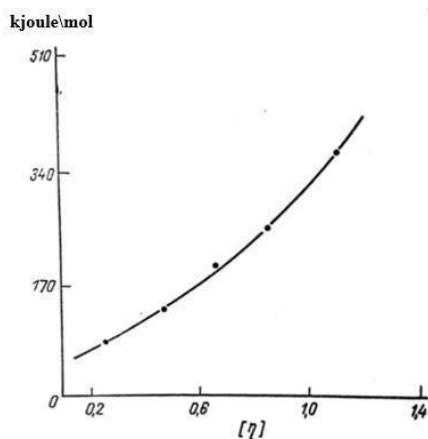


Figure 4. Dependence of flow activation energy on the characteristic viscosity of a polyurethane solution.

The discovered patterns of rheological behavior of PUTEP melts make it possible to give some recommendations for optimizing temperature conditions and the method of their processing.

For example, the intrinsic viscosity of PUTEP should probably not exceed 0.7. Above this limit, the physical and mechanical properties of the material do not change, and the melt viscosity and E increase significantly, which indicates a significant narrowing of the processing temperature range. For processing by extrusion and calendering, it is advisable to recommend PUTEP grades with low and medium hardness, characterized by a less strong dependence of melt viscosity on temperature and shear stress. PUTEP grades with increased hardness should be processed mainly by injection molding. At the same time, due to the high "shear compliance" of the melt and under the influence of high shear stresses developed during the processing process, one should expect a significant reduction in the viscosity of the melt, which improves the manufacturability of the process.

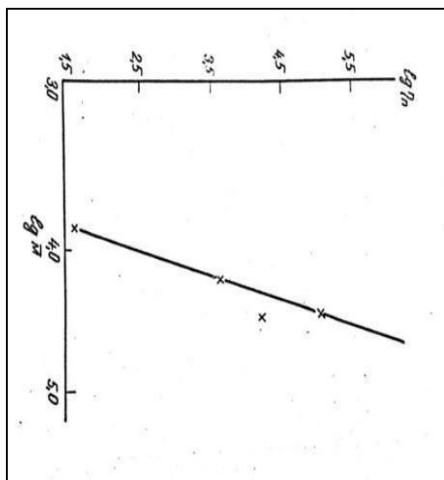


Figure 5. Dependence of $\lg \eta_p$ of the highest Newtonian viscosity of the polyurethane melt on $\lg m$ of the number-average molecular weight of polyurethane

As can be seen from Figure 5, in turn, the logarithmic dependence of the highest Newtonian viscosity of the PUTEP melt on molecular weight in the range of 7000–55000 is linear. In this case, the exponent in the known equation for the dependence of viscosity on molecular weight is 4.0, which slightly exceeds the value of this parameter. A similar anomaly is observed for melts of other polymers.

Conclusion

1. Insufficient properties of compositions based on them limit their use in tires and rubber products. polyurethane is modified with petroleum polymer resin of the SPP-6 brand to improve the joint mixing and joint vulcanization of PU with other components.

2. An optimal formulation of a rubber mixture based on polyurethane has been developed, thanks to which it can be produced on a laboratory roller at 40-60°C, within 10-15 minutes

4. Physico-mechanical and operational properties (strength level, conventional tensile strength at 100% tensile strength; nominal tensile strength at 300% tensile strength, relative tensile strength, relative residual deformation, tensile strength, elasticity, bond hardness with metal, fatigue strength under repeated tension, coefficient thermal aging at a temperature of 1200C, swelling level within 48 hours, resistance to aggressive environments).

5. Adding a certain amount of petroleum polymer resin to various mixture compositions improves the properties of the vulcanizate, including improving the mutual dispersion of the components in the mixture. The introduction of plasticizers increases the tensile strength ($E_{ten} = 200\%$, $V = 250$ rpm) from 1,500 to 1,92 thousand cycles, and the hardness of adhesion to metal. These figures are higher than those corresponding to massive tires

6. A technology has been developed for producing injection molded tires of various types and modifications from polymer composite material .Extensive testing of injection molded tires has been carried out on electric vehicles, automobiles and agricultural machinery in the field, recording the tire's high mechanical strength

References

1. Shikhaliev K. 2018, Technology of manufacturing a nuclear magnetic resonance probe NMR. International scientific journal United –Journal Tallinn, N11, pp, 36-38. 2/1. Shykhaliyev K. 2018, Modification of bitumen with plastic and rubber waste. World science Warsaw Poland - №1 (29) 2 pp.28-30
2. Shixaliyev K.S (2021)Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil Refinery Plant Indian Journal of computer Graphics and Multimedia(LJCGM) Volume-1, Volume-1 Issue-2, August 2021ISSUL-2Angust 2021pp. 1-5
3. Alizade Aydan(2022). SKN-40 RUBBER WITH THE PARTICIPATION OF SIMPLE AND COMPLEX ETERNALS PURCHASE OF CHEMICALLY RESISTANT RUBBERS International Journal of Engineering Technology Research & Management/vol 06-issue.01.pp54-63
4. Amirov Fariz. 5.Shixaliyev Kerem. (2020).Properties of Linear Low-Density Polyethylene. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE). Volume- 9 Issue-9,pp348-352
5. Azhar U. Khan, Masudulla Khan, Azmat Ali Khan, Aiman Parveen, Sajid Ansari, and Mahboob Alam (2022), Effect of Phyto-Assisted Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles (MgO-NPs) on Bacteria and the Root-Knot Nematode, Volume Article ID3973841, 11 pages
6. Clara Mariana Gonçalves Lima, Talha Bin Emran, Fahad A(2022),. Alhumaydhi, Harsha Ashtekar, Sandeep D. S, and Carlos Adam Conte-Junior Development of Microneedle Patch Loaded with Bacopa monnieri Solid Lipid Nanoparticles for the Effective Management of Parkinson's Disease. Volume 2022 Article ID 9150205, 17 pages
7. Shikhaliev K.S (2021) Method of Group Decision Making for Production Planning of the Oil Refinery Plant Indian Journal of Computer Graphics and Multimedia (LJCGM) Volume-1, Volume-1 Issue-2, August 2021ISSUL-2Angust 2021pp. 1-5
8. Shikhaliev K.S. (2022) Investigation of the Properties of Compositions Based on Modified Polymer Mixtures. International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT) ISSN: Published Volume-11 Issue-3, February Pp.119-129
9. Shikhaliev K.S (2022), Modification of the used-up polymeric materials and investigation of properties of the materials obtained. Journal of medical pharmaceutical and allied sciences, Volume 11 – Issue 2, 1487, March – April Page – 4697 – 4702
10. Shikhaliev K.S. (2022.), INVESTIGATION OF THE USE OF WASTE (LIMESTONES) IN THE POLYMER-BITUMEN COMPOSITION. The 10th International scientific and practical conference "Science, innovations, and education: problems and prospects" (May 4-6, 2022)

- CPN Publishing Group, Tokyo, Japan. 624 p Tokyo, Japan. 2022. Pp. 120-130
11. Al-Mosawi, A.I., Hashim, A.A. and Al-Maamori, M.H. (2019) Production of High Performance Mountings by Using Rubber-Polymer Waste. Open Access Library Journal, 6, 16. <https://doi.org/10.4236/oalib.1105368>
 12. Naidu, A. Lakshmu, and A. K. Duppala. "A study on different chemical treatments for natural fiber reinforced composites." Internat. J. Mechan. Product. Eng. Res. Develop 8.5 (2018): 143-152.
 13. Belov N.A., Safronov A.P., Yampolskiy Yu.P.: Visokomolyekulyarniye soedineniya. Seriya A, 2012, 54, 1631, <http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X1210001X>
 14. Bundjali B., Yudistira I., Jariah B, Sukria L.: Polymer Journal, 2007, 39, 1337, <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2006250>
 15. Yermilova Ye.A., Sizova A.A., Ilicheva N.N., Pleshakov D.V.: Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2014, 28, 65.
 16. Kerem Shixaliyev, Investigation of the subsequent use of lands along the Araz River contaminated with heavy metals JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS Vol. 43, Issue-01, 2023. pp. 102-111
 17. Kerem shixaliyen Study of the properties of the composition obtained based on mixtures of polyvinyl chloride and ethylene-propylene copolymers JOURNAL OF AERONAUTICAL MATERIALS. ISS N: 1005-5053 Vol. 43, Issue-01, 2023 pp. 112-118

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ И ШИН НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМ. ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ ПОЛИУРЕТАНА

Керем Сейфи Шихалиев

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан доктор технических наук, академик ЭАХ, профессор кафедры «Органические вещества и технология высокомолекулярных соединений», kerem_shixaliiev@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Объектами исследования являлись термополиуретановые термопластичные эластомеры (ПУТП), полученные реакцией 4,4-дифенилметандиизоцианата, гидроксидсодержащего полиэфира с молекулярной массой 2000 (полиэтиленгликольадипат) и 1,4-бутадиола (промышленное наименование). ВИТУР). -Т-1413)

Установлено, что зависимость логарифма эффективной вязкости (η_{eff}) расплава ПУТЭП от напряжения сдвига при различных температурах в исследованном диапазоне скоростей сдвига (от 1 до 100 с⁻¹) представляет собой параллельные прямые линии. Это позволяет использовать для описания реологического поведения расплавов ПУТЭП аналитическую зависимость эффективной вязкости от температуры, учитывающую также влияние сдвиговых напряжений на вязкость расплава.

Углеродцепные и гетероцепные полимеры определяются многими факторами, такими как

термодинамические свойства компонентов, их молекулярная масса, степень дисперсности фаз, способность компонентов к кристаллизации и др.

Важную роль в технологии играют композиционные материалы, представляющие собой армированные или наполненные полимеры. Разработка этих материалов и улучшение их свойств представляет собой сложную задачу, значительное место в которой принадлежит физикохимии поверхностных явлений в полимерах. Поэтому проблемы физикохимии наполненных полимеров — это проблемы физикохимии поверхностных явлений в полимерах.

Ключевые слова: разработка, реология, модификация, полиуретан, технология, шины, вулканизация, экструдер.

POLİURETAN SİSTEMLƏRİ ƏSASINDA KOMPOZİTİƏRDƏN ŞİNLERİN İSTEHSAL TEKNOLOGİYASININ İŞLƏNİLİK HAZIRLANMASI VƏ TƏTBİQİ. POLİURETANLARIN REOLOGİYASININ ARAŞDIRILMASI

Kərəm Seyfi Şixəliyev

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan
texnika elmləri doktoru, akademik EAH “Üzvi maddələr və yüksək molekulyar birləşmələrin texnologiyası”
kafedrasının professoru, kerem_shixaliyev@mail.ru

XÜLASƏ

Tədqiqatın obyektləri 4,4-difenilmetan diizosiyanat, molekul kütləsi 2000 (polietilen qlikol adipat) və 1,4-butadiol (sənaye adı) olan hidroksid saxlayan poliefirin reaksiyası nəticəsində əldə edilən termal poliuretan termoplastik elastomerlərdi (PUTP). VITUR). -T-1413)

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilmiş yerdəyişmə sürətləri diapazonunda (1-dən 100 s-1-ə qədər) müxtəlif temperaturlarda PUTEP əriməsinin effektiv özlülüyünün (η_{eff}) loqarifminin yerdəyişmə gərginliyindən asılılığı paralel düz xətləri təmsil edir. Bu, PUTEP ərimələrinin reoloji davranışını təsvir etmək üçün effektiv özlülüyün temperaturdan analitik asılılığından istifadə etməyə imkan verir ki, bu da ərimənin özlülüyünə yerdəyişmə gərginliyinin təsirini nəzərə alır.

karbon zəncirli və heterozəncirli polimerlər bir çox amillərlə müəyyən edilir, məsələn, komponentlərin termodinamik xassələri, onların molekulyar çekisi, fazaların dispersiya dərəcəsi, komponentlərin kristallaşma qabiliyyəti və s.

Gücləndirilmiş və ya doldurulmuş polimerlər olan kompozit materiallar texnologiyada mühüm rol oynayır. Bu materialların inkişafı və xassələrinin təkmilləşdirilməsi mürəkkəb bir problemdir ki, burada polimerlərdə səth hadisələrinin fiziki kimyasına mühüm yer verilir. Buna görə də doldurulmuş polimerlərin fiziki kimyası problemləri polimerlərdə səth hadisələrinin fiziki kimyası məsələləridir.

Açar sözlər: emal, reologiya, modifikasiya, poliuretan, texnologiya, şinlər, vulkanizasiya, ekstruder.

STUDY OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS OF VARIOUS LUBRICANTS IN CASTROL ALPHA SP 680 OIL

Farzaliev Vaqif¹, Javadova Agigat², Aliyeva Narmina³, Yusifova Aida⁴, Yusifzade Gulshan⁵, Dadashova Terane⁶, Maharramova Zakiya⁷

¹ Institute of Chemistry of Additives after academician A.Quliyev, Baku, Azerbaijan

³ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ farzaliyevvaqif@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5089-233X>

² lab_djavadova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1483-7330>

³ narmina.aliyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-1181-466X>

⁴ aidayusifova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8656-9307>

⁵ gulshan.yusifzadeh@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0957-1913>

⁶ t.dadashova67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0068-302X>

⁷ meherremova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6552-8867>

ABSTRACT

Castrol ALPHA Sp 680 transmission grease, based on highly refined mineral oil, is used to lubricate gears in mechanisms. The presence in its composition of various functional groups and elements provides the required performance properties of this oil. Castrol Alpha SP 680 gear oil, along with lubricating properties, has high antioxidant and anti-foam properties. The disadvantage of the oil is that it has low corrosion and extreme pressure properties. Therefore, the goal of our research was to develop a universal high-quality gear oil based on multifunctional and high-quality additives that meet modern requirements. The article presents an analysis of the IHP-14M additive in Castrol Alpha SP 680 gear oil and the results of comparative tribological tests with foreign additives with the same functional properties.

Keywords: transmission oils, tribological properties, additives, corrosion, lubricating effect.

Introduction

It is known that the solution of the scope of lubricants for various purposes depends on the indicators of the physicochemical and operational properties of specific lubricants used in the machines and mechanisms used: oxidation, corrosion and extreme pressure, as well as tribological properties. Phosphorus, sulfur, nitrogen, carbonyl, carboxyl, etc. in the composition of active elements and organic compounds that provide various functional properties of oils. groups play a special role. The presence in the additives of high-quality structurally different organic compounds - dithiocarbonates, xanthates and trithiocarbonates of alkali metals, thionic and thiol sulfur - causes the creation of a continuous layer between rubbing metal parts [1-3].

Years of research have proven that in order for additives to have a high lubricating effect, they must contain elements such as sulfur, chlorine and phosphorus. Additives containing only phosphorus as an active element have a significant effect at moderate operating conditions, but a weak effect at high pressures. Sulfur-containing organic compounds form a group of universal additives that are effective against corrosion and abrasion in various operating modes [4-6].

At the Institute of Chemistry of Additives of the National Academy of Sciences of the Republic of Azerbaijan, a large research work has been carried out in this area, a number of

additives against aging and scratches have been created. Targeted research conducted at the Institute of Chemistry of Additives over a long period of time made it possible to determine the optimal composition of sulfur additives with high lubricating properties, and as a result, a group of additives that are quite effective against corrosion and scratching - IHP-14A., additives IHP- 14M, IHP-14M-MN (A.S. 525326 dated 04.11.74) were created.

In the Russian Federation, the production of the additive IHP-14M (S-metallyl-N, N-diethyldithiocarbamate) (A.c. 1761748A1, 09.08.90) was started, which is a new modification of the additive IHP-14A.

Methods

The article presents an analysis of the IHP-14M additive in Castrol Alpha SP 680 gear oil and the results of comparative tribological tests with foreign additives with the same functional properties.

Castrol ALPHA Sp 680 transmission grease, based on highly refined mineral oil, is used to lubricate gears in mechanisms. The fact that Castrol Alpha SP 680 oil has a high viscosity-temperature property ensures its ability to start the engine at low temperatures. The presence of various functional groups and elements in its composition ensures the required performance properties of this oil. Castrol Alpha SP 680 gear oil, along with lubricating properties, has high antioxidant and anti-foam properties. The disadvantage of the oil is that it has low corrosion and extreme pressure properties. Therefore, the goal of our research was to develop a universal high-quality gear oil based on multifunctional and high-quality additives that meets modern requirements. To do this, oil compositions were created with a number of external additives taken at specified concentrations [7,8].

The tribological properties of oil and oil formulations of Castrol Alpha SP 680 have been tested in a 4-ball friction machine according to international standards ASTM D-2596, ASTM D- 2266. The four-ball friction machine is a test setup consisting of three fixed (stationary) and one movable (movable) steel balls placed in a bowl.[9,10]

The anti-corrosion properties of the studied oil are evaluated by measuring the penetration load and corrosion centers during stripping. The performance varies with the applied load, so several tests are performed at different loads at the same time in order to correctly evaluate lubricant samples.

Anti-corrosion properties are often measured with an axial load of 1400N at room temperature and a rotational speed of the upper steel ball of 1420 rpm. The load continues up to a critical point until the complete destruction of the protective oil layer. Tribological properties are evaluated by the following indicators: welding load – PK, crisis load – PK, wear scar diameter - Dy, wear index SD.

Welding load (PC) is the definition of the smallest load that leads to wear of mechanisms and hardening of friction pairs [11-14].

Critical load (Pk) - characterizes the maximum strength of the continuity of the lubricant layer on the metal surface without scoring. The diameter of the bite mark (Di) is determined under a powerful microscope at least 0.02 mm. Dimensions are measured at the end of machine operation or when the maximum friction force is reached.

Abrasion index (Iz) - determines the degree of erosion of metal surfaces from initial load to welding load. This characterizes the last limit of its performance. Determination of the degree of corrosion of metal surfaces, characterizing the maximum performance of the lubricant from the

initial load to the welding load.

The results obtained from studies carried out on a four-ball grinder provide fairly reliable values for friction points in accordance with the world standard DIN 5151 350/4.

Results and discussion

The additives Lubrizol-10474, Petrolad-336 EP, DF-11 used in the research, taken in various concentrations, are highly effective extreme pressure additives [15-17]. The test results are shown in the table 1.

Table 1. Castrol Alpha SP 680 oil in 4-ball machine determination of tribological properties

COMPOSITIONS	Density additives, %	Tribological properties			
		Dy- N	Pk- N	Pc- N	Si-mm
1. Lubrizol-10474+oils *	3	729	1568	4410	0,85
2. Additive Petrolad -339+*	3	614	1235	3528	0,80
3. Additive Petrolad-336 EP+*	3	613	1235	3479	0,62
4.Oil Castrol ALPHA Sp 680+*	—	622	1382	3097	0,76
5. IXP-14m + oil*	3	659	1568	3479	0,84
6. Lubrizol -10474+oil*	2	580	1568	3097	0,80
7. Lubrizol -10474+1,5%DF-11+*	3	—	—	—	0,72
8. Petrolad-336 EP +1,0%oil DF-11+*	3	—	—	—	0,82
9. Lubrizol-10474+0,75% oil DF-11+*	1,5	—	—	—	0,70

As can be seen from the table, a 3% additive Lubrizol-10474 gives a high result. Lubrizol's high-performance additives are used productively by many car manufacturers. They perfectly protect DIM (internal combustion engines) from corrosion, deformation, corrosion. Perfectly protects the metal elements of the power unit from friction during movement. Anti-corrosion additives are considered active ingredient chemicals for use in motor oils. They create a strong and reliable film on the surface of parts, and at the same time ensure their safety and long-term operation.

To ensure functional properties and characteristics against acid, moisture and salt, manufacturers used film-forming substances in anti-corrosion additives. In addition, Lubrizol has deposit suppression and removal properties and prevents tarnishing of metal engine components.

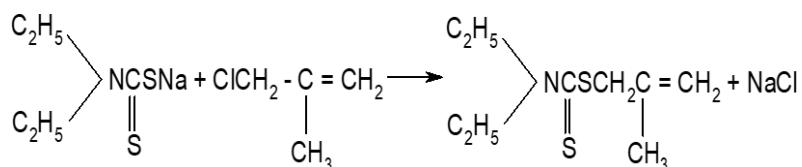
As for the overall density of additives, it may vary depending on the density of the protective coating. Thus, the composition of the additives provides protection for DYM metal elements from several weeks to a year, depending on the mileage and the frequency of oil changes. So, while Castrol ALPHA Sp 680 oil has a slip index of 622 N, a critical load of 1382 N and a welding load of 3097 N, with the addition of 3% Lubrizol 10474, the performance of this oil has a slip index of 729 N, and a critical load of 1568 N and a welding load 4410 N.

IHP-14M mentioned in the table The IHP-14m additive mentioned in the table is an invention belonging to the staff of the Institute of Chemistry of Additives of ANAS. Purposeful research conducted at the Institute of Chemistry of Additives over a long period of time made it possible to determine the optimal composition of sulfur additives with a high lubricating effect, and as a result, a group of additives that are quite effective against corrosion and peeling - IHP- Additives 14A, IHP-14M, IHP were created -14M-MN. The first of these additives, which came into

production and use, was the additive IHP-14A (S-allyl-N,N-diethyldithiocarbamate) (A.c. 525326, 04.11.74).

In 1990, the production of IXP-14M additive (S-metallyl-N,N-diethyldithiocarbamate) (A.c. 1761748A1 dated 08/09/90), a new modification of IXP-14A additive, was started in the Russian Federation[18].

Additives IHP-14M



In particular, it should be noted that modifications of the specified IHP-14 additive have been studied and used in gear oils.

Conclusion

Thus, the development of external anti-scratch and anti-scratch additives in Castrol Alpha SP 680 oil not only increases its high carrying capacity, but also prevents destructive corrosion and squealing at the micro level and meets modern requirements..

References

1. Мусаева Б.И., Фарзалиев В.М., Исмаилова Г.Г., Новоторжина Н.Н., Сафарова М.Р., Исмаилов И.П. // Смешанные эфиры ксантогеновых кислот, содержащие карбонильные, дитиокарбаминовую и тиоциановую группы и исследование их в качестве присадок, улучшающих трибологические характеристики масел. / Мир нефтепродуктов, 2021, №4, с.60-64.
2. Nağıyeva E.Ə., Novotorjina N.N., Qehrmanova Q.A.// Sürtkü yağlarına yeyilmə və sürtünməyə qarşı aşqarlar.//Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, №8, 2022, c.56-53.
3. N.N.Novotorjina, A.R.Sujayev, G.G.Ismayılova, M.R.Safarova, B.İ.Musayeva, Mammadhasanzadeh T.E. //High sulfur compounds as anti-seize additives for transmission oils.// Journal New Materials Compounds and Applications, 2021, Vol.5, №3, pp.192-197.
4. Кириченко Н.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы: Учеб. пособие для студ. учреждений сред. проф. образования [Текст] / Н. Б. Кириченко – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 208 с.
5. Reeves CJ, Menezes PL (2016) Advancements in eco-friendly lubricants for tribological applications: past, present, and future: ecotribology research developments—materials forming, machining and tribology, vol 2. Springer, Switzerland, pp 41–61. DOI 10.1007/978-3-319-24007-7 2
6. Zwierzycki W., Płyny eksplotacyjne do środków transportu drogowego, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2016, Pp. 300–302.
7. Tora B., Kurzac M., Czerwiński J. Utylizacja olejów przepracowanych. Czysta energia, czyste środowisko, Pp. 457–464, 2016.
8. Boniecki,R., Szala,G. Economic and environmental aspects of used oil treatment , - Problemy

- Eksplatacji – 2016.no. 3. Pp.165—177 .
9. ASTMD2596-97. <http://www.shxf17.com/pdf/ASTMD2596-97>.
 10. ASTM-d2266.<https://www.savantlab.com/astm-methods/savant-labs-astm-d2266-wear-preventive-characteristics-of-lubricating-grease-four-ball-method/>
 11. Jacob A.Sonibare, James A.Omoleye. Data on the treatment of used lubricating oil from two different sources using solvent extraction and adsorption, - Data in Brief, Volume 19, August 2018, Pages 2240-2252. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.07.003>
 12. Гнатченко И. И. Автомобильные масла, смазки, присадки: Справочное пособие. [Текст] / И. И. Гнатченко, В. А. Бородин, В. Р. Репников – М.: ООО Издательство «АСТ»; СПб.: Издательство «Полигон», 2000. – 360 с.
 13. Акчурна Т.Х., Казим-заде А.К., Нагиева Э.А., Мамедова А.Х./ Термоаналитические исследования модифицированной присадки алкилфенолятного типа. Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. №12. Стр. 19-22.
 14. Javadova H.A., Ramazanova Y.B., Yusifzadeh G.G., Maharramova Z.K., Jafarova I.A. Formulation of new lubricating compositions of M-20Бп engine oil for marine diesel engines. Theoretical & Applied Science. Philadelphia, USA. No 4(96).2021. Pp. 71-74.
 15. <https://www.brbb-international.com/lac/product/lube-oil-additives/tractor-oil-additives>.
 16. <https://www.ils.co.nz/ils/assets/downloads/SKU%20TDS/4102791.pdf>.
 17. The additive ДФ-11. <http://www.npp-qualitet.ru/katalog/prisadki/ditiofosfatnyie-prisadki/df-11.html>
 18. ИХП-14М(ТУ38.401-58-59-93). <https://www-chem21-info.translate.goog/article/31865/>

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МАСЛЕ CASTROL ALPHA SP 680

Фарзалиев Вагиф¹, Джавадова Агигат², Алиева Нармина³, Юсифова Аида⁴, Юсифзаде Гульшан⁵, Дадашова Теране⁶, Магеррамова Закия⁷

¹ Институт Химии Присадок имени Академика А.Гулиева, Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ Farzalievvaqif@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5089-233X>

² lab_djavadova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1483-7330>

³ narmina.aliyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-1181-466X>

⁴ aidausifova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8656-9307>

⁵ gulshan.yusifzadeh@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0957-1913>

⁶ t.dadashova67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0068-302X>

⁷ meherremova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6552-8867>

РЕЗЮМЕ

Трансмиссионная смазка Castrol ALPHA Sp 680 на основе минерального масла высокой очистки применяется для смазки шестерен в механизмах. Наличие в его составе различных функциональных групп и элементов обеспечивает необходимые эксплуатационные свойства этого масла. Трансмиссионное масло Castrol Alpha SP 680 наряду со смазывающими свойствами обладает высокими антиоксидантными и антипенными

свойствами. Недостатком масла является то, что оно обладает низкими коррозионными и противозадирными свойствами. Поэтому целью наших исследований была разработка универсального высококачественного трансмиссионного масла на основе многофункциональных и качественных присадок, отвечающего современным требованиям. В статье представлен анализ присадки ИХП-14М в трансмиссионное масло Castrol Alpha SP 680 и результаты сравнительных трибологических испытаний с зарубежными присадками с такими же функциональными свойствами.

Ключевые слова: трансмиссионные масла, трибологические свойства, присадки, коррозия, смазывающее действие.

YAĞLAYICI MATERIAL CASTROL ALPHA SP 680 YAĞINDA MÜXTƏLİF ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TRIBOLOJİ XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Fərzəliyev Vaqif¹, Cavadova Ağıqət², Əliyeva Nərminə³, Yusifova Aida⁴, Yusifzadə Gülsən⁵, Dadaşova Təranə⁶, Məhərrəmova Zəkiyyə⁷

¹ Akademik A.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ farzaliyevvaqif@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5089-233X>

² lab_djavadova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1483-7330>

³ narmina.aliyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-1181-466X>

⁴ aidayusifova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8656-9307>

⁵ gulshan.yusifzadeh@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0957-1913>

⁶ t.dadashova67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0068-302X>

⁷ meherremova@mail.ru, <http://orcid.org/0001-6552-8867>

XÜLASƏ

Yüksək təmizlənmiş mineral yağı əsasında Castrol ALPHA Sp 680 transmissiya yağı mexanizmlərdə dişli çarxların yağlanması üçün istifadə olunur. Tərkibində müxtəlif funksional qrupların və elementlərin olması bu yağıın tələb olunan performans xüsusiyyətlərini təmin edir. Castrol Alpha SP 680 transmissiya yağı sürtgü xassələri ilə yanaşı, yüksək antioksidant və köpük əleyhinə xüsusiyyətlərə malikdir. Yağıın dezavantajı onun aşağı korroziya və həddindən artıq təzyiq xüsusiyyətlərinə malik olmasınadır. Buna görə də tədqiqatımızın məqsədi müasir tələblərə cavab verən çoxfunksiyalı və yüksək keyfiyyətli aşqarlar əsasında universal yüksək keyfiyyətli transmissiya yağı hazırlamaq idi. Məqalədə Castrol Alpha SP 680 transmissiya yağında olan IHP-14M aşqarının təhlili və eyni funksional xassələrə malik xarici aşqarlarla müqayisəli triboloji sınaqların nəticələri təqdim olunur.

Açar sözlər: transmissiya yaqları, triboloji xassələri, aşqarlar, korroziya, sürtgü effekti

PROPANOLUN La- VƏ Pd- TƏRKİBLİ NaX SEOLİT KATALİZATORLARI İŞTİRAKİNDА OKSIDLƏŞMƏ PROSESİNİN TƏDQİQİ

Ə.D.Vəliyeva¹, P.A.Nadirov², C.İ.Mirzai³

¹ Qərbi Kaspi Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

³ Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ müəllim, esmer_elesgerli@mail.ru

² dosent, parvizn1971@mail.ru

⁴ professor, mirzacabrail@gmail.com

XÜLASƏ

Ion-mübadilə metodundan istifadə olunmaqla NaX seoliti və La, Pd metalları əsasında katalizator nümunələri sintez olunmuş və onların aktivliyi 423-723K temperatur intervalında n- propanolun oksidləşməsi prosesində tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin NaX nümunəsinə nisbətən modifikasiya olunmuş nümunələr üzərində spirtin çevrilmə dərəcəsi və reaksiya məhsullarının çıxımı xeyli artır. Aparılmış tədqiqatlara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən kiçik temperaturlarda spirtin molekulda xili və molekullararası dehidratlaşması reaksiyaları üstünlük təşkil etdiyi halda, temperaturun yüksək qiymətlərində onun parsial və tam oksidləşməsi reaksiyaları sürətlənir. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin NaX seolitinin modifikasiya üsulu sintez olunmuş katalizatorun faza tərkibini və aktiv komponentin ölçüsünü optimallaşdırmağa imkan verir ki, bu da əsas reaksiya məhsullarının çıxımını tənzimləməyə və reaksiyanın temperatur həddini aşağı salmağa imkan verir.

Açar sözlər: kataliz, seolit, spir, oksidləşmə.

Giriş

Seolitlərin müxtəlif keçid metalları ilə modifikasiya olunması nəticəsində qiymətli katalizatorların alınması müasir katalizdə aktual məsələlərdən biridir. Seolitin qəfəsində qələvi və ya qələvi-torpaq metalin keçid metalı ilə əvəz olunması nəticəsində onun katalitik xüsusiyyətləri, o cümlədən, o cümlədən, oksidləşdirici-reduksiyaedici xüsusiyyətləri kəskin artır. Məlum olduğu kimi, son zamanlar nano ölçülü katalitik sistemlər iştirakında baş verən proseslərə maraq çox artmışdır. Bu istiqamətdə aparılan işlərin əsasını nanoquruluşlu hissəciklərə məlik katalitik sistemlərin sintezi metodlarının işləniləb hazırlanması, onların quruluş və morfologiyasının müəyyən olunması, katalizatorun əsas xüsusiyyətlərini dəyişməyə imkan verən üsulların müəyyən olunması təşkil edir [1-3].

Praktikada spirtlərin konversiyasını müxtəlif katalizatorlar üzərində aparmaq olar. Bu prosesin ənənəvi katalizatorları seolitlər hesab olunurlar. Qeyd olunan prosesdə seolitlərintəbqi halında tədqiqatçının katalizatorun quruluş tipini və məsamələrin ölçüsünü irəlicə-dən seçmək və bununla da prosesi arzuolunan istiqamətə yönəltmək imkanı var. Spirtlərin, o cümlədən etanol, n-propanol kimi kiçik molekul kütləli biratomlu spirtlərin seolitlər üzə-

rində çevrilməsi ümumilikdə mürəkkəb proses kimi şəraitdən asılı olaraq bir neçə mərhələdə gedir. Bu prosesin xüsusiyyətlərinin araşdırılması bu gün neft-kimya sənayesi kompleksinin aktual məsələlərindən biridir [4-6].

Təcrübi hissə

İlkin NaX seolitindən ion – mübadilə yolu ilə müxtəlif tərkibli NaLaX katalizatoru nümunələri alınmışdır. Ion - mübadilə prosesi LaCl_2 duzunun 0,1N məhlulunu NaX üzərinə əlavə edilib, 80°C temperaturda fasıləsiz olaraq qarışdırılmaqla həyata keçirilmişdir. Proses məhlulun 6 saatdan bir dəyişdirilməsilə aparılmışdır. Sonra məhlul süzülmüş və ayrılan kütlə 120°C temperaturda qurudulmuşdur. Sonda alınmış kütlə 1-2 mm ölçүyə malik dənəvər formada xirdalılmış və 600°C temperaturda 5 saat müddətində közərdilmişdir. Bu metodla tərkibində 1,0; 5,0 və 10,0 % La olan katalizator nümunələri alınmışdır.

NaPdX tərkibli katalizatorları hazırlamaq üçün də ion – mübadilə metodundan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə PdCl_2 duzunun 0,1N məhlulunu NaX üzərinə əlavə etməklə və 80°C temperaturda fasıləsiz olaraq qarışdırılmaqla həyata keçirilmişdir. Proses məhlul 6 saatdan bir dəyişdirilməklə aparılmışdır. Sonra məhlul süzülmüş və ayrılan kütlə 120°C temperaturda qurudulmuşdur. Sonda alınmış kütlə 1-2 mm ölçülü dənəciklər şəklinə salınmış və 600°C temperaturda 5 saat müddətində közərdilmişdir. Daha sonra alınmış kütlə 573K temperaturda H_2 qazı axınından keçirdilərək seolitin qəfəsinə daxil olan Pd^{+2} ionu neytral hala (Pd^0) keçirilmişdir. Bu metodla tərkibində 0,1; 0,5 və 1,0 % Pd olan NaPdX katalizator nümunələri alınmışdır.

Sintez olunmuş katalizatorların aktivliyinin tədqiqi n-propanolun hava oksigeni mühitində çevrilməsi prosesində aparılmışdır. Proses $423-773\text{ K}$ temperatur intervalında boru formalı reaktorla təmin olunmuş axınlı qurğuda reallaşdırılmışdır. Tədqiqat üçün götürülən katalizatorun həcmi 5 ml, ilkin reaksiya qarışığının reaktora verilmə sürəti isə 2400 saat^{-1} olmuşdur. Spir: hava qarışığının reaktora 1:10 nisbətində verilmişdir. İlkin maddələrin və reaksiya məhsullarının analizi üçün xromotoqrafik metoddan istifadə olunmuşdur [7,8].

Alınmış nəticələr və onların müzakirəsi

İon-mübadilə metodu ilə NaX seolitinin La metalı ilə modifikasiya olunmuş formaları üzərində etanolun çevrilmə prosesi tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatlarda istifadə olunmuş katalizator nümunəsində La kationunun miqdarı 1,0; 5,0 və 10,0 % təşkil etmişdir. Reaksiya məhsullarının temperaturdan asılı olaraq paylanması cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldəki nəticələrdən göründüyü kimi temperaturun artması ilə spirtin konversiyası artır və NaLaX (10,0 % La) katalizatorunda öz maksimal qiymətini alaraq 89,8 % təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən aşağı temperaturlarda spirtin molekuladxili və molekullararası dehidratlaşması baş verdiyindən reaksiya məhsulu əsasən etilendən və dietil efirindən ibarət olur. Lakin temperaturun artması ilə spirtin oksidləşmə reaksiyası nisbətən sürətlənir. Bunun nəticəsi olaraq reaksiya məhsulunda asetaldehidin və karbon 4-oksidin çıxımı artır. Ancaq buna baxmayaraq, ən yüksək temperaturda belə CO_2 və asetaldehidin çıxımı böyük qiymət almır və uyğun olaraq 7,2 və 7,4 % təşkil edir.

Bələliklə, aparılmış tədqiqatlara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, verilmiş La tərkibli katalizator nümunələri üzərində etanolun əsasən dehidratlaşması baş verir. Digər tərəfdən reaksiya məhsullarında dietil efirinin çıxımının daha yüksək olması onu sübut edir ki, etanolun əsasən molekullararası dehidratlaşması baş verir.

Cədvəl 2-də etanolun NaPdX katalizator nümunələri üzərində çevrilməsindən alınmış nəticələr verilmişdir. Alınmış nəticələrdən göründüyü kimi etanolun Pd tərkibli NaX katalizatoru

üzərində çevrilməsi prosesində metalin miqdarının artması ilə spirtin konversiyası artır. Təbiidir ki, spirtin çevrilmə dərəcəsi temperaturla düz mütənasib olaraq artır. Belə ki, spirtin konversiyasının maksimal qiyməti 723 K temperaturda NaPdX (1,0 % Pd) nümunəsinə uyğun gəlir və 98,0 % təşkil edir. Cədvəldə verilmiş nəticələr onu deməyə əsas verir ki, təxminən 473 K temperatura qədər əsasən spirtin dehidratlaşması baş verir. Belə ki, 473 K temperaturda NaPdX (1,0 % Pd) nümunəsi üzərində etanolun çevrilməsi zamanı etilenin çıxımı 14,5 %, dietil efirinin çıxımı isə 40,0 % təşkil edir.

Cədvəl 1. Etanolun NaLaX katalizatoru üzərində çevrilməsi nəticələri

Katalizator	Temperatur, K	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Spirtin konversiyası, %
		CO ₂	C ₂ H ₄	Dietil efiri	Asetaldehid	
NaLaX (1,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,0	2,0	33,0	1,2	38,2
	523	2,6	3,4	36,8	1,8	44,6
	573	3,4	4,3	41,2	2,3	51,2
	623	3,6	10,1	44,3	3,2	61,2
	673	4,1	13,4	46,7	4,5	66,5
	723	5,2	14,2	48,6	5,6	73,6
NaLaX (5,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,6	3,0	34,6	1,6	41,8
	523	2,9	3,4	37,6	2,2	46,1
	573	3,6	4,8	44,4	2,8	55,6
	623	4,2	11,8	47,6	3,6	67,2
	673	5,8	12,2	49,3	5,2	72,5
	723	6,2	14,5	54,8	6,4	81,9
NaLaX (10,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,8	3,5	39,1	2,1	47,5
	523	3,4	3,8	39,4	2,8	49,4
	573	4,2	13,0	46,1	3,6	66,9
	623	4,8	14,2	50,0	4,6	73,6
	673	5,4	16,2	51,9	6,1	79,6
	723	7,2	18,4	56,8	7,4	89,8

Cədvəl 2. Etanolun NaPdX katalizatoru üzərində çevrilməsinin nəticələri

Katalizator	Temperatur, K	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Spirtin konversiyası, %
		CO ₂	C ₂ H ₄	Dietil efiri	Asetaldehid	
NaPdX (0,1%Pd)	423	0,0	2,0	4,3	0,0	6,3
	473	5,2	12,8	42,4	2,1	62,5
	523	38,1	1,2	3,9	41,2	84,5
	573	62,5	0,8	2,2	20,0	88,5
	623	76,6	0,4	1,2	18,1	92,4
	673	76,6	0,4	1,1	18,0	96,1
	723	77,5	0,3	1,0	18,0	96,8
NaPdX (0,5%Pd)	423	0,0	3,0	5,1	0,0	8,1
	473	6,4	13,2	43,3	2,8	86,5
	523	39,3	1,1	4,2	44,7	89,3
	573	69,3	0,7	0,6	20,6	91,2
	623	75,2	0,5	0,2	18,2	94,1

	673	77,2	0,4	0,1	18,1	95,8
	723	79,2	0,3	0,0	18,1	97,6
NaPdX (1,0%Pd)	423	0,0	4,0	5,4	0,0	9,4
	473	9,8	14,5	40,0	1,2	65,5
	523	48,5	1,1	3,1	37,1	89,8
	573	71,2	1,0	2,8	17,9	92,9
	623	77,2	0,9	1,1	17,0	96,7
	673	78,4	0,8	1,0	17,0	97,8
	723	83,2	0,6	0,2	14,0	98,0

Yuxarıda verilmiş nəticələrdən alınır ki, nisbətən aşağı temperaturlarda Pd və La tərkibli NaX katalizator nümunələri üzərində etanolun çevrilməsi xaraktercə demək olar ki bir-birindən fərqlənmir. Ancaq 523 K temperaturdan başlayaraq Pd tərkibli katalizator nümunələri üzərində karbon qazının və asetaldehidin çıxımı kəskin artır. Asetaldehidin maksimal çıxımı NaPdX (0,5 %) nümunəsinə uyğun gəlir və 523 K temperaturda 44,7 % təşkil edir. Bütün nümunələr üzərində qeyd olunan temperaturda efirin miqdarı isə kəskin azalır. Karbon qazının maksimal çıxımı isə NaPdX (1,0 %) nümunəsinə uyğun gəlir və 723 K temperaturda 83,2 % təşkil edir. Buradan alınır ki, təxminən 473 K-dən yüksək temperaturlarda efirin karbon qazına oksidləşmə reaksiyası və eyni zamanda spirtin asetaldehidə oksidləşmə reaksiyası sürətlənir. 523 K temperaturdan yüksək temperaturlarda isə asetaldehidin tam oksidləşməsi sürətlənir.

References

1. Gaigneaux, E.M., De Vos, D. E., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Ruiz, P., Poncelet, G., & Grange, P. (2002).
2. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Elsevier, 354. Henry, C. R. (2007).
3. Catalysis by nanoparticles. In Nanocatalysis (pp. 245-268). Springer, Berlin, Heidelberg. Khalaji, A.D. (2013). Preparation and characterization of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition of nickel (II) Schiff base complexes [Ni (salophen)] and [Ni (Mesalophen)]. Journal of Cluster Science, 24(1), 209-215.
4. Korobitsyna, L.L., Velichkina, L.M., Vosmerikov, A.V., Radomskaya, V.I., Astapova, E.S., Ryabova, N.V., & Agapヤatova, O.A. (2008). Ultra-high-silica ZSM-5 zeolites: Synthesis and properties. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 53(2), 169-173. Murphy, D.M. (2008).
5. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectroscopy of polycrystalline oxide systems. Metal Oxide Catalysis, 1-50. Purnomo, C.W., Salim, C., & Hinode, H. (2012). Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. Microporous and Mesoporous Materials, 162, 6-13. Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., & Yan, X. (2009).
6. Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. Journal of Nanomaterials, 2009. Suryanarayana, C., Grant, N.J.N.Y. (1998). A Practical Approach Plenum Press. New York.
7. Min, H. K.; Kim, Y. W.; Kim, C.; Ibrahim, I. A. M.; Han, J. W.; Suh, Y. W.; Jung, K. D.; Park, M. B.; Shin, C. H. Phase Transformation of ZrO₂ by Si Incorporation and Catalytic Activity for Isopropyl Alcohol Dehydration and Dehydrogenation. Chem. Eng. J. 2022, 428, 131766 DOI: 10.1016/j.cej.2021.131766
8. Almashhadani H, Samarasinghe N, Fernando S. Dehydration of n-propanol and methanol to produce etherified fuel additives. AIMS Energy. 2017;5(2):149-162.

STUDY OF THE OXIDATION PROCESS OF PROPANOL INVOLVING La- AND Pd- CONTAINING NaX ZEOLITE CATALYSTS

A.D. Valiyeva¹, P.A. Nadirov², C.I. Mirzai³

¹ West Caspian University, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

³ Baku State University, Baku, Azerbaijan

¹ teacher, esmer_elesgerli@mail.ru

² docents, parvizn1971@mail.ru

⁴ professor, mirzacabrail@gmail.com

ABSTRACT

Catalyst samples based on NaX zeolite and La, Pd metals were synthesized using the ion- exchange method and their activity was studied in the process of n-propanol oxidation in the temperature range of 423-723K. It was determined that the degree of conversion of alcohol and the yield of reaction products on the modified samples are significantly increased compared to the original NaX sample. According to the conducted studies, it was determined that at relatively low temperatures, the intramolecular and intermolecular dehydration reactions of alcohol prevail, while at high temperatures, its partial and complete oxidation reactions accelerate. It was determined that the method of modification of primary NaX zeolite allows to optimize the phase composition of the synthesized catalyst and the size of the active component, which allows to adjust the yield of the main reaction products and lower the temperature limit of the reaction.

Key words: catalysis, zeolite, alcohol, oxidation.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНОЛА С УЧАСТИЕМ LA- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ NaX ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Валиева А.Д.¹, Надиров П.А.², Мирзай С.И.³

¹ Западно-Каспийский университет, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

³ Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

¹ преподаватель, esmer_elesgerli@mail.ru

² доцента, parvizn1971@mail.ru

⁴ профессор, mirzacabrail@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Методом ионного обмена синтезированы образцы катализаторов на основе цеолита NaX и металлов La, Pd и изучена их активность в процессе окисления н-пропанола в интервале температур 423-723К. Установлено, что степень конверсии спирта и выход продуктов реакции на модифицированных образцах значительно увеличиваются по сравнению с исходным образцом NaX. По данным проведенных исследований установлено, что при относительно низких температурах преобладают реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации спирта, а при высоких температурах ускоряются реакции

его частичного и полного окисления. Установлено, что метод модификации первичного цеолита NaX позволяет оптимизировать фазовый состав синтезируемого катализатора и размер активного компонента, что позволяет регулировать выход основных продуктов реакции и снизить температурный предел реакции.

Ключев: катализ, цеолит, спирт, окисление.

İON MAYELƏRİ İŞTİRAKINDA SİNTEZ OLUNMUŞ (OLİQO) ALKİLLƏŞMİŞ MƏHSULLAR ƏSASINDA KOMPOZİSİYALAR

Seyidova X.H.¹, Nəcəfova-Əliyeva G.S.², Babaşova Y.M.³, Aliyeva R.V.⁴, Əliyeva F.X.⁵

^{1,3,4,5}, ARETN akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu, Azərbaycan, Bakı

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ seidovakh@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-8451-064x>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6487-1532>

ABSTRACT

Təqdim edilən məqalədə Heydər Əliyev adına Neft Emalı zavodundan alınan mineral yaqlar və ARETN NKPI-də ion maye katalitik sistemlər iştirakında α -olefinlərin olikomerləşməsindən və aromatik karbohidrogenlərlə (oliqo)alkilləşməsindən alınan OM və OAM əsasında müxtəlif tərkibli kompozisiyalar hazırlanmış və fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən edilmişdir. İstifadə edilən ilkin komponentlərin təbiəti və miqdardından asılı olaraq müxtəlif təyinatlı kompozisiyalar almaq mümkün olmuşdur.

Keywords: ion mayeləri, olikomerləşmə, oliqoalkilləşmə, yağ kompozisiyaları, özlülük indeksi.

Giriş

Məlumudur ki, XXI əsrə qarşıda dayanan ən ümdə və qlobal problemlərdən biri ətraf mühitin qorunmasıdır. Müasir dövrdə sənayedə tullantılara nəzarət metodunun, habelə kimya prosesləri zamanı yaranan zərərli tullantıların utilizasiyası əvəzinə prinsipial olaraq öncədən “Yaşıl kimyaya” keçilməsi aktual hesab olunur. “Yaşıl kimya” lazım olan maddəni, məhsulu istehsalın hər bir mərhələsində ətraf mühitə ziyan vurmadan almağa imkan verir. Sənaye proseslərində “Yaşıl kimya” metodlarından istifadə olunması istehsala çəkilən xərcərin azaldılmasına gətirib çıxarır, belə ki, bu zaman proses vaxtı yaranan aralıq məhsulların, istifadə olunmuş həllədicilərin və digər tullantıların ləğv edilməsinə və emal mərhələlərinə ehtiyac qalmır. Mərhələlərin sayının azaldılmasının nəticəsi olaraq enerjiyə qənaət edilməsi, həmçinin istehsalın iqtisadi-ekoloji göstəricilərinə müsbət təsir göstərir.

“Yaşıl kimya” konsepsiyasında [1] ion mayeləri (İM) xüsusi yer tutur. Bir qayda olaraq, IM stabilidir, praktiki olaraq ucucu deyil, təhlükəsizdir, bir çox qeyri-üzvi (metal)üzvi birləşmələri, qazları və s. yaxşı həll edir. Bu katalitik sistemlərin iştirakı ilə bir sıra kimyəvi reaksiyaları - olikomerləşmə, polimerləşmə, alkilləşmə, asilləşmə və s. həyata keçirmək olur. Ion mayeləri iştirakında həyata keçirilən proseslər ekoloji və iqtisadi əlverişlidir. Belə ki, bu zaman ion mayelərini dəfələrlə təkrar istifadə etmək, prosesə qaytarmaq, alınan məqsədli məhsulu iki fazalı kataliz şəraitində asanlıqla ayırmak mümkündür.

ARETN akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstititunda mərhum akademik A.H.Əzizovun rəhbərliyi ilə [2,3] ion maye katalitik sistemlərində müxtəlif proseslər üzrə (oliqomerləşmə, alkilləşmə, ekstraksiya və s.) tədqiqatlara başlanılmış və hal-hazırda da bu istiqamətlər üzrə geniş elmi-praktiki işlər aparılır [4-7].

Təqdim olunan məqalədə ion maye katalitik sistemlərin iştirakı ilə α -olefinlərin olikomerləşməsi və aromatik karbohidrogenlərlə (oliqo)alkilləşməsi ilə alınan fraksiyalar əsasında yüksək keyfiyyətli kompozisiya məhsullarının hazırlanması və fiziki-kimyəvi göstəricilərinin

təyini üzrə nəticələr verilmişdir.

Təcrübi hissə

İlkin maddələr

Təcrübələrdə istifadə edilmiş ilkin maddələr qovulmuş və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malik olmuşdur. İstifadə olunan α -olefinlər və ion maye katalitik sistemlərin sintezi üçün istifadə olunacaq susuzlaşırılmış $AlCl_3$ və müxtəlif aminhidroxloridlərin (AHX) (trietilaminhidroxlorid - TEAHX, piridinhidroxlorid - PHX və dietilaminhidroxlorid -DEAHX) Almanıyanın Alfa Aesar, Johnson Matthey Company və ABŞ-in Aldrich firmasının istehsalının məhsuludur. İstifadə olunan α -olefinlər təcrübələrdən önce qovulub, qurudulub və təsirsiz mühitdə Şlenq qablarında saxlanılır.

Ion maye katalitik sistemləri hazırlamaq üçün əvvəl tutumu 250 ml olan üçboğazlı kolba azot ilə üfürülür. Öncədən hesablanmış miqdarda $AlCl_3$ və vakuum altında qurudulmuş aminhidroxlorid duzu (AHX) kolbaya daxil edilir. Qarışq intensiv surətdə qarışdırılır, bir neçə dəqiqə keçdikdən sonra ekzotermik reaksiya baş verir və nəticədə İMKS şəffaf özlü maye halında alınır. Daha sonra qarışdırıcı və termometr ilə təchiz edilmiş içində öncədən sintez edilmiş kolbaya α -olefinlər təsirsiz qaz mühitində damcı qılıfı vasitəsilə əlavə edilir. (Oliqo)alkilləşmə prosesi üçün isə tədricən kolbaya katalizator üzərinə aromatik karbohidrogen, daha sonra α -olefin əlavə edilir. Reaksiyanın temperaturunu götürürlən monomer və şəraitə uyğun müxtəlif temperaturlarda (50-100°C) 1-3 saat ərzində aparılıb. Reaksiya ekzoterma ilə müşahidə olunur, ona görə də lazımi tempeturda prosesi aparmaq üçün soyuducudan istifadə olunur. Proses başa çatdıqdan sonra, oliqomerizat ayrılır, təmizlənir və vakuumda qovulur və müvafiq fraksiyalara ayrılır. Təqdim olunan məqalədə yağı kompozisiyalairının komponeti kimi istifadə olunacaq oliqomer yağı fraksiyası (OM) (q.b. \geq 350) və (oliqo)alkilaromatik yağı fraksiyası kimi (OAM) (q.b. \geq 250) götürülmüşdür.

Mineral yaqlar (MY) Heydər Əliyev adına Neft Emalı Zavodundan götürülüb.

Müxtəlif mineral yaqlar, yağı distillatları, OM və OAM əsasında kompozisiyalar termostatlaşdırılmış şəraitdə hazırlanmışdır.

İstifadə olunan cihazlar:

OM və OAM müxtəlif analiz usulları, o cümlədən NMR-(«BRUKER» (Almaniya) firmasının impulslu Furye-spektrometrində), İQ- (“Lambda Scientific” (Avstraliya) firmasının FT-İR-7600 spektrofotometrində və Perkin Elmer firmasının “Spectrum One” spektrofotometrində (ABŞ)) və s. identifikasiya edilmişdir.

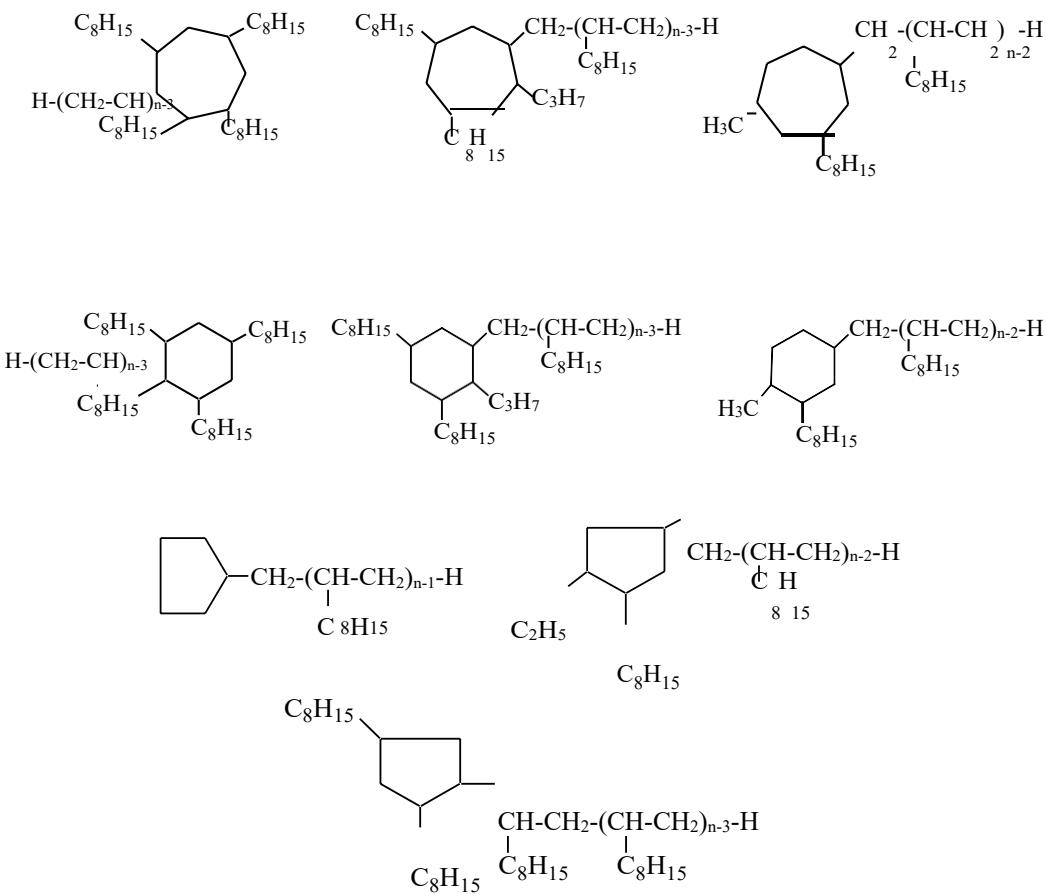
Mineral yaqlar, sintetik yağı fraksiyaları, distillatlar əsasında hazırlanmış kompozisiyanın fiziki-kimyəvi göstəriciləri - özlülük göstəriciləri Stabinger SVM cihazında ASTM D445 metodikası ilə, sixlıq DMA 4500M cihazında ASTM D5002 metodikasılə, şüa sinma əmsalı Abbemat 500 cihazında, turşu və yod ədədi müvafiq olaraq ASTM D3242, ГОСТ 5985-79 və ГОСТ 2070-82 metodikaları ilə müəyyən edilmişdir.

Nəticələr və müzakirəsi

Məlumdur ki, sənaye və texnologiyanın sürətli inkişafi ilə əlaqədar tətbiq olunan sürtkü yaqlarının keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılması zərurətini yaradır. Bu istiqamətdə də ion mayeləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

ARETN NKPI-də ion mayeləri iştirakında alınan OM və OAM unikal tərkibə malikdir. Belə ki, hər iki fraksiya tərkibində ikiqat rabitə saxlamır və əlavə hidrogenləşmə mərhələsini tələb etmir [8-12]. İQ, PMR və ^{13}C NMR metodlarının kombinasiyasından OM və OAM struktur

quruluşlarının tədqiqi göstərmişdir ki, hər iki məhsulun tərkibində ikiqat rabitə praktik olaraq qalmır, əksinə OM oliqoalkilnaften strukturuna malikdir, OAM isə aromatik halqada uzun zəncirli alkil fragmentləri saxladığı təsdiq edilmişdir [13-15]. OM oliqoalkilnaften yağı fraksiyaları kimi, OAM isə oliqoalkilaromatiknaften məhsullar kimi adlandırılmış və aşağıdakı quruluşda naften halqalarını tərkibində saxladığı müəyyən olunmuşdur (şəkil 1 və 2). Belə ki, dodesen-1-in İMKS iştirakında oliqomerləşməsindən alınan oliqododesenin (q.b.250-q.s.350°C) fraksiyasiñın kütlə-xromatoqrammasında bəzi tsiklik strukturlarının fraqmetləri müşahidə edilmişdir (şəkil 1).



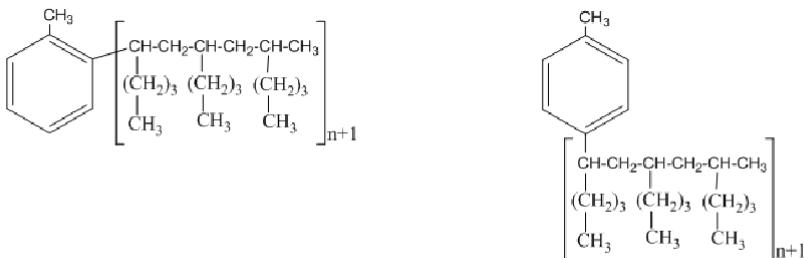
Şəkil 1. İMKS iştirakında dodesen-1-in oliqomerləşməsindən alınan OM-in (q.b.250-q.s.350°C) fraksiyasiñın kütlə-xromatoqrammasında bəzi tsiklik strukturlarının fraqmetləri

Şəkil 1-dən göründüyü kimi dodesen-1-in oliqomerləşməsi zamanı $n \geq 3$ olduğu halda, oliqomerləşmə məhsulları əsas etibarı ilə ümumi quruluşa malik tsikopentenin, tsikohexenin və tsikloheptanın törəmələrindən təşkil olunur. Bu nəticələr digər analiz metodları ilə də təsdiqlənmişdir. İMKS iştirakında oliqoalkilnaften yağlarının selektiv surətdə əmələ gəlməsi katalitik “yumşaq” kation-anion xarakterdə olması və prosesin ion-maye və üzvü təbəqələr arasındaki səthdə həyata keçirilməsi ilə əlaqədardır.

(Oliqo)alkilləşmə prosesi zamanı isə oliqoalkilləşmə, tsikilləşmə və oliqomerləşmənin baş verməsi göstərilir. İMKS tərkibindən asılı olaraq bu prosesləri tələb olunan “marşrutlara” uyğun olaraq tənzimləmək mümkün olur. OAM-in analiz nəticələrinə əsasən müəyyən olunur ki, hər bir

halda əsas reaksiya kimi alkilləşmiş aromatik halqada əvəzolunma oliqomer zəncirlər ilə başa çatır. Bu zamanı hər bir halda aromatik halqada əvəzolunmuş alkil zəncirləri alkilləşdirici

komponent olan olefinin oliqomeri şəklində olur. Bu halda proses zamanı ilkin olaraq oliqomerləşmənin, sonra isə oliqoalkilləşmənin getdiyi sübut edilir (şəkil 2).



Şəkil 2. İMKS iştirakında heksen-1-in toluolda (oliqo)alkilləşməsindən alınan OAM-in struktur fraqmetləri

Göründüyü kimi OM və OAM tərkiiндə parafin, naften və aromatik fraqmentlər saxlayır ki, bu da yağ fraksiyalarına quruluş oxşarlığı təşkil edir. İon mayeləri iştirakında alınan OM ($q.b.\geq 350$) və OAM ($q.b.\geq 250$) qaynama başlangıcına görə müxtəlif yaq və yanacaq fraksiyalarının kompaundlaşdırılmasında gərkəli komponentlər kimi istifadə oluna bilər. Bununla əlaqədar olaraq xloralüminat tipli ion maye katalitik sistemlərin və onların müxtəlif metal-komplekslər ilə modifikasiya olunmuş formaları iştirakında C_6-C_{12} α -olefinlərin oliqomerləşməsi və (oliqo)alkilləşməsi üzrə elmi-tədqiqat işləri müxtəlif yaq kompozisiyalarının hazırlanması üzrə davam etdirilmişdir. Bunları nəzərə alaraq, müxtəlif mineral yaqlar və yaq fraksiyaları əsasında kompozisiyalar hazırlanmışdır. Mineral yaqlar kimi AK-15, T-30 və T-46 mineral yaqları (Y) və yaq distillatları (YD) istifadə olunmuşdur. Bu mineral yaqları və distillatlarının və onlar əsasında hazırlanmış kompozisiyaların fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Mineral yaqlar əsasında hazırlanan kompozisiyaların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Nümu-nələr	Kompozisiyanın tərkibi				Kinematik özlülük V_{40}/V_{100}	Özlülük indeksi	Şüa sıxma əmsalı, 20°C	Sıxlıq, qr/sm ³	Alışma tempe-raturu
	MY	OAM, %	OM ($\geq C_{22}$), %	OM ($\geq 350^{\circ}\text{C}$), %					
1	AK-15	-	-	-	-/15,9	49	-	-	-
2	T-30Y	-	-	-	45,57/5,86	53,5	1,4967	0,9100	-
3	T-46Y	-	-	-	76,35/10,12	54	1,4986	0,9003	-
4	T-30Y	15	-	-	33,08/5,17	78	-	-	-
5	T-46 YD	-	-	-	80,69/7,95	45,7	1,5023	0,9118	+138
6	T-46Y	5	-	-	56,9/7,30	84	1,4967	0,9032	-
7	T-46Y	5	5	-	75,24/9,41	101	1,4957	0,9007	-
8	T-46Y	8	7,23	-	76,23/9,98	112	1,4958	0,8963	-
9	T-46Y	5	7,23	5	51,7/8,12	128	1,4971	0,9020	-
10	T-46YD	5	-	-	-	-	1,5018	0,9096	+189
11	T-46YD	5	5	-	-	-	1,5003	0,9082	+197
12	T-46YD	8	3,2	-	-	-	1,5006	0,9010	+183
13	T-46YD	-	-	5	-	-	1,5000	0,9071	+199
12	AK-15	15	-	-	50,49/6,73	82	-	-	-

Cədvəl 1-dən də göründüyü kimi mineral yaqlar əsasında hazırlanan kompoziya

məhsullarının fiziki-kimyəvi göstəriciləri ilkin yağıla müqayisədə yüksəlir.

Bələliklə, sintetik yağ komponentlərindən istifadə etməklə neft yaqlarında özlülük aşqarlarının miqdarını azaltmaq mümkün olur, sintetik komponentin hesabına belə yaqların özlülük indeksini yüksəltmək olur.

References

1. Anastas, P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T.Anastas, J.C.Warner // USA, New York: Oxford University Press, – 2000. – 135 p.
2. Азизов А.Г., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Ионные жидкости и их применение. Баку: Издательство «Элм», 2010, 580 с.
3. Akif Həmid oğlu Əzizov. Biblioqrafiya. Bakı: “Müəllim” nəşriyyatı, 2018. 306 s.
5. NKPI-nin 90 illik inkişafı: keçmişin təcrübəsindən-gələcəyin layihələrinə. Baş elmi redaktor akademik V.M.Abbasov /Bakı: “Elm” nəşriyyatı, 2019, - 764 s.
6. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M. /Ion mayeləri sintezi və tətbiqi, 2022, 331 s.
7. Ибрагимова М.Дж., Пашаева З.Н./ Ионные жидкости в химии полимеров,2021, 252 с.
8. Seyidova X.H. α-Olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi sahəsində müasir vəziyyət. /Journal of Baku Engineering University and Biology. Chemistry and Biology, V.6, N.1, 2022, s. 19-31.
9. Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В. , Аскерова А.С. Олигомеризация C7 и C10 в олигоалкилнафтеновые масла в присутствии ионно-жидкостных катализитических систем // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2011, №11, с. 61-66.
10. Аскерова Х.Г., Азизов А. Г., Алиева Р. В., Ахмедбекова С. Ф. Олигомеризация додециена-1 в присутствии новых ионно-жидкостных катализитических систем // Технологии нефти и газа, 2013, №4, с. 32-36
11. Azizov A.H., Aliyeva R.V. Asgerova Kh. H. Oligoalkynaphthenic (C6-C12) oils obtained in the presence of Ti-containing ionic-liquid catalysts // Green and Suitable chemistry, 2013, №3,p. 18-26.
12. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Н., Бекташи Н.Р., Кулиев А.Д Молекулярные характеристики олигоалкилнафтеновых масел полученных олигомеризацией C8-C12- α-олефинов в присутствии Ti-содержащих ионно-жидкостных катализитических систем // АвтоГазЗаправочный Комплекс+Альтернативное топливо, 2013, №3 (72) с. 22-26.
13. Azizov A. H., Aliyeva R. V. , Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids // American Journal of Chemistry and Application, 2015; 2(3), p. 21-26.
14. Babaşova, Y.M. Neft fraksiyasından alınan oliqoalkilatlar və poliolefilər əsasında kompozitlərin istilik-fiziki xassələrinin tədqiqi // Bakı: Azərbaycan Neft Təsərrüfatı, 2020. №4, s. 61-66.
15. Бабашова, Э.М. Синтез металлокомпозитов и исследование их в реакциях (олиго)алкилирования // Baku: Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, 2020, 4(2), p.152-159.
16. Э.М.Бабашова, Н.Р.Бекташи, Х.Г.Сейдова. Молекулярные характеристики (олиго)алкилатов, полученных в присутствии ионных жидкостей // Нефтепереработка и Нефтехимия, 2021. №1, с. 23-28.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ (ОЛИГО)АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С УЧАСТИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Сеидова Х.Х.¹, Наджафова-Алиева Г.С.², Бабашова Э.М.³, Алиева Р.В.⁴, Алиева Ф.Х.⁵

^{1,3,4,5}, Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Ю.Г.Мамедалиева ARETN, Баку, Азербайджан

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку

¹ seidovakh@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-8451-064x>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6487-1532>

РЕЗЮМЕ

В представленной статье на основе минеральных масел, полученных с НПЗ имени Гейдара Алиева, а также ОМ и ОАМ, полученных в результате олигомеризации α -олефинов и (олиго)алкилирования ароматическими углеводородами в ионных жидкостных катализитических системах в ИНХП, приготовлены композиции различного состава. Определены их физико-химические параметры. В зависимости от природы и количества используемых первичных компонентов можно было получать составы различного назначения.

Ключевые слова: ионные жидкости, олигомеризация, олигоалкилирование, масляные композиции, индекс вязкости.

COMPOSITIONS BASED ON (OLIGO)ALKYLATED PRODUCTS SYNTHESIZED IN THE PARTICIPATION OF ION LIQUIDS

Seidova Kh.H.¹, Najafova-Aliyeva G.S.², Babashova Y.M.³, Aliyeva R.V.⁴, Aliyeva F.X.⁵

^{1,3,4,5}, Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev, Azerbaijan, Baku,

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Azerbaijan, Baku

¹ seidovakh@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-8451-064x>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6487-1532>

ABSTRACT

In the presented article, compositions of various compositions were prepared on the basis of mineral oils obtained at the Heydar Aliyev oil refinery, as well as in OM and OAM obtained as a result of oligomerization of α -olefins and (oligo)alkylation with aromatic hydrocarbons in an ionic environment obtained at the institute. The physicochemical parameters of liquid catalytic systems have been determined was done. Depending on the nature and quantity of the primary components used, it was possible to obtain compositions for various purposes.

Keywords: ionic liquids, oligomerization, oligoalkylation, oil compositions, viscosity index

USAGE OF ACRYLIC ACID BASED POLYMER FOR STABILIZATION OF NICKELINE NANOPARTICLES

F.A.Amirli¹, N.A.Guliyeva², G.Sh.Mammadova³, E.Azizov⁴, N.H.Zeynalli⁵

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

⁴ University of Strasbourg, Strasbourg, France

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-1699-1780>

⁵ <http://orcid.org/0009-0001-7842-9435>

ABSTRACT

In this work, our team synthesized polyacrylic acid-supported Ni nanoparticles and SEM images were shown of polyacrylic acid-supported Ni nanoparticle samples at different magnifications in low electron mode at different voltages. The study examined the solubility of nickel nanoparticles depending on their concentration, and also studied the influence of the activity of acidity and basicity of the medium and the concentration of nanoparticles on the overall distribution of the suspension. We have obtained nanoparticles of metallic nickel. To study the effect of an acidic environment on the dispersion of suspensions of nickel nanoparticles, various solutions with different alkalinity and acidity were created. Consequently, it was observed that the acidity level of the medium has minimal influence on the average particle size within suspensions of identical concentrations. The size of nickel nanoparticles remains highly diminutive and can be readily tailored by adjusting both the polymer type and concentration in each specific context. At selected polymer concentrations that provide the same number of monofragments, PAA is the beststabilizer.

Keywords: PAA, solution, suspension, nanoparticles, TEM.

Introduction

Nickel salt reduction with sodium borohydride and a polymer coating, particularly polyacrylic acid (PAA), yields ample quantities of uniform and electrochemically active nickel nanoparticles. Analysis through techniques like transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and cyclic voltammetry confirms their monodisperse nature. The small size of these nanostructured nickel particles can be altered by selecting different polymers, offering a means to tailor their properties. The synthesized nickel and its amount were determined from the experimental data of the experimental equipment of the experiments. Nickel composites were prepared using ultra sanitary and centrifugation.

When borate is used, solutions change color depending on the polymer material.

Extensive exploration into nanomaterials has been driven by their immense scientific and technological promise, seeking to unveil novel functional materials distinguished by their exceptional properties and utility. Recently, nickel nanoparticles have emerged as versatile components with applications spanning chemical catalysis, electrocatalysis, conductive dyes, magnetic materials, rechargeable batteries, medical diagnostics, superconducting devices, and

beyond. The broad spectrum of potential uses makes nickel a captivating metal nanomaterial for researchers exploring diverse fields [1-3].

Producing nanostructured nickel materials poses a challenge among magnetic metal nanomaterials due to their susceptibility to oxidation. However, over recent decades, various chemical and physical methods have been devised to surmount this obstacle and generate high-quality nickel nanoparticles.

Different synthetic methods have been developed, providing versatile and precise techniques to regulate parameters like particle size, shape, crystal phase, and other pertinent attributes..

In summary, nanocrystals are highly prized for their advantageous properties and the cost-effectiveness of the manufacturing process. Nevertheless, polymers have been widely employed in chemical methods to inhibit nanoparticle aggregation and shield them from oxidation. More specifically, polymers act as stabilizers for metal nanoparticles through structural hindrance, and they also weakly bind to the nanoparticle surface using heteroatoms as ligands.

Polymer-stabilized metal nanoparticles exhibit the ability to uniformly disperse in both organic solvents and water, facilitating their integration with reactants and products akin to homogeneous catalytic systems. As demonstrated in this study, polyacrylic acid served as a stabilizing agent for such nanoparticles [5-7].

The acrylic acid procured from Merck company in Darmstadt, Germany, underwent purification through vacuum distillation.

To synthesize polyacrylic acid in an aqueous solution, the materials used comprised 8.4 grams of acrylic acid, 0.3 milliliters of 30% hydrogen peroxide, and 28 milliliters of distilled water.

Materials and methods

Synthesis of polyacrylic acid (PAA).

To synthesize polyacrylic acid (PAA), a solution of hydrogen peroxide and acrylic acid was prepared in distilled water. Subsequently, the solution was transferred into a clean, dry ampoule made of semi-permanent refractory glass at the midway point of the process. The narrow end of the ampoule was sealed and then placed in an oven at 100 degrees Celsius for 11 days to initiate polymerization. After this period, the bulb was cooled and cautiously opened. The resulting thick liquid represented a solution of polyacrylic acid in water, which could be obtained by evaporating the water under vacuum conditions. Nickel nanoparticles with polymer protection were synthesized. First, NiCl_2 was mixed thoroughly with a temporary mixture of 40 ml water. Then, solid NaBH_4 (0.2 g, 5.29 mmol) was added and mixed continuously. One minute after adding NaBH_4 , 2 mol of NaOH was promptly dissolved in 50 mL of water.



To prepare nickel nanoparticles with PAA protection, the process included dissolving PAA by gently stirring it in approximately 20 mL of water. Next, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was added to the mixture, followed by thorough mixing, after which solid NaBH_4 was added.

Characterization Of Nanostructure



Fig.1. TEM drawings of samples of nanoparticles synthesized by us in laboratory conditions are presented: nickel nanoparticles, (12000) (15 keV).



Fig.2. TEM drawings of samples of nanoparticles synthesized by us in laboratory conditions are presented: nickel nanoparticles, (15000) (15 keV).

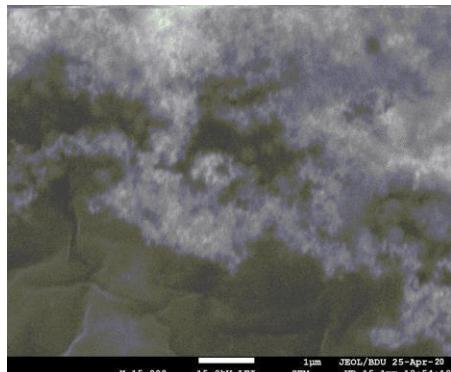


Fig.3. TEM drawings of samples of nanoparticles synthesized by us in laboratory conditions are presented: nickel nanoparticles, (30000) (15 keV).

The discussion of the results

Simple reduction of nickel salt with sodium borohydride results in ample production of monodisperse and electrochemically active nickel nanoparticles when employing a polymer coating, specifically polyacrylic acid (PAA). The characterized nanoparticles underwent analysis through transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and cyclic voltameter. The size of the nanostructured nickel is minimal, and altering the polymer allows for modification of properties.

The synthesized nickel and its amount were determined from the experimental data of the experimental equipment of the experiments. Nickel composites were prepared using ultra sanitary and centrifugation.

When borate is used, solutions change color depending on the polymer material.

Conclusion

Nanoparticles of metallic nickel were acquired for examination. To assess the impact of an acidic environment on the dispersion of nickel nanoparticle suspensions, various solutions with differing alkalinity and acidity were prepared. It was observed that the acidity of the medium minimally affects the average particle size for suspensions of the same concentration. The small size of the Ni nanoparticles allows for easy adjustment by altering the polymer and concentration in each scenario. Among selected polymer concentrations providing an equal quantity of mono fragments, polyacrylic acid (PAA) emerged as the optimal stabilizer.

References

1. Jortner J., Rao C.N.R., Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 1491–1506. DOI: 10.1351/pac200274091491
2. Panáček A., Kvítek L., Prucek R., Kolář M., Veceřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevecná T.J., Zbořil R., Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity, Phys. Chem. J. B 110 (2006) 16248–16253. DOI: 10.1021/jp063826h
3. Li X., Elliott D.W., Zhang W., Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 31 (2006) 111-122. DOI: 10.1080/10408430601057611
4. Hortola, P., SEM examination of human erythrocytes in uncoated bloodstains on stone: use of

- conventional as environmental-like SEM in a soft biological tissue (and hard inorganic material). Journal of Microscopy. 218 (2) (2005) 94-103. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2005.01477.x
5. Tian H., Li J., Mu Z., Li L., Z.H. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles, Sep. Purif. Technol. 66 (2009) 84–89. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.11.018
 6. Joo S.H., Zhao D., Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: effects of catalyst and stabilizer, Chemosphere 70 (2008) 418–425. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.070
 7. Satapanajaru T., Anurakpongsatorn P., Pengthamkeerati P., Boparai H., Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron, Water Air Soil Pollut. 192 (2008) 349–359. DOI: 10.1007/s11270-008-9661-8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Ф.А.Амирли¹, Н.А.Гулиева², Г.Ш.Мамедова³, Э.Азизов⁴, Н.Х.Зейналлы⁵

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² Страсбургский университет, Страсбург, Франция

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-1699-1780>

⁵ <http://orcid.org/0009-0001-7842-9435>

РЕЗЮМЕ

В этой работе наша команда синтезировала наночастицы Ni, нанесенные на полиакриловую кислоту, и были показаны СЭМ-изображения образцов наночастиц Ni, нанесенных на полиакриловую кислоту, при разных увеличениях в низкоэлектронном режиме и при разных напряжениях. В ходе исследования изучена растворимость наночастиц никеля в зависимости от их концентрации, а также изучено влияние активности кислотности и основности среды и концентрации наночастиц на общее распределение суспензии. Мы получили наночастицы металлического никеля. Для изучения влияния кислой среды на дисперсность суспензий наночастиц никеля были созданы различные растворы с различной щелочностью и кислотностью. Следовательно, было замечено, что уровень кислотности среды оказывает минимальное влияние на средний размер частиц в суспензиях одинаковых концентраций. Размер наночастиц никеля остается очень маленьким, и его можно легко адаптировать, регулируя тип и концентрацию полимера в каждом конкретном контексте. При выбранных концентрациях полимера, обеспечивающих одинаковое количество монофрагментов, ПАК является лучшим стабилизатором.

Ключевые слова: ПАК, раствор, суспензия, наночастицы, ПЭМ.

AKRİL TURŞUSU ƏSASLI POLİMERİN NİKEL NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ ÜÇÜN İSTİFADƏSİ

F.Ə.Əmirli¹, N.A.Quliyeva², G.Ş.Məmmədova³, E.Əzizov⁴, N.H.Zeynallı⁵

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Strasburq Universiteti, Strasburq, Fransa

¹ fariz.emirov@asou.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-1699-1780>

⁵ <http://orcid.org/0009-0001-7842-9435>

XÜLASƏ

Bu işdə komandamız poliakrilik turşu üzərinə çökdürülmüş Ni nanohissəciklərini sintez etdi və müxtəlif gərginliklərdə aşağı elektron rejimində müxtəlif böyütmələrdə poliakrilik turşu üzərinə çökdürülmüş Ni nanohissəcik nümunələrinin SEM şəkilləri göstərildi. Tədqiqat zamanı nikel nanohissəciklərinin konsentrasiyasından asılı olaraq həllolma qabiliyyəti araşdırılmış, həmçinin mühitin turşuluq və əsaslıq aktivliyinin və nanohissəciklərin konsentrasiyasının suspenziyanın ümumi paylanmasına təsiri öyrənilmişdir. Biz metal nikelin nanohissəciklərini əldə etdik. Turşu mühitin nikel nanohissəciklərinin suspenziyalarının dispersiliyinə təsirini öyrənmək üçün müxtəlif qələvililik və turşuluqlu müxtəlif məhlullar hazırlanmışdır. Nəticə etibarilə, eyni konsentrasiyalı süspansiyalarda mühitin turşuluq səviyyəsinin orta hissəcik ölçüsünə minimal təsir göstərdiyi müşahidə edilmişdir. Nikel nanohissəciklərinin ölçüsü olduqca kiçik olaraq qalır və hər bir xüsusi kontekstdə həm polimer növünü, həm də konsentrasiyanı tənzimləməklə asanlıqla uyğunlaşdırıla bilər. Eyni sayda monofraqmentləri təmin edən seçilmiş polimer konsentrasiyalarında PAA ən yaxşı stabilizatorudur.

Açar sözlər: PAA, məhlul, suspenziya, nanohissəciklər, TEM.

A NEW COMPOSITION BASED ON OLIGOMERS USED IN THE PREPARATION OF COMPOSITES FOR VARIOUS PURPOSES

T.M. Naibova

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan
n.tamilla51@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-5543-1033

ABSTRACT

In order to improve the physico-chemical, physico-mechanical and operational indicators of the interconnectors used in the preparation of composites of various purposes and purposes, the known oligomers (phenol-formaldehyde, resorcin-formaldehyde, amine-aldehyde and epoxide produced on an industrial scale) are used by copolycondensation in the composition of nitrogen, chlorine, bromine, sulfur, etc. It is functionalized with organic compounds (30 names). These compounds (modifiers) were synthesized in laboratory conditions, on industrial and semi-industrial scales. The aim of the research work is to ensure that composites prepared on their basis meet both economic and environmental requirements by maximally reducing the amount of free monomers, increasing functionality, eliminating fragility, improving basic physical-mechanical and operational indicators. The compositions, probable structures, kinetic regularities and optimal parameters of copolycondensation reactions of new composition cooligomers have been determined. For the first time in the composition of cooligomers modified with organic compounds of various functional groups Amine, amide, hydroxyl, methylol, epoxide, etc. the presence of such functional groups has led to the use of them as coordinators. Thus, as a coordinator in the preparation of coatings resistant to various aggressive environments, as an inhibitor in the corrosion protection of equipment and devices operated in various environments, as a vulcanizing agent in the preparation of adhesives used in gluing materials of various nature, as a substitute for KU-1 modifier in the rubber industry and in the vulcanization of many elastomer-based - it was used in the preparation of oligomer-based rubber mixtures, in obtaining ion exchangers, in the preparation of friction-resistant composites, in the preparation of solutions to prevent asphalt-resin-paraffin deposits formed during the operation of high-paraffin oil wells, and positive results were obtained.

Currently, research work is underway to restore, at least partially, the main operational indicators of decommissioned thermoplastics by using cooligomers as modifiers during recycling.

Keywords: cooligomer, modifier, binder, adhesive, inhibitor.

Introduction

The application of functionalized cooligomers of a new composition in industry and various sectors of the national economy, used in the manufacture of target composites of a new composition with complex indicators (destructive medium, heat resistance and frost resistance, high adhesive ability, dielectric properties and, most importantly, environmental friendliness), is characterized by its relevance.

Functionalized oligomers contain nitrogen, chlorine, bromine, sulfur, etc. Phenol-formaldehyde, epoxide-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde oligomers were

obtained by copolycondensation with organic compounds.

The target composites were obtained using environmentally friendly functionalized cooligomers with high physical, mechanical and technological parameters synthesized in the research work as binders [1-5].

In the manufacture of coatings and inhibitors for corrosion protection of equipment and installations operated in aggressive environments of target composites, adhesives for gluing materials of various natures, replacing ingredients for various purposes in the rubber industry, obtaining ionizers, manufacturing friction-resistant materials, asphalt resin - in the preparation of solutions of cooligomers to prevent paraffin deposition, synthesized cooligomers were used as modifiers in the modification of failed polyolefins, and positive results were obtained [6-10].

At the first stage of research, oligomers produced on an industrial scale with 30 names of modifiers synthesized in industrial, semi-industrial and laboratory conditions, but with certain disadvantages, were functionalized, and new composition co-oligomers were obtained, economically and environmentally beneficial.

At the second stage of the study, functionalized cooligomers were used and tested to create composites for various purposes.

Based on the results of the research, the composition and probable structures of functionalized co-oligomers were determined for the first time. Functionalized phenol-formaldehyde, epoxide-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde cooligomers contain amine, amide, hydroxyl, methylene, epoxide, etc. The process of obtaining compounds containing functional groups of experimental significance is a process of chemical modification, which is confirmed by methods of both analytical and spectral analysis [11-14].

The influence of the number of functional groups in modifiers of various natures included in the macromolecule by the copolycondensation method on the main indicators of the obtained cooligomer of a new composition, including its environmental friendliness and high technological performance, has been studied.

From the results of the thermal curing process of synthesized cooligomers of a new composition, it became clear that when comparing the degree of curing of unmodified oligomers with the degree of curing of their modified cooligomers under the same conditions, it turned out that the cooligomers have a high degree of curing and basic physical and mechanical properties. The reason for this is an increase in the density of the torsion structure due to functional groups.

The regularities of the process of thermo-oxidative degradation of functionalized cooligomers have been studied. It has been established that the process of thermo-oxidative destruction of cooligomers is a complex process and has a stepwise character. Depending on the composition and structure of the modifiers used, the thermal degradation process takes place in three stages [15-17].

The probabilistic kinetics of the modification process and the optimal variant of the thermal curing process are also determined.

Cooligomers were mainly used as binders in the creation of composites used for various purposes. The main physical, mechanical and operational parameters of the new composites being developed were also studied [19-20].

Preparation of Your Paper

During the functionalization of the oligomers phenol-formaldehyde, epoxide-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde, the copolycondensation process was carried out in

a slightly alkaline medium, while maintaining in each oligomer, respectively, constant mole ratios of the initial components taken in the range of 0.1 - 1.0 mol, depending on the nature and structure of the modifier.

The copolycondensation reaction was carried out with an interval of 75 - 95 °C and 1.0-3.0 h, depending on the type of oligomers. As a result, the yield of the cooligomer was in the range of 70 - 75%, depending on the type of oligomer.

The molecular weight of the cooligomers functionalized by chemical modification was determined by cryoscopic and finite groups, and the molecular weight distribution was determined by the principle of separation or sieving by gel-penetrating chromatography.

The density of cooligomers in the solid state was determined by a pycnometer, the softening temperature by a Ubbelohde thermometer, and the melting point by a capillary. After the functionalization of each oligomer, the number of free monomers was determined in accordance with the relevant instructions.

The analysis of the process of thermal destruction of solidified cooligomers was studied on the "Perkin Elmer" STA - 6000 device, and the analysis of the IR spectrum is performed on the SPECORD M80 device and the device Thermo SCIENTIFIC of the American company NYCOLET IS 10.

In the cooligomers, elemental analysis carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) were determined by the standard test method ASTM D 5373 -02, and sulfur (S) was determined by the standard test method ASTM D 4239 - 05.

Heat resistance was studied in the Vika device (GOST 15065-89), hardness -in the Brinell device (GOST 4670-91), electrical strength-in accordance with GOST 6433-71, viscosity-in accordance with GOST 15140-73.

The viscosity of a 50% solution of coatings and adhesives based on cooligomers in acetone was determined according to GOST 901-78 at 20 °C in the VZ- 4 device.

In the research work, for the purpose of comparison, unmodified oligomers were studied in parallel according to the basic physico-chemical, physico-mechanical and operational parameters.

From the analysis of the main indicators of phenol-formaldehyde, epoxy-diane, urea-formaldehyde and resorcinol-formaldehyde cooligomers functionalized by organic compounds of various nature and different structures, it is known that they contribute to reducing the number of free monomers, eliminating breakage, increasing thermal and frost resistance, adhesion ability, degree of curing, etc. The following factors contribute to the increase in indicators (the nature of the modifier, its structure, quantity, conditions of the process, etc.) affects.

A large number of studies have been carried out, taking in the range of 0.1 - 1.0 mole amounts of the modifier in constant mole ratios of the initial components of known oligomers, for example, phenol and formaldehyde, epichlorohydrin and diphenylpropane, urea and formaldehyde and resorcinol and formaldehyde, and the optimal amount of each modifier in the corresponding oligomer was determined. The modification process was carried out in an alkaline environment. The temperature of the copolycondensation process in the modification of each oligomer, the optimal variant of the duration of the process, has been studied.

The target product is obtained when the amount of monomers used is taken in the range of 0.15 - 0.30 mol.

In general, the optimal experimental parameters are specified using the multifactorial experimental method.

The optimal parameters of the degree of thermal curing of functionalized cooligomers were

also determined by mathematical modeling.

The process of thermal destruction of cooligomers begins in the range of 150 - 200 oC and lasts up to 300 - 500 oC depending on the type of initial oligomer.

From the analysis of IR spectra of functionalized oligomers, it became known that functional groups in modifiers (amine, amide, hydroxyl, epoxide, etc.) due to chemical modification.

References

1. Ризаев Р.Г., Наибова Т.М., Рагимов А.В., Билалов Я.М. Исследование модификации фенолоформальдегидных олигомеров бензогуанамином. Доклады АН Азерб. ССР, Том XLIII, №6, 1987 г., с. 52-56
2. Наибова Т.М. Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанамином, бензиламином и бензамидом. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, 1987 г., 17 с.
3. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М., Мусаева А.Ю., Амиров Ф.А. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда. Ж. «Пластические массы», Москва, 2001 г., №1, с.23-25
4. Наибова Т.М., Караев С.Ф., Билалов Я.М., Талыбов Г.М. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров пропаргиловыми эфирами. Ж. Пластические массы, Москва, №11, 2004, с. 34-35
5. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М., Абдуллаева И.Г., Гайбова Н.М. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными хлор (бром) содержащими эпоксидными соединениями. Ж. «Пластические массы», Москва, №12, 2005, с.25-26
6. Наибова Т.М., Назаров Е.Н., Алиева З.Н., Газиева Г.Р. Экологические проблемы при получении композиций на основе модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, 2009, №10, с.97-99
7. Наибова Т.М., Билалов Я.М., Шварц А.Г., Агакишиева М.А. Резины, содержащие модифицированные ФФО. Журнал «Каучук и резина», №5, 1992 г., г. Москва, с.28-29
8. Наибова Т.М., Сейфиев Ф.Г., Ахмедов И.З., Тагиева С.Э. Возможность регулирования процесса коррозии на основе проведения лабораторных и промышленных исследований. Ж. «Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе», Москва, 2009, №10, с. 4-7
9. Наибова Т.М., Агаев И.Ф. Азотсодержащие олигомеры как ингибиторы коррозии стального нефтепромыслового оборудования. Ж. «Молодежный научный вестник» РФ, 2018, с.144-148
10. Наибова Т.М., Караев С.Ф., Билалов Я.М., Талыбов Г.М., Нуриева У.Г. Полимерные защитные покрытия на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргиловыми бромэфирами. Ж. «Физико-химия поверхности и защита материалов», 2010, Том 46, №4, с.393-397
11. Naibova T.M. Design of production technology of modified phenol-formaldehyde oligomers and compositions on their base. "Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri" jurnalı, Bakı, 2012, №4, s.84-93
12. Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Сульфирование азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров. Ж. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва, 2011, №8, с. 23-25
13. Naibova T.M., Məmmədov K.F., İbrahimov A.C. Asfalt-qatran-parafin çöküntülərinin

yaranmasının karşısının alınması üsulu. AR Patenti İ 99/001500, 2007

14. Наибова Т.М., Гаибова Н.М., Мамедова А.А. Клеевые композиции на основе фенолоформальдегидных олигомеров модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда. Ж. «Энциклопедия инженера-химика», Москва, 2014, №8, с.28-31
15. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Юсубов Ф.Ф. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров N-метиланилином. Ж. «Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук», Москва, 2016, №2, с.53-57
16. Naibova T.M., Amirov F.A., Mammadova A.A. Adhesive composition on the base of modified benzoquanamine-formaldehyde oligomer. 3rd International Turkish World Conference on chemical sciences and technologies. Baku, 2017, 10-13 september, p.279
17. Наибова Т.М., Шатирова М.И. Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров. Ж. «Изв. Вузов. Химия и хим. технология», т.62, вып.1, 2019, с.61-69
18. Naibova T.M., Ahmet Tutar, Amirov F.A., Hasanov G.S., Mammadova A.A. Regression model of composites based on epoxy-diane functionalized oligomer. 11th International conference on intelligent systems for industrial automation, WCIS-2020, Tashkent, Uzbekistan, November 26-28, 2020, p. 604-613
19. Naibova T.M., Shirinov T.T. Modified high-density polyethylene based composite. Journal of science. Lyon, France, 2022, p. 9-13
20. Naibova T.M., Gayibova F.E., Shirinov T.T. Obtaining of composites based on elastomers, oligomers and bitumen filled with organic and inorganic fillers. Annali d'Italia, Florence, Italy, 2022, p.33-38

ОЛИГОМЕРЫ НОВОГО СОСТАВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Т.М. Наибова

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку
n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

Резюме. С целью улучшения физико-химических, физико-механических и эксплуатационных характеристик связующих веществ, применяемых при изготовлении композитов различного назначения методом сополиконденсации известных олигомеров (фенолоформальдегид, резорцин-формальдегид, аминоальдегид и эпоксид), производимых в промышленных масштабах с содержанием в них азота, хлора, брома, серы и другими с органическими соединениями (30 наименований) функционизировали. Эти соединения (модификаторы) синтезируются в лабораторных условиях, в промышленных и полупромышленных масштабах. Целью исследовательской работы является достижение соответствия композитов на их основе как экономическим, так и экологическим требованиям за счет максимального уменьшения количества свободных мономеров, повышения функциональности, устранения хрупкости, улучшения основных физико-

механических и эксплуатационных показателей. Определены составы, вероятные структуры соолигомеров нового состава, кинетические закономерности и оптимальные параметры реакций сополиконденсации. Впервые соолигомеры, модифицированные органическими соединениями с различными функциональными группами, содержащих в наличие амин, амид, гидроксил, метилол, эпоксид и др. функциональных групп привело к их использованию в качестве связующих. Так, в качестве связующего вещества при изготовлении покрытий, устойчивых к различным агрессивным средам, в качестве ингибитора от коррозии оборудования и установок, эксплуатируемых в различных средах, в качестве вулканизирующего агента при изготовлении kleев, используемых при склеивании материалов различной природы, в качестве замены модификатора КУ-1 в резиновой промышленности и при вулканизации многих резиновых смесей на основе эластомеров, при приготовлении резиновых смесей на основе олигомеров, органические соединения с амино- и амидными группами использовались при получении ионизаторов на основе функционализированных соолигомеров, при изготовлении фрикционных композитов, при приготовлении растворов для предотвращения асфальто-смоляно- парафиновых отложений, образующихся при эксплуатации высокопарафиновых нефтяных скважин также получили положительные результаты. В настоящее время продолжаются исследовательские работы по частичному восстановлению вышедших из эксплуатации термопластов (полиэтилена, полипропилена и полистирола) с использованием соолигомеров в качестве модификаторов при переработке основных эксплуатационных показателей.

Ключевые слова: соолигомер, модификатор, связующее, клеи, ингибитор

MÜXTƏLİF MƏQSƏDLİ KOMPOZİTLƏRİN HAZIRLANMASINDA İSTİFADƏ OLUNAN YENİ TƏRKİBLİ OLİQOMERLƏR

T.M. Naibova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan
n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

Xülasə. Müxtəlif məqsədli və təyinatlı kompozitlərin hazırlanmasında istifadə olunan əlaqələndiricilərin fiziki-kimyəvi, fiziki-mexaniki və istismar göstəricilərinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə məlum oliqomerləri (sənaye miqyasında istehsal olunan fenol-formaldehid, rezorsin-formaldehid, amin-aldehid və epoksid) sopolikondensləşmə üsulu ilə tərkibində azot, xlor, brom, kükürd və s. olan üzvi birləşmələrlə (30 adda) funksionallaşdırılmışdır. Bu birləşmələr (modifikatorlar) laboratoriya şəraitində, sənaye və yarımsənaye miqyasında sintez olunmuşdur. Tədqiqat işlərində məqsəd oliqomerlərdə olan çatışmayan cəhətləri - sərbəst monomerlərin miqdarını maksimum azaltmaq, funksionallığı artırmaq, kövrəkliyi aradan qaldırmaq, əsas fiziki-mexaniki və istismar göstəriciləri yaxşılaşdırmaqla onlar əsasında hazırlanan kompozitlərin həm iqtisadi, həm də ekoloji tələblərə cavab verməsinə nail olmaqdır. Yeni tərkibli sooliqomerlərin

tərkibləri, ehtimal olunan quruluşları sopolikondensləşmə reaksiyalarının kinetik qanuna uyğunluqları və optimal parametrləri müəyyən olunmuşdur. İlk dəfə müxtəlif funksional qruplu üzvi birləşmələrlə modifikasiya olunmuş sooliqomerlərin tərkibində amin, amid, hidroksil, metilol, epoksid və s. kimi funksional qrupların olması onlardan əlaqələndirici kimi istifadəetməyə səbəb olmuşdur. Belə ki, müxtəlif aqressiv mühitlərə davamlı örtüklərin hazırlanmasında əlaqələndirici kimi, müxtəlif mühitlərdə istismar olunan avadanlıq və qurğuların korroziyadan qorunmasında inhibitor kimi, müxtəlif təbiətli materialların yapışdırılmasında istifadə olunan yapışqanların hazırlanmasında, rezin sənayesində KU-1 modifikatorunun əvəz olunmasında və bir çox elastomer əsaslı rezin qarışıqlarının vulkanizasiyasında vulkanizasiya agenti kimi, elastomer-oliqomer əsaslı rezin qarışıqlarının hazırlanmasında, amin və amid qruplu üzvi birləşmələr funksionallaşdırılmış sooliqomerlər əsasında iondəyişdiricilərin alınmasında, sürtünməyədavamlı kompozitlərin hazırlanmasında, yüksək parafinli neft quyularının istismarı zamanı əmələ gələn asfalt-qatran-parafin çöküntülərinin qarşısını almaq üçün məhlulların hazırlanmasında istifadə olunmuş və müsbət nəticələr alınmışdır. Hal-hazırda istismardan çıxmış termoplastların (polietilenin, polipropilenin və polistirolon) əsas istismar göstəricilərinin təkrar emalı zamanı sooliqomerlərdən modifikator kimi istifadə etməklə, qismən də olsa bərpa olunması istiqamətində tədqiqat işləri davam etdirilir.

Açar sözlər: sooliqomer, modifikator, əlaqələndirici, yapışqan, inhibitor

AĞIR NEFT QALIQLARININ KATALITIK EMAL PROSESLƏRİNİN TƏDQIQİ

Qurbanov Ə. Ş.¹, Ələkbərli B. R.²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ Dosent, Neft-kimya Texnologiyası və Sənaye Ekologiyası Kafedrası

² Magistrant, Kimya Texnologiya Fakültəsi

XÜLASƏ

Aparılmış tədqiqatlar mazutun çüxtəlif digər ağır neft qalıqları ilə keramzit əsaslı (Fe_2O_3 - 15%; Al_2O_3 -21%) katalizator üzərində müxtəlif rejimlərdə termokatalitik çevrilməsi prosesinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Müxtəlif temperatur rejimlərinə (500-600°C) mazutun termokatalitik çevrilməsi zamanı alınan katalizatın mühərrrik yanacaqlarının və qaz fazanın miqdarları və tərkibləri öyrənilmişdir.

Katalizatın əsasını təşkil edən q.b 195°C və 195-350°C intervalında qaynayan fraksiyaların temperaturdan asılılığı, ekstremal, 350°C -dən yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyaların şiximinin isə xətti xarakterə malik olduğu müəyyən olunmuşdur.

Mazur:qudro=90:10 qarışığının termokatalitik emalı zamanı alınan qazların tərkibi 36,8% CH₄, 8,4% H₂ qalanı isə C₂-C₄ fraksiyalarından ibarət olunduğu qənaətinə gəlinmişdir.

Açar sözlər: keramzit, qudro, koks, katalizat, mazut, ağır neft qalığı (ANQ).

Giriş

Son illərdə neft emali sənayesinin təkmilləşdirilməsi istiqamətində intensiv surətdə yenidənqurma işləri aparılır.

Bu neft hasilatının artırılması, emal məhsullarının keyfiyyətinə və ətraf mühitin mühafizəsinə qoyulan tələbatların sərtləşdirilməsi ile elaqədardır. Neft emalı zavodlarında destruktiv emal proseslerində çoxlu miqdarda mazut, qudro, katalitik krekininq distillati ve piroliz qətran kimi ağır qalıqlar alınır ki, hazırda bunlardan əsasən soba yanacağı kimi istifadə edirlər. Neft emali və neft kimya sənayesi üçün qiymətli xammal mənbəyi olan bu qalıqlardan ancaq yanacad kimi istifadə olunması emal mahsullarının maya dəyərinin yüksəlməsinə, tüstü qazları və ağır metallarla ətraf mühitin daha çox çirkənməsinə, yanacaq energetika kompleksinin metan vohidrogen kimi yüksək istilikötürmə qabiliyyətli yanacaqlardan məhrum olmasına səbəb olur. Bu isə ölkə iqtisadiyyatının əsasını təçkil edən istehsal sahələrinin rentabelliyyinin asağı düşməsi ile nəticələnir.

Hazırda neftin emal derinliyini artırmaq üçün mövcud proseslərin təkmilləşdirilməsi ile yanaşı, yeni texnologiyaların yaradılması ve mövcud katalizatorların istismar xassalarının yaxşılaşdırılması istiqamətinde de geniş tedqiqat işləri aparılır. [2-3]

Inkişaf etmiş ölkələrdə ağır neft qalıqlarından səmərəli istifadə istigamətlərindən biri kimi, onların katalitik krekinq prosesinin xammalına əlavələr şəklində tətbiqi ön plana çəkilir. İstehsala

cəlb ediləcək ağır neft qalıqlarının miqdarı qurğunun məhsuldarlığından, xammalın növündən və ehtiyat mənbələrinin həcmindən asılıdır. Emal edilan xammalların kimyəvi tərkibinə müvafiq katalizatorların səçilməsinin də böyük təcrubi əhəmiyyəti vardır. Katalitik krekinq prosesində ağır neft qalıqlarından istifadə zaman bir sıra texnoloji cətinliklər yaranır. Ağır neft qalıqlarının tərkibində qətranın, asfaltenlərin və ağır metalların istifadə edilən katalizatorların tez koklaşmasına və bu səbəbdən də klarinin kəskin şəkildə azalmasına səbəb olur.

Alternativ variant kimi ağır neft qalıqlarının iki mərhələli katalitik emalı ilə mühərrrik yanacaqlar, olefinler ve hidrogen alınmasına maraq ildən-ilə artır.

ANQ-nin katalitik emalının təcrubi reallaşdırılması onların əvvəlcədən emala hazırlanmasına əsaslanır. Son illərdə neft emalı qalıqlarının müxtəlif fiziki üsulların təsiri ilə emala hazırlanmasının yeni proseslərin yaranmasına səbəb olmuşdur. [4]

ANQ-in termokatalitik emala hazırlanmasının ilk mərhəlesi onların ağır metallardan ve asfaltenlərdən təmizlənməsinə əsaslanır.

Xammalın təmizlik dərəcəsini artırmaq üçün onun bir neçə pillədə və hər pillədə müxtəlif katalizatorlardan istifadə etməklə emal olunması təklif olunmuşdur. Proses zamanı aktiv kütlə kimi Co-Mo, Ni-Co-Mo, Ni-V, Ni-Mo oksidlərindən, daşıyıcı kimi is Al₂O₃, MgO oksidlərindən, katalitik krekinq prosesinin işlənmiş katalizatorundan və s. istifadə edilmişdir. Bu tip katalizatorların tətbiqi zamanı xammalın ağır metallardan və asfalt-qətran birləşmələrindən təmizlənmə dərəcəsi daha da yüksəlir. ANQ-nin emala hazırlanması zamanı onlar ilk növbədə katalitik hidrotəmizləmə proses vasitəsi ilə atmosferi zəhərləyən kükürdlü birləşmələrdən təmizlənir. Proses iki mərhələdə aparılır.

ANQ yüksək aktivliyə malik katalizatorlar vasitəsi ilə təmizlənmə zamanı xammal komponentlərinin müəyyən hissəsi parçalanma reaksiyalarına məruz qalır. Destruktiv proseslər nəticəsində ağır metallardan təmizlənmə dərəcəsi 93%, kükürdlü birləşmələrdən təmizlənmə isə 83% təskil edir.

Dövrü ədəbiyyatda xammalın tərkibindəki metalların və kükürdlü birləşmələri tam təmizləmək üçün iki növ katalizatorlardan istifadə olunması məlumdur. Birinci tip katalizatorlar metalin miqdarı çox ola halda (25-30 q/t), digəri isə kükürdlü birləşmələrin miqdarı çox olduqda tətbiq edilir.[3]

Ədəbiyyat araşdırmları göstərmişdir ki, ağır neft qalıqlarının emalı prosesində çoxlu miqdarda hidrogen tələb olunduğuundan, kombinə edilmiş termokataliqitik proseslərin tətbiqi daha məqsədə uyğundur. Yəni, termokatalitik çevrilmə reaksiyaları ilə motor yanacaqları, katalizator üzərindəki koklaşma məhsullarına isə su buxarı ilə təsir etməklə hidrogen almaq mümkündür.

ANQ-nin emalında açıq rəngli motor yanacaqları və hidrogen tərkibli qazların alınması üçün katalizator kimi Al₂O₃ və TiO₂ oksidlərindən, dolomit üzərində hopturulmuş qələvi və qələəvi torpaq metalların karbonatlarından və oksidlərindən istifadə olunması təklif edilmişdir.

MDB ölkələrində ağır neft qalıqlarının katalitik emalı laboratoriya tədqiqat mərhələsindədir və bu haqda dövri ədəbiyyatda məlumatlar məhduddur. [1-2]

AMEA NKPI-da dəmir oksid tərkibli katalizatorlar üzrəində ağır neft qalıqlarından motor yanacaqları və hidrogen tərkibli qazın alınması istiqamətində fundamental elmi işlər aparılır. Mazut və qudrondan başqa, digər neft emalı qalıqlarından motor yanacaqlarının və hidrogenin alınması istiqamətində aparılmış tədqiqatlar barədə dövri elmi ədəbiyyatda və patent axtarışlarında məumatlara rast gəlinmir.

Bir sıra dəmir oksid tərkibli sənaye katalizatorları üzrəində mazut və qudrondan mühərrrik yanacaqları və hidrogen alınması zamanı müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorların tərkibindəki

dəir oksidinin miqdardından asılı olaraq, katalizatda mühərrrik yanacağının, doymamış karbohidrogenlərin və hidrogenin miqdarı mütləif hədlərdə olur. Müəyyən olunmuşdur ki, prosesin temperaturu 5000C -dən 6000C -yə qədər artırıldığda qudroonun və mazutun çevrilmə dərinliyi, qaz və koksun çıxımı artır, mühərrrik yanacağının çıxımının maksimumu isə 5500C-dən keçir.

Qudronun Fe₂O₃ katalizatoru üzərində çevrilmə dərəcəsi 22,8 %, mazutdan alınan mühərrrik yanacağının miqdarı isə 42,3 % təşkil etmişdir. Bu halda doymamış karbohidrogenlərin miqdarı qudroon üçün 34,3 %, qazlaşma mərhələsində hidrogenin qatlığı 66,6 %, mazut üzün isə, uyğun olaraq 42,3 % və 72% təşkil etmişdir.[2]

Müəlliflər müəyyən etmişlər ki, seolit tərkibli katalizatorun tərkibində dəmir oksidinin miqdarı 5-90 %-ə qədər yüksəldikdə qazın çıxımı azalır, lakin mühərrrik yanacaqlarının çıxımı və qazlaşdırma mərhələsində isə hidrogenin miqdarı artmış olur. Bununla yanaşı, karbon qazının miqdarının artması ilə mühərrrik yanacağının miqdarının artması da müşahdə edilir.

Beləliklə, ağır neft qalıqlarının termokatalitik emalı böyük tərcürbi əhəmiyyətə malikdir və neft emalı və neft kimya sənayesinin ən aktual problemlərindən.

Tədqiqat hissəsi

Tədqiqatın aparılması üçün nəzərdə tutulan qurğunun iş prinsipi aşağıdakı kimidir.

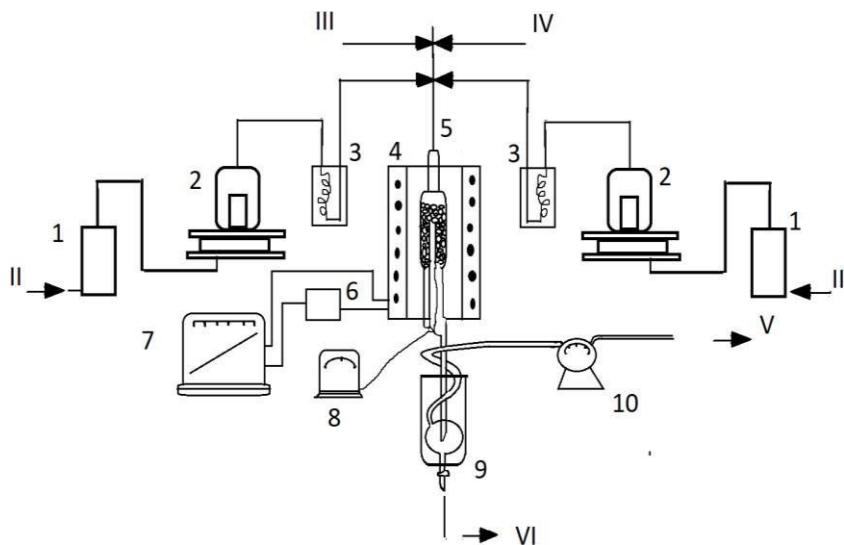
Xaammal (1) tutumdan (2) dozalaşdırıcı vasitəsilə (3) qızdırıcıya verilir, müəyyəntemperatura qədər qızdırıldıqdan sonra (5) reaktora katalizator layının üzərinə verilir. Reaktor, diametri 2,2* 10-2 m, uzunluğu 0,3 m olan silindirik kvars şüşədən hazırlanmışdır. Reaktorda, temperaturu sabit saxlamaq və ölçmək üçün KPC-4 cihazından istifadə olunur.

Katalizator layından tam istifadə edilməsi üçün xammal kimi katalizator layı üzərində yerləşdirilmiş kvars dənələri üzərində əvvəlcədən reaksiya temperaturuna qədər qızdırılır.

Ağır neft qalıqlarının termokatalitik çevrilmə reaksiyalarının əsas məhsulları açıq rəngli mühərrrik yanacaqları (benzin, 195-3500C temperaturlarda qaynayan fraksiyalar), qaz və koxsdur.

Prosesin çevrilmə dərinliyi, şərti olaraq, qazın, 195-3500C fraksiyanın və koksun çıxımlarının ümumi cəmi ilə qiymətləndirilmişdir.

Reaktordan (5) reaksiya məhsulları və reaksiyada iştirak etməyən xammal soyuducu kondensatora (9) və ordan da qəbulədiciyə daxil olur.



Şəkil 1. ANQ-in termiki katalitik çevrilməsi qurğusunun prinsipial texnoloji sxemi.

1– Xammal tutumu, 2– dozator, 3– qızdırıcı, 4– soba, 5– reaktor, 6– avtomatik rele, 7– temperatur tənzimləyicisi KSP, 8– laqometr, 9– soyuducu kondensator, 10– qaz sərfi ölçən.

Axımlar: I – xammal, II– su, III– azot qazı, IV– hava, V– krekinq qazları, VI– katalizat.

Kondensatorda mayeləşmiş katalizat kimyəvi üsullarla kondensləşməmiş qaz xromatoqrafiq metodla analiz edilir. Proses nəticəsində koklaşmış katalizator regenerator şöbəsinə daxil olur. Burada prosesin ikinci mərhələsi aparılır. Birinci mərhələdə koklaşmış katalizator su buxarı vasitəsilə qazlaşdırılır. Alınmış qaz məhsulları (H₂, CO, CO₂, CH₄, və s.) xromotoqrafiya üsulu ilə analiz edilir.

Katalizatorun səthində az miqdarda qalmış koksun tam regenerasiyası havanın oksigeni ilə aparılır.

Tətqiqatlarda ilk növbədə keramzit əsaslı katalizatorlar üzərində ağır neft qalıqlarının termokatalitik email öyrənilmişdir.

Bələdiyə, ANQ-nin termokatalitik çevrilməsi kompleks olaraq üç mərhələdə müxtəlif temperaturlarda həyata keçirilir.

- Ağır neft emalı qalıqlarının katalitik krekinqi;
- Su buxarı qazlaşdırma ;
- Katalizatorun səthində qalıq koksun hava oksigeni vasitəs ilə regenerasiyası .

Birinci mərhələ 550-600°C , ikinci mərhələ 800°C və üçüncü mərhələ 620-650°C temperatur intervallarında həyata keçirilir.

Son iki mərhələ , əsasən ekzotermiki proses olduğundan , sənaye miqyasında dövrü istilik balansının tətbiqi daha məqsədə uyğundur ,eks halda proses rentabelli olmur .

Təqdim edilən araşdırmanın əsas məqsədi mazut , qudro, katalitik krekinqin ağır distillatı və ağır piroliz qalıqlarının bəzi sənaye katalizatorları üzərində termokatalitik çevrilməsinin tədqiqidir.

Təcrubi tədqiqatlarda istifadə edilən sənaye katalizatorun bəzi xassələri cədvəl 1 – də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Katalizatorun tərkibi

Katalizator	Komponentlər, % kütlə				
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂
Keramzit (K-1)	15,0	20,9	-	-	60

Cədvəl 1 – dən göründüyü kimi, katalizatorların tərkibində dəmir oksidləri üstünlük təşkil edir və onun tərkibindəki miqdarı müxtəlifdir.

Elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, tədqiqat üçün götürülmüş katalizatorlar yüksək temperatura dəvamlıdır və işləmə müddəti 1-1,5 il təşkil edir.

Termokatalitik çevrilmə üçün xammal kimi H.Əliyev adına BNEZ-nin mazut və qudronu, H.Əliyev adına BNEZ-nun katalitik krekinq prosesinin ağır distillatı və "EP-300" qurğusunun ağır piroliz qalığından istifadə edilmişdir.

Xammal kimi istifadə olunan neft emalı qalıqlarının əsas göstəriciləri cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2. Seçilmiş ağır neft qalığının əsas fiziki-kimyəvi göstəriciləri.

Göstəricilər	Mazut
Sixlıq, 200C; kq/m ³	949,8
Qaynama başlangıcı, 0C	265
Kükürdün miqdarı, %	0,5
Kokslaşma, kütlə %	7,1
Qrup karbohidrogen tərkibi, kütlə %	
Parafin naftenlər	29,7
Aromatik karbohidrogenlər	50,1
Qətran və asfaltenlər	20,0
Molekul kütləsi	480

Cədvəl 2 – dən göründüyü kimi ANQ-nın xammalının tərkibi, əsasən yüksək molekullu aromatik karbohidrogenlərdən və qətran-asfalt birləşmələrindən ibarətdir. Yüksək temperatur şəraitində isə kokslaşma məhsulları daha çox bu birləşmələrdən irəli gəlir. Başqa sözlə, hidrogenin alınması üçün xammalın tərkibində bu birləşmələrin olması məqsədli məhsul çıxımının miqdarının artması ehtimalını çoxaldır.

K-1 katalizatoru üzərində mazutun çevrilmə reaksiyasının nəticələri Cədvəl 3 -də verilmişdir. Cədvəl 3- dən göründüyü kimi, temperaturun artması mazutun çevrilmə dərəcəsi ilə düz mütənasibdir. Katalizin maksimal çıxımı daha mülayim temperaturlarda əldə edilir. Nisbətən yüksək temperaturlarda isə katalizatının çıxımının kəskin aşağı düşməsi qazın və koksun miqdarının artması ilə müşahidə olunur. Başqa sözlə, reaksiya temperaturu artrıqca sistemdə destruktiv və kokslaşma prosesləri üstünlük təşkil edir. Prosesin məqsədli məhsulu hesab edilən mühərrik yanacaqlarının çıxımının temperaturdan asılılığı isə ekstremal xarakterə malik olub, özünün ən yüksək qiymətinə 550°C temperaturda çatır. Qeyd etmək lazımdır ki, mühərrik yanacaqlarının çıxımından başqa bu cür analoji ekstremal asılılıq, katalizatı təşkil franksiyaların çıxımında da müşahidə edilir. Baxmayaraq ki, katalizatın ümumi çıxımının temperaturdan asılılığı xətti xarakterə malikdir. Əldə olunmuş nəticələrdən görünür ki, katalizatın əsasını təşkil edən q.b 195 və 195-350°C intervalında qaynayan franksiyaların temperaturdan asılılığı ekstremal, 350°C dən yuxarı temperaturlarda qaynayan fraksiyanın çıxımı isə xətti xarakterə malikdir.

Cədvəl 3. Mazut:quvron=90:10 qarışığının keramzit üzərində termokatalitik çevrilməsinin nəticələri

Göstəricilər	Reaksiya temperaturu, °C		
Reaksiya məhsullarının çıxımı, kütlə, %	500	550	600
Qaz	18,7	25,1	30,4
Katalizat, o cümlədən	71,2	63,8	55,2
q.b.-195 0C	12,1	17,1	14,3
195-350, 0C	18,6	21,6	20,0
>350, 0C	39,1	25,1	20,9
Koks	7,8	9,9	11,8
İtgi	2,3	1,2	2,6
Çevrilmə dərinliyi	58,6	73,7	76,5
Mühərrik yanacaqlar	30,7	38,7	34,3

Cədvəl 3- dən göründüyü kimi q.b 195 və 195- 350°C intervalında qaynayan fraksiyaların maksimal qiymətləri, mühərrik yanacaqlarının maksimal çıxımı ilə eyni temperaturlarda alınır. Tədqiqat nəticələrinə əsasən demək olar ki ,550°C- də prosesin məqsədli məhsulu hesab edilən mühərrik yanacaqları əsasən 195-350°C intervalında qaynayan fraksiyalardan alınır. Daha yüksək 600°C temperaturlarda həm katalizatın, həm də mühərrik yanacaqlarının çıxımının azalması ilə yanaşı qaz və koxsun çıxmalarının yüksəlməsi reaksiya zonasında destruktiv proseslərin üstünlük təşkil etməsini göstərir və ya səyləmək imkanı verir . Daha yüksək temperaturlarda katalizatın tərkibindəki 3500C- dən yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyanın çıxımının daha çox aşağı düşməsi, koxsun əsasən bu fraksiyadan alındığını güman etməyə əsas verir.

K- 1 katalizatoru üzərində, optimal temperatur rejimində (550°C) mazutun termokatalitik çevrilmiş reaksiyası zamanı qaz komponentlərinin əmələ gəlmə reaksiyalarının nəticələri cədvəl 4 -də verilmişdir. Cədvəl 4- dən göründüyü kimi, katalitik çevrilmiş reaksiyaları zamanı alınan qaz komponent tərkibinə görə ,həm məişət yanacağı ,həm də NEZ in daxili enerji təlabatının ödənilməsində istifadə edilə bilən metan qazı üstünlük təşkil edir(36,8%) .

Cədvəl 4. Mazut:quvron=90:10 qarışığının keramzit katalizatoru üzərində termokatalitik çevrilmiş reaksiyaları nəticəsində alınmış qaz məhsullarının tərkibi

Qazın komponent tərkibi	Kütlə, %
H ₂	8,4
CH ₄	36,8
C ₂ H ₆	6,6
C ₂ H ₄	22,5
C ₃ H ₈	2,9
C ₃ H ₆	16,6
C ₄ H ₁₀	1,2
C ₄ H ₈	4,7
O cümlədən olefinlər (C ₂ -C ₄)	43,8

Qazın tərkibindəki etilen-propilen fraksiyaları isə neft-kimya sənayesində polimer materialları istehsalında xammal kimi tətbiq oluna bilər. Hidrogen katalitik riforminq, olefinlərin izo quruluşlu komponentləri isə, alkilləşmə proseslərinə yönəldilə bilər.

Nəticə

1. Keramzit üzərində mazutun termokatalitik çevrilməsi istiqamətində aparılmış tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, prosesin temperaturun artması ilə mazutun çevrilmə dərəcəsi də artmışdır. Katalizatın çıxımı nisbətən aşağı temperaturda (500°C) əldə edilir. Prosesin məqsədli məhsulu hesab olunan mühərrik yanacaqlarının çıxımının temperaturdan asılılığı, ekstremal xarakterə malik olub, ən yüksək göstəriciyə 550°C -də çatır. Bununla yanaşı katalizatın əsasını təşkil edən q.b 195°C və $195\text{-}350^{\circ}\text{C}$ fraksiyaların temperaturdan asılılığı ekstremal, 350°C -dən yuxarıda qaynayan fraksiyaların çıxımı isə xətti karaterə mailkdir.

2. Mazutun termokatalitik çevrilməsi zamanı alınan qaz komponent tərkibinə görə 36,8 % metandna ibarət olduğu məlum olmuşdur. Bu qazlar həm məişət yanacağı, həm də emal müəssisələrinin daxili enerji tələbatının ödənilməsində müstəsna əhəmiyyətə malikdir. Alınmış C₂-C₄ fraksiyalrı neft-kimya sənayesində xammal kimi istifadəyə təklif oluna bilər.

References

1. Mirzəyev R.Ş., Əsəmov K. Y. Ağır neft qalıqlarının katalitik emalı. // Ali Texn. Maktəb Xəbərləri, 2004, №3, s. 27-32
2. Эмануель Жакоб Акпабио, Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Гамбаров Р.Ю. Термоокислительная переработка мазута на промышленном же-лезооксидном катализаторе // Известия ВУЗ-ов «Нефть и Газ», 1992, №3-4, с.55-58
3. Окунев, А.Г. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья / А.Г. Окунев, Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, П.Д. Парунин, В.С. Семейкина, В.Д. Пармон // Успехи химии. - 2015. - Т.84. - №9. - С. 981999.
4. Морозов, М.А. Исследование процесса крекинга гудрона в присутствии катализаторов на основе карбида вольфрама / М.А. Морозов, А.С. Акимов, С.П. Журавков, А.В. Восмериков, Т.А. Федущак. // Нефтегазохимия. - 2017.-№2.- С. 54-57.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Гурбанов А. Ш.¹, Алекперлы Б.Р.²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ доцент кафедры нефтехимических технологий и промышленной экологии

² магистрант химико-технологического факультета

РЕЗЮМЕ

Проведенные исследования посвящены изучению процесса термокаталитической конверсии мазута с различными другими тяжелыми нефтяными остатками накерамзитовым ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}15\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\%$) катализаторе в различных режимах.

Изучены количества и составы моторных топлив и газовой фазы катализированного топлива, получаемого при термокаталитической конверсии мазута в различных температурных режимах ($500\text{-}600^{\circ}\text{C}$).

Установлено, что температурная зависимость фракций, кипящих в интервалах 195°C и $195\text{-}350^{\circ}\text{C}$, что составляет основу катализатора, а течение фракций, кипящих при предельных

температурах выше 350°C, имеет линейный характер.

При термокатализитической обработке смеси Мазут:гудрон=90:10 был сделан вывод, что 36,8% CH₄ и 8,4% H₂ представляют собой фракции C₂-C₄.

Ключевые слова: керамзит, гудрон, кокс, катализатор, мазут, тяжелый нефтяной остаток.

STUDY OF CATALYTIC TREATMENT PROCESSES OF HEAVY OIL RESIDUES

Gurbanov A.Sh.¹, Alakbarli B.R.²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ Associate Professor, Department of Petrochemical Technology and Industrial Ecology

²Master's student, Faculty of Chemical Technology

ABSTRACT

The conducted researches are devoted to the study of the process of thermocatalytic conversion of fuel oil with various other heavy oil residues on expanded clay (Fe₂O₃-15%; Al₂O₃-21%) catalyst in different regimes.

Quantities and compositions of engine fuels and gas phase of catalyzed fuel obtained during thermocatalytic conversion of fuel oil to different temperature regimes (500-600°C) were studied. It was determined that the temperature dependence of the fractions boiling in the range of 195°C and 195-350°C, which is the basis of the catalyst, and the flow of the fractions boiling at extreme temperatures above 350°C has a linear character.

During the thermocatalytic processing of fuel oil:tar=90:10 mixture, it was concluded that 36.8% CH₄ and 8.4% H₂ are C₂-C₄ fractions.

Key words: expanded clay, tar, coke, catalyst, fuel oil, heavy oil residue.

AĞIR NEFT QALIQLARININ KOMPLEKS EMALI NƏTİCƏSİNDƏ KOKSUN ALINMASI

Ə.S.Qurbanov¹, M.İ.Məmmədov²

¹ ARETN Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² mammadovmhammad99@gmail.com

XÜLASƏ

Məqalədə, ağır neft qalıqlarının dərin emalı nəticəsində alınan maddələrdən olan koksun alınmasının təcrubi üsulları, koksun tərkibi, həmçinin koksun istifadə sahələri qeyd edilmişdir. Belə ki, Neft koksunun müasir və yüksək səmərəli qurğularda qalıq neft məhsullarının tədrici kokslışma üsulu ilə alınması istehsalatda çox geniş yayılması məlumdur. Yüksək gərginlikli cərəyanlarla işləyən böyük qabaritlı elektrodların hazırlanması, Konstruksiyalı karbon materiallarının istehsalı, bitum, korroziya əleyhinə örtüklər, hidro-izolyasiya materiallarının istehsalı və s. üçün koksun əhəmiyyəti məqalədə xüsusilə qeyd edilib. Koksun laboratoriya şəraitində müxtəlif neft emalı qalıqlarından alınması prosesi praktiki üsullardan olub 490-510°C temperaturlar həddində, atmosfer təzyiqi şəraitində öyrənilmişdir. Kvars reaktora 100q xammal əlavə olunmuş və sabit surətlə 490°C-yə qədər qızdırılıb, sonra isə 510°C temperaturda 2 saat müddətində kokslışma prosesi aparılmışdır. Kokslışma üçün həm qudrondan, həm də qudronun asfalsızlaşma məhsulundan istifadə olunub.

Açar sözlər: Qudron, koks, ağır qazoyl, yüngül qazoyl, anizotrop koks.

Giriş

Neft kokuşu neftin dərin emal məhsulu olmaqla tərkibinə görə 90 % karbondan ibarətdir. Təbiətdə karbona sərbəst halda almaz, qrafit və karbin kimi daha çox rast gəlinir. Bu təbii birləşmələr fiziki xassələrinə və kristallik quruluşlarına görə koksdan kəskin fərqlənlərlər. Neftin dərin emalından alınan koks isə öz tətbiq sahəsinə görə bu maddələrdən fərqlənir.

Ağır neft fraksiyalarının dərin emalı nəticəsində istehsal olunan çox tonnajlı məhsullardan biri də neft kokuşu olmaqla yanaşı, çoxsaylı sənaye əhəmiyyətinə də malikdir. Neft koksunun müasir və yüksək səmərəli qurğularda qalıq neft məhsullarının tədrici kokslışma üsulu ilə alınması istehsalatda çox geniş yayılmışdır. [1]

Tədrici kokslışma prosesinin hələ 50-60 il bundan əvvəl tətbiq edilməsinə baxmayaraq, bu istehsal sahəsi intensiv tədqiqat obyektiinə çevrilmiş və onun təkmilləşdirilməsi zəruridir. Məişət cihazlarında və sənayenin müxtəlif sahələrdə koksa olan tələbatın artması, istehsalatın xammal mənbəyinin genişləndirilməsi günün ən aktual problemlərindən biri səviyyəsinə qalxmışdır.

Yüksək gərginlikli cərəyanlarla işləyən böyük qabaritlı elektrodların hazırlanması üçün xüsusi quruluşa malik, az kül əmələ gətirən, tərkibində daha az miqdarda kükürd və metal olan koks istehsalı mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu tip kokslar sənayedə qrafitləşdirilmiş elektrodları tam əvəz etməyə imkan verir. [2]

Konstruksiyalı karbon materiallarının istehsalının genişlənməsi, koks istehsalı xammalınınindigər sahələrdə (bitum, korroziya əleyhinə örtüklər, hidro-izolyasiya materialları) istifadəsinin

artması ilə əlaqədar olaraq kokslaşma proseslərinin xammal bazasının genişləndirilməsi neft emalı sənayesinin aktual problemlərdən biri kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Bununla əlaqədar olaraq, sənayedə istehsal edilən koksların istismar xassələrinin xammalın tərkibindən asılılığının öyrənilməsi istiqamətində çoxlu sayda elmi tədqiqat işləri aparılmışdır. [3]

Tədqiqatlar nəticəsində iynəvari koksun adı koksdan əsas fərqli cəhətinin onun quruluş xarakteristikası, elektrik keçiriciliyi və oksidləşmə qabiliyyəti olduğu müəyyən edilmişdir.

İynəvari koks digər neft kokslarından yüksək anizotropluğu ilə fərqlənir, tərkibində kükürdün və metalın az miqdarda olması, yüksək sıxlıq və kristallik xüsusiyyətləri ilə səciyyələndirilirlər.

Anizotrop koksun istismar keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması üçün xammalın seçilməsi və kokslaşma prosesinin texnologiyasının təkmilləşdirilməsi əsas şərtlərdəndir.

Yüksək keyfiyyətli anizotrop koks istehsalında xammalın sabit tərkibli və bircins olması ilə yanaşı, onun tərkibində həm də polisiklik aromatik karbohidrogenlərin olmasının vacibliyi əsas amillərdəndir.

Neft qalıqlarının mənşəyi və onların tərkibində heteroelementlərin olması koks istehsal prosesinin texnologiyasının işinə ciddi təsir edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Azərbaycanda istehsal olunan koksun tərkibində kükürdün və metalların miqdarının az olması onların əsasən elektrod və anod kütlə istehsalında geniş tətbiq edilməsinə şərait yaradır.

Cədvəl 1.

Tətbiq sahələri	Paylanması, %
Elektrod istehsalı	15.6
Aliminium əridilməsi üçün anod kütlə istehsalı	50.2
Ferroərintilər və silisium alınması	8.8
Cilalayıcı materialların alınması	8
Kimyəvi məhsulların istehsalı	5.7
Digər sahələr	11.7

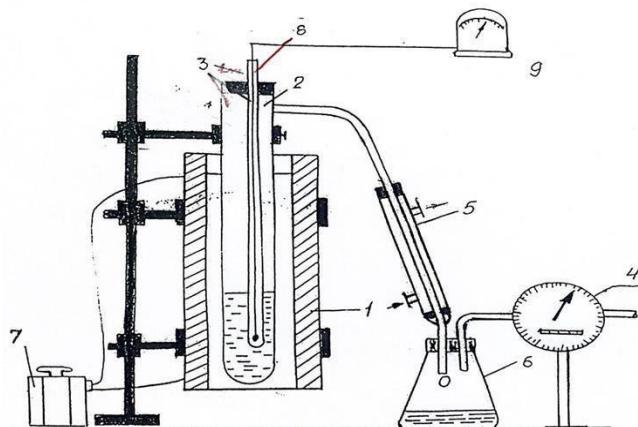
Cədvəl 1-dən göründüyü kimi dünya üzrə istehsal olunan koksun 50%-i anod kütləsi alınmasına sərf olunur. Elektrod alınması üçün istifadə olunan iynəvari koks istehsalında əsas xammal qudron ilə yanaşı, ağır piroliz qalığından və az kükürdü neft emalı qalıqlarından daha geniş istifadə edilir.

Tədqiqat hissəsi

Laboratoriya şəraitində müxtəlif neft emalı qalıqlarından koks alınması prosesi 490-510°C temperaturlar həddində, atmosfer təzyiqi şəraitində öyrənilmişdir. Kvarts reaktora yerləşdirilmiş 100 qram xammal, sabit artım sürəti ilə tədricən 490°C-yə qədər qızdırılmış, sonra isə 510°C temperaturda 2 saat müddətində kokslaşma prosesi aparılmışdır (şək.1.1). Digər işlərdən fərqli olaraq, koksun alınması üçün xammala müxtəlif nisbətlərdə əlavə olunan ağır neft qalıqları (APQ, KKAD) əvvəlcədən inert azot qazı ilə üfürülüb, havanın oksigenin iştirakı ilə oksidləşdirildikdən sonra kokslaşmaya uğradılmışlar. Paralel aparılan əməliyyatların optimal rejimləri aşağıda verilmişdir.

- Azot ilə üfürülmə - 220-2400°C.
- Prosesin müddəti - 4 saat,
- Azotun sərfi – 1 kq xammala 0,5 l/dəq,

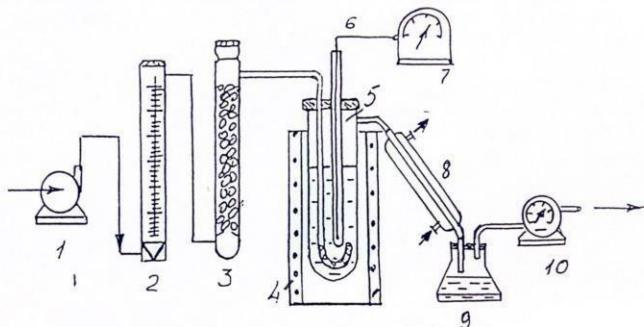
- Havanın oksigeninin sərfi -1 kq xammala 1 l/dəq,
- Oksidləşmə müddəti - 5 saat.



Şəkil 1. Ağır neft qalıqlarından koksun alınması üçün istifadə edilən laboratoriya qurğusunun sxem:

- 1 – Soba; 2 - reaktor; 3 – termocütlər yerləşən cib; 4 – qaz sərf ölçəni; 5 – hava soyuducusu;
6 – distillat tutumu; 7 - latir; 8 - termocüt; 9 – laqometr

Ağır neft qalıqlarının oksidləşdirilməsi üçün istifadə olunan qurğu şəkil.2-də verilmişdir.



Şəkil 2 ANQ oksidləşmə laboratoriya qurğusunun sxemi

- 1-Hava nasosu 2-Sərf ölçən 3-Quruducu 4-Soba 5-Reaktor 6-Termocüt 7-Laqometr 8-Soyuducu 9-Qəbuledici 10-Qaz sərf ölçən

Oksidləşmə prosesi aşağıdakı kimi aparılır:

Həcmi 500 ml olan silindrik formalı kvars reaktor (5) elektrik tənzimləyicisi ilə təchizolunmuş elektrik sobası (2) içərisində yerləşdirilmişdir. Reaktorda temperaturun ölçülməsi, onun yuxarı hissəsində yerləşdirilmiş termocüt (6) vasitəsi ilə həyata keçirilir (şək.1.2). Xammalın oksidləşdirilməsi üçün lazım olan hava oksigeni sistemə reaktorun aşağısında yerləşdirilmiş hava üfürүcüsü (1) vasitəsi ilə verilir. Oksidləşmə reaktorun səmərəliliyini, barbotajın xammal layının hündürlüyündən asılılığı ilə səciyyələndirilir. Bunları nəzərə alaraq, xammal reaktora onun hündürlüğünün 1/3 qədər doldurulur. Reaktorda qarışdırılma əməliyyatının nəticəsində onun bütün həcmində temperaturun bərabərliyi təmin edilir. Oksidləşməyə verilən havanın izafə miqdarı və reaksiya zamanı əmələ gələn su-distillat qarışığı reaktorun yuxarılarından çıxaraq hava

soyuducusunu (8) keçir, sonra qəbulədiciyə (9) daxil olur. Kondensləşmiş maye fazadan ayrılan məhsullar qaz saygacını (10) keçdikdən sonra atmosferə atılır.

Təcrubi tədqiqatlar zamanı koklaşma xammal kimi müxtəlif ağır neft qalıqlarından və Sumqayıt "Etilen-polietilen" zavodunun ağır piroliz qalıqlarından istifadə edilmişdir.

Neft qalıqlarında karbohidrogenlərin kimyəvi qrup tərkibi BAŞ ETİ-nin tərtib etdiyi xromatografik metodla təyin olunmuşdur. Bu metod ilə ağır qalıq məhsullarının maye fazasını adsorbsiya-xromatoqrafiya prinsipi əsasında 7 qrupa bölgülər: parafin-naftenlər, yüngül-, orta- və ağır aromatik karbohidrogenlər, qətran və asfaltenlər. Təcrubi tədqiqatlar zamanı adsorbent kimi ASK markalı silikageldən istifadə edilmişdir.

Neft emali proseslərinin ağır qalıqlarından səmərəli istifadə yollarından biri də müxtəlif təyinatlı koksların istehsalıdır.

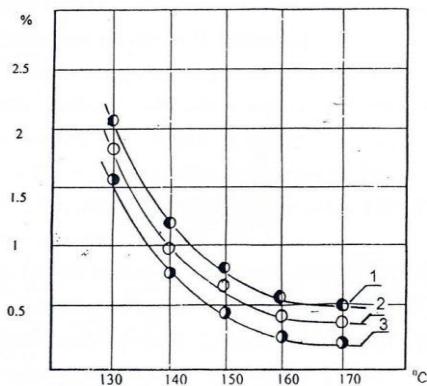
Elmi ədəbiyyatda xammal kimi katalitik krejinq prosesinin ağır distillatından, ağır piroliz qalığından, yağların selektiv təmizlənməsi prosesinin ekstraktından və bu qalıqların qudron ilə müxtəlif nisbətlərdə qarışığından istifadə edilməsinin mümkünluğu də məlumdur.

Aparılmış tədqiqatın əsas məqsədi qudrondan asfaltenlərin ayrılması üçün müxtəlif həllədicilərin seçilməsi və prosesin optimal texnoloji parametrlərinin təyin edilməsidir.

Qudronun asfaltsızlaşdırılması prosesində həllədici kimi pentan, heksan və geniş benzin fraksiyalarından istifadə edilmişdir.

Həllədicinin təbiətinin və onun dövretmə sayının asfaltın çıxımına və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirinin tədqiqat nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir. Alınmış təcrubi nəticələrdən göründüyü kimi, geniş benzin fraksiyasından istifadə iqtisadi və texnoloji göstəricilərinə görə daha əlverişlidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, seçilmiş həllədicilərlə qudronun asfaltsızlaşdırılması zamanı alınan asfaltsızlaşma məhsulunun katalitik krejinq prosesində, asfaltenlərin isə koks istehsalında istifadəsinin məqsədə uyğunluğu sübut olunmuşdur. Qudronun həllədici lərlə işlənməsi prosesinə ən çox təsir edən texnoloji parametrlərdən biri temperaturdur. Seçilmiş qeyri polyar həllədici lərlə vasitəsi ilə qudronun asfaltsızlaşdırılması prosesinə temperaturun təsiri $120-170^{\circ}\text{C}$ intervalında və $P = 0.1 \text{ Mpa}$ öyrənilmişdir (şək. 3). Təcrübələr nəticəsində sübut olunmuşdur ki, prosesin temperaturu artıqca asfalt-qətran maddələrinin həll olması azalsa da, rafinatın keyfiyyət göstəriciləri yüksəlir. Başqa sözlə temperaturun yüksəlməsi rafinatın çıxımı ilə tərs, onun keyfiyyət göstəriciləri ilə isə düz mütənasibdir. Qeyd etmək lazımdır ki, prosesin aşağı temperaturlarında asfaltenlər və qətranların kəskin azalması müşahidə olunur. $150-155^{\circ}\text{C}$ -dən sonra isə temperaturun az təsiri müşahidə edilir.



Şək. 3. Asfaltenlərin çıxımının temperaturdan və həllədicinin növündən asılılığı

1 – Pentan, 2 – heksan 3 – benzin

Şəkil 3- dən göründüyü kimi asfalsızlaşma məhsulunda asfaltenlərin miqdarının minimal qiyməti optimal həllədici-benzin fraksiyasından istifadə zamanı 160°C temperaturda əldə edilir.

Temperaturun 150°C-dən 170°C-yə qədər yüksəlməsi asfalsızlaşma məhsulunun emal dərinliyinin yüksəlməsi ilə nəticələnir.

Tədqiqatların nəticələrindən göründüyü kimi prosesin temperaturu 130°C-dən 160°C-yə qədər artdıqca, həllədicinin xammala nisbətinin 4:1 bərabər olan qiymətlərində rafinatda asfaltenlərin miqdarı 2 dəfə azalır. Başqa sözlə, temperaturun 130°C-dən 160°C-yə yüksəlməsi nəticəsində asfaltenlərin miqdarı 13-dən 2%-ə qədər azalmış olur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu asılılıq istifadə edilmiş bütün həllədicerlər üçün səciyyəvidir.

Tədqiqatlar əsasında, qudron həllədici ilə işlənməsi zamanı koklaşmanın da azaldığı müşahidə edilmişdir (cədvəl 2).

Əvvəllərdə qeyd etdiyimizə əsasən həllədicinin molekul kütləsinin artması rafinatın çıxımının yüksəlməsi ilə üzvi surətdə bağlıdır. Həllədicinin kimyəvi tərkibi də asfalsızlaşdırma prosesinə mühüm təsir edən amillərdəndir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, həllədicinin molekul kütləsinin yüksəlməsi deasfaltizatın təmizlik dərəcəsinin artması ilə düz mütənasibdir. Həllədicerlər vasitəsi ilə qudrondan yüngül karbohidrogenlərin ayrılması, onun koklaşması prosesində məqsədli məhsulun çıxımının artması, yüngül qazoyl fraksiyasının və reksiya qazlarının miqdalarının 2 dəfə azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 2. Qudronun koksa çevrilməsi (520°C)

Göstəricilər kütlə %	Həllədici ilə işləməzdən əvvəl	Həllədici ilə işlədikdən sonra
Koks	18	37
Yüngül qazoyl	12.8	6.9
Ağır qazoyl	57.1	51
Qaz	12.1	5.1

Alınmış təcrübə dəlillərinə əsasən, belə güman etmək olar ki, koks çıxımının yüksəlməsi, əsasən, yüngül qazoyl fraksiyasının və qazın miqdarının azalması ilə bağlıdır.

Nəticə

1. Laboratoriya şəraitində müxtəlif neft emalı qalıqlarından koks alınması prosesinin nəticələri öyrənilmişdir.
2. Təcrübələr nəticəsində sübut olunmuşdur ki, qudroonun həllədicilərlə işlənməsi prosesində temperaturun artması asfalt-qətran maddələrinin həll olmasını azaldır və rafinatın keyfiyyət göstəriciləri yüksəldir. Yəni temperaturun yüksəlməsi rafinatın çıxımı ilə tərs, onun keyfiyyət göstəriciləri ilə isə düz mütənasib olur. Prosesin aşağı temperaturlarında isə asfaltenlər və qətranların kəskin azalması müşahidə olunur. $150-155^{\circ}\text{C}$ -dən sonra isə temperaturun təsiri nisbətən azalır.
3. Tədqiqatların nəticələrindən aydın olur ki, prosesin temperaturu 130°C -dən 160°C -yə qədər artdıqca, həllədicinin xammala 4:1 nisbətində rafinatda asfaltenlərin miqdarı 2 dəfə azalır. Bu o deməkdir ki, temperaturun 130°C -dən 160°C -yə yüksəlməsi nəticəsində asfaltenlərin miqdarı 13-dən 2%-ə qədər azalmış olur. Həmçinin qudroon həllədici ilə işlənməsi zamanı kokslaşmanın da azaldığı müşahidə edilmişdir.
4. Optimal temperaturda (520°C) həm adı, həm də həllədici ilə işlənmədən alınmış qudroonların kokslaşma məhsullarının tərkibi tədqiq edilmişdir. Birinci halda koksun çıxımı 18.0 %, ikinci halda isə 37.0 % təşkil etmişdir. Bununla yanaşı, əlavə məhsulların (qazoyl, qaz) çıxımı isə əhəmiyyətli dərəcədə azalmışdır.

References

1. Салимова Н.А. Технология получения высококачественного элек- тродного кокса из ТНО Азербайджанских нефлей. Автореф. дис. докт. тех.наук, Баку, 1996, 37с.
2. Варфоломеев Д.Ф., Салигарева Р.Х., Луцет Е.В. Состояние и произ- ВОСБСво нефтяного кокса замедленного коксования. Проблемы произ- во СБСва нефтяного кокса. М., ЦНИИТЭ нефтехимия, 1987, с 4-123
3. Островский В.С., Авергина М.В., Липкина Н.В. и др. Влияние струк- туры и способа разлома кокса на дисперсность и анизометричность его частиц // Химия твердого топлива, 1993, №6, с.56-59

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Гурбанов А.С.¹, Мамедов М.И.²

¹ Институт нефтехимических процессов ARETN, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, ²Азербайджан

² mammadovmammad99@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье упомянуты экспериментальные способы получения кокса из веществ, полученных в результате глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, состав кокса, а также области использования кокса. Таким образом, известно, что получение нефтяного кокса на современных и высокопроизводительных установках методом постепенного коксования

остаточных нефтепродуктов получило очень широкое распространение в производстве. Производство крупногабаритных электродов, работающих на токах высокого напряжения, производство структурированных углеродных материалов, производство битума, антикоррозионных покрытий, гидроизоляционных материалов и т.д. Процесс получения кокса из различных остатков нефтепереработки в лабораторных условиях является одним из практических методов и изучен в интервале температур 490-510°C и при атмосферном давлении. В кварцевый реактор добавляли 100 г сырья и нагревали с постоянной скоростью до 490°C, затем проводили процесс коксования при 510°C в течение 2 часов. Для коксования использовали как смолу, так и продукт деасфальтизации смолы.

Ключевые слова: гудрон, кокс, тяжелый газойль, легкий газойль, анизотропный кокс.

OBTAINING COKE AS A RESULT OF COMPLEX TREATMENT OF HEAVY OIL RESIDUES

A.S. Gurbanov¹, M.I. Mammadov²

¹ ARETN Institute of Petrochemical Processes, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² mammadovmammad99@gmail.com

ABSTRACT

In the article, the experimental methods of obtaining coke from the substances obtained as a result of deep processing of heavy oil residues, the composition of coke, as well as the fields of use of coke are mentioned. Thus, it is known that the production of petroleum coke in modern and highly efficient facilities by the method of gradual coking of residual oil products is very widespread in production. Production of large-sized electrodes working with high-voltage currents, production of structured carbon materials, production of bitumen, anti-corrosion coatings, hydro-insulation materials, etc. The process of obtaining coke from various oil refining residues in laboratory conditions is one of the practical methods and has been studied at the temperature range of 490-510°C and under atmospheric pressure. 100g of raw materials were added to the quartz reactor and heated to 490°C at a constant rate, and then the coking process was carried out at 510°C for 2 hours. Both tar and tar deasphalting product were used for coking.

Key words: Tar, coke, heavy gasoil, light gasoil, anisotropic coke.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЭКСТРАКТА ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ «АЗЕРЧАЙ»

**Ф.Э.Амирли¹, Н.А.Гулиева², Г.Щ. Маммедова³, С.Б.Гасимова⁴, Н.З.Акбарли⁵,
Н.Э.Фарзалиева⁶, А.Н.Баширова⁷**

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-2344-2391>

⁵ <http://orcid.org/0009-0002-3565-5237>

⁶ <http://orcid.org/0009-0009-5899-6967>

⁷ <http://orcid.org/0009-0007-3239-2300>

АБСТРАКТ

При получении и синтезе наночастиц нами используются физические и химические методы. Область применения нанотехнологий безгранична, как бесконечно и ее влияние, поскольку большинство технических процессов, применяемых при получении наночастиц указанными методами, являются вредными технологиями, наибольшее внимание в исследованиях последних лет сосредоточено на разработке экологически чистых методов синтеза с участием природных ресурсов. Применение вредных реагентов, которые в результате их применения наносят большой вред живым организмам и экологической среде в данной работе заменено растительным компонентом. Получение наночастиц из растений более эффективно. Зеленый синтез наночастиц железа был достигнут с помощью экологически чистого растительного экстракта. Экологичность лежит в основе целей. В статье говорится о синтезе наночастиц железа с экстрактом листьев зеленого чая компании « Азерчай » и предполагается, что этот метод является гибким и экологически чистым по своей производительности. Изучено получение наночастиц железа экстракта чайного листа «АЗЕРЧАЙ» простым и экологически чистым методом с использованием полифенолов зеленого чая, и результаты подтверждены методами SEM и FTIR.

Ключевые слова: железо, наночастицы, зеленый чай, полифенолы, стеклянные фильтры, SEM, FTIR, загрязнение воды нитратами.

Введение

Нанотехнологию можно определить как создание веществ с уникальными свойствами, которые используются в различных областях применения путем манипулирования веществом с помощью определенных химических или физических процессов [1,5]. Используя нанотехнологии, свойства материалов можно контролировать в соответствии с нашими потребностями [2,4]. Нанотехнологии способны повысить эффективность энергопотребления, помочь очистить окружающую среду и решить широкий спектр проблем со здоровьем. В результате бурного развития нанотехнологий в последние годы

были получены наночастицы, которые будут использоваться в очень интересных и широких условиях [3,4].

Он действует на атомном уровне, обычно в диапазоне $1^{\wedge}100$ нм, и имеет большую площадь поверхности, что увеличивает объем продукта, что является ключевой характеристикой для широкого использования наноматериалов. Манипулируя материей в таких масштабах, можно создать множество различных типов материалов. Для получения металлов и оксидов металлов широко используются физико-химические методы, но они, как правило, связаны с токсичными реагентами, наносящими большой вред организмам и окружающей среде. Влияние нанотехнологий на окружающую среду очень страшно. Все методы требуют затрат высокой энергии из внешнего источника для производства наночастиц [4,7].

Эти методы, в свою очередь, приводят к неравновесным метастабильным наночастицам. Существует два типа нанотехнологий: подход «снизу вверх»; нисходящий подход. При восходящем подходе материалы формируются из мелких компонентов, которые перетекают в более крупные компоненты. При нисходящем подходе наноматериалы формируются из более крупных объектов [5,7]. Чтобы избежать этого, биосинтез наночастиц осуществляется в основном по принципу «снизу вверх» [8].

Антиоксидантные или восстановительные свойства растительных экстрактов представляют собой ключевой метод анализа модификации наночастиц и являются улучшенным вариантом по сравнению с химическими и физическими методами. Зеленый синтез имеет преимущества перед другими методами синтеза с точки зрения экономической эффективности и экологичности. Кроме того, он отличается тем, что легко конденсируется для крупномасштабного синтеза и не требует использования высокого давления, энергии, температуры и токсичных химикатов. Метод зеленого синтеза позволяет лучше контролировать рост и стабилизацию кристаллов [8,9,10].

Это привело к увеличению количества исследований в области синтетических методов, которые позволяют лучше контролировать форму и размер для различных приложений нанотехнологий. Наночастицы используются в биомедицине, сенсорах, катализаторах, электронике [9,11].

Экспериментальная часть

Для приготовления экстракта был приобретен зеленый чай у коммерческого поставщика (зеленый чай «АЗЕРЧАЙ»). В качестве предшественника металла в этом эксперименте использовался гексагидрат хлорида железа (III) (Merck). Для приготовления раствора использовали деионизированную воду. KNO₃ использовали для приготовления водных растворов нитратов. Экстракт чая готовили добавлением 20 г чая в 1000 мл деионизированной воды. Сначала раствор нагревали на водяной бане при температуре 80°C для получения чайного экстракта. Следующим этапом стал сбор экстракта. Наконец, экстракт фильтровали. Отфильтрованный раствор собирали и хранили в чистом, высушеннем стакане для дальнейшего использования.



Рисунок 1. Экстракт листьев азербайджанского зеленого чая «АЗЕРЧАЙ».

Синтез и характеристика наночастиц железа. Наночастицы железа были получены добавлением экстракта листьев зеленого чая Азерчай в соотношении 1:1 к 0,01 М раствору хлорида железа в стерильной колбе. После добавления экстракта листьев «АЗЕРЧАЙ» в раствор хлорида железа цвет раствора стал черным. Раствор (в) центрифугировали для удаления любых примесей, осадок промывали деионизированной водой. Затем процесс повторился еще раз.

Обсуждение результатов

Мы надеялись, что полифенолы в зеленом чае помогут снизить количество соли, необходимой для приготовления наночастиц, что позволит нам производить наночастицы железа более экологичным способом. Эта особенность связана с превосходными антиоксидантными свойствами полифенолов. Образцы были проанализированы методами FTIR и SEM для исследования функциональных групп и размеров наночастиц.

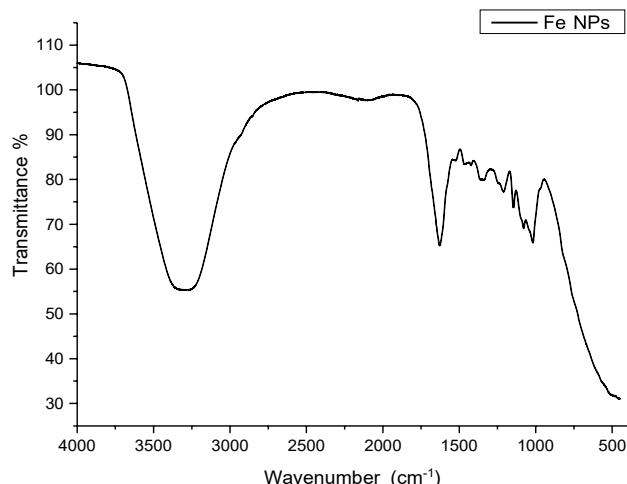


Рисунок 2. Результат FTIR наночастиц железа

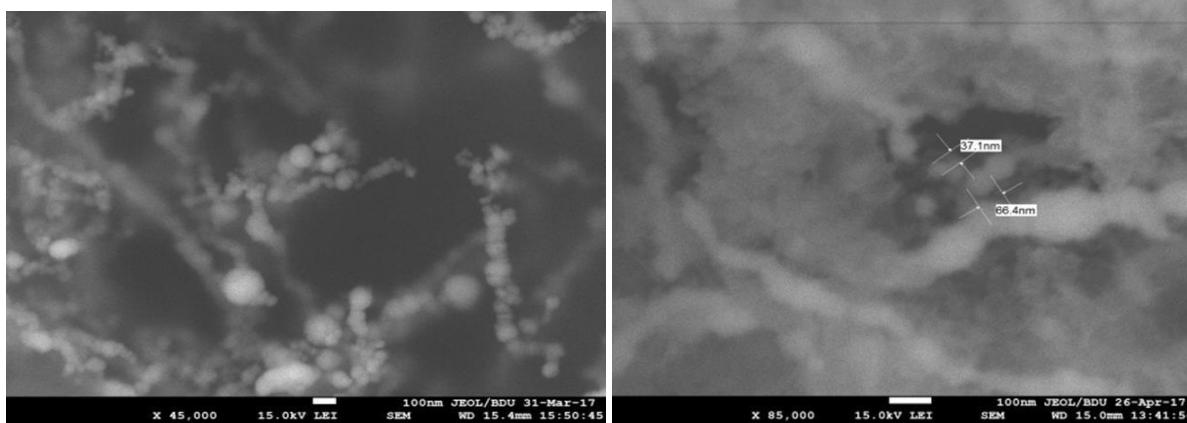


Рисунок 3.СЭМ-изображения НЧ ZVI, стабилизированных ПАК (а), НЧ ZE-ZVI (б)

Заключение

Наночастицы железа- были синтезированы с использованием экстракта листьев азербайджанского зеленого чая «АЗЕРЧАЙ» экологически чистым и экономичным способом. Наночастицы железа, были успешно получены, простым и экологически чистым методом путем восстановления с использованием экстракта листьев азербайджанского зеленого чая «АЗЕРЧАЙ».

Характеристика FeNP, полученных из азербайджанского зеленого чая, была проведена методами SEM и FTIR.

Результаты показывают, что эффективность удаления нитратов увеличилась с 27% - 73% при тестированииnanoструктур, полученных в процессе фильтрации загрязненной воды от нитратов.

Литература

1. Чжан, WX; Ван, СВ; и Лиен, Х.Л. Обработка хлорированных органических загрязнений наноразмерными биметаллическими частицами. Катализ сегодня, том. 40, с. 387-395 (1998);
2. Мюллер, Северная Каролина; Новак, Б. Наночастицы для восстановления: решение больших проблем с помощью маленьких частиц. Элементы, вып. 6, с. 395–400 (2010);
3. Хоаг, GE; Коллинз, Дж. Б.; Холкомб, Дж.И.; Хоаг, младший; Надагуда, Миннесота; и Варма, Р.С. Разложение бромтимолового синего под действием «более зеленого» наноразмерного нуль-валентного железа, синтезированного с использованием чайных полифенолов. Журнал химии материалов, том. 19, с. 8671-8677, (2009);
4. Мачадо, С.; Пинто, СЛ; Гроссо, JP; Ноус, НРА; Альбергария, JT; и Делерю-Матос, К. Зеленое производство наночастиц нульвалентного железа с использованием экстрактов листьев деревьев. Наука об общей окружающей среде, стр. 445-446, (2013);
5. Грэм, Х.Н. Состав зеленого чая, потребление и химия полифенолов. Профилактическая медицина, том. 21, с. 334-350 (1992);
6. Пан, Х.; Ню, Г.; и Лю, Х. Экстракция чайных полифенолов и чайного кофеина из листьев зеленого чая с помощью микроволновой печи. Химическая инженерная обработка, вып. 42, с. 129-133 (2003);

7. Хидер, Р.К.; Лю, ЗД; и Ходр, Х.Х. Металлическое хелатирование полифенолов. Методы энзимологии, вып. 335, с. 190-203, (2001);
8. Смуляк, В.; Варма, Р.; Сидкар, С.; и Бхаттачарья, Д. Грин. Синтез биметаллических наночастиц Fe и Fe/Pd в мембранах для восстановительной деградации хлорированных органических веществ. Журнал мембранный науки, том. 379, с. 131-137, (2011);
9. Джамей, MR; Хосрави, MR; Анварипур, Б. Новый ультразвуковой метод синтеза частиц NZVI. УЗИ. Синохем. том 21, стр. 226–233 (2014);
10. Найду, М.М.; Сулочанамма, Г.; Сампату, СР; и Шринивас П. Исследования экстракции и антиоксидантного потенциала зеленого кофе. Пищевая химия, том 107, стр. 377-384, (2008);
11. Хван, Ю.; Ким, Д.; и Шин, Х. Влияние на характеристики и реакционную способность наноразмерного нульвалентного железа. Прикладной катализ Б: Экология, вып. 105, с. 144-150, (2011)

YAŞIL ÇAY EKSTRAKTINDAN DƏMİR NANO ZƏRRƏCİKLƏRİNİN SİNTEZİ “AZƏRÇAY”

F.E.Əmirli¹, N.A.Quliyeva², G.S. Məmmədova³, S.B.Qasimova⁴, N.Z.Əkbərli⁵, N.E.Fərzəliyeva⁶, A.N.Bəşirova⁷

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-2344-2391>

⁵ <http://orcid.org/0009-0002-3565-5237>

⁶ <http://orcid.org/0009-0009-5899-6967>

⁷ <http://orcid.org/0009-0007-3239-2300>

XÜLASƏ

Nanohissəciklərin alınması və sintezi zamanı fiziki və kimyəvi üsullardan istifadə edirik. Nanotexnologyanın əhatə dairəsi, təsiri də hədudsuzdur, çünki bu üsullardan istifadə edərək nanohissəciklərin istehsalında istifadə olunan texniki proseslərin əksəriyyəti zərərli texnologiyalardır; son illərdə tədqiqatlarda ən böyük diqqət ekoloji cəhətdən təmiz sintez üsullarının inkişafına yönəlmışdır. Təbii ehtiyatlardan istifadə. Bu işdə istifadəsi nəticəsində canlı orqanizmlərə və ekoloji mühitə böyük ziyan vuran zərərli reagentlərdən istifadə bitki komponenti ilə əvəz edilmişdir. Bitkilərdən nanohissəciklərin alınması daha səmərəlidir. Dəmir nanohissəciklərinin yaşıl sintezi ekoloji cəhətdən təmiz bitki ekstraktı ilə əldə edilmişdir. Davamlılıq məqsədlərin mərkəzində dayanır. Məqalədə dəmir nanohissəciklərinin Azərçay yaşıl çay yarpağı ekstraktı ilə sintezindən bəhs edilir və metodun çevik və ekoloji cəhətdən təmiz olması təklif edilir. Yaşıl çay polifenollarından istifadə etməklə sadə və ekoloji cəhətdən təmiz üsulla AZERÇAY çay yarpağı ekstraktından dəmir nanohissəciklərinin hazırlanması tədqiq edilmiş, nəticələr SEM və FTIR üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: dəmir, nanohissəciklər, yaşıl çay, polifenollar, şüşə filtrlər, SEM, FTIR, suyun nitratlarla çirkənməsi.

SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES FROM GREEN TEA EXTRACT “AZERÇAY”

**F.E.Amirli¹, N.A.Gulieva², G. Sh. Mammadova³, S.B.Gasimova⁴, N.Z.Akbarli⁵,
N.E.Farzalieva⁶, A.N.Bashirova⁷**

¹ Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0005-2344-2391>

⁵ <http://orcid.org/0009-0002-3565-5237>

⁶ <http://orcid.org/0009-0009-5899-6967>

⁷ <http://orcid.org/0009-0007-3239-2300>

ABSTRACT

When obtaining and synthesizing nanoparticles, we use physical and chemical methods. The scope of nanotechnology is limitless, as is its influence, since most of the technical processes used in the production of nanoparticles using these methods are harmful technologies; the greatest attention in research in recent years has been focused on the development of environmentally friendly synthesis methods using natural resources. The use of harmful reagents, which as a result of their use cause great harm to living organisms and the ecological environment, was replaced in this work with a plant component. Obtaining nanoparticles from plants is more efficient. Green synthesis of iron nanoparticles was achieved using an environmentally friendly plant extract. Sustainability is at the heart of the goals. The article reports the synthesis of iron nanoparticles with AZERÇAY green tea leaf extract and suggests that the method is flexible and environmentally friendly in its performance. The preparation of iron nanoparticles from AZERÇAY tea leaf extract by a simple and environmentally friendly method using green tea polyphenols was studied, and the results were confirmed by SEM and FTIR methods.

Keywords: iron, nanoparticles, green tea, polyphenols, glass filters, SEM, FTIR, water pollution with nitrates.

FOSFOR TƏRKİBLİ QEYRİ-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRLƏ MEXANİKİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ÜÇLÜ ETİLEN-PROPİLEN KAUÇUKUNUN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

İ.H.Mövlayev¹, A.F.Məmmədova², S.A.Səmədzadə³

^{1,2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

XÜLASƏ

Mövcud polimerlərin xassələrinin məqsədyönlü istiqamətdə yaxşılaşdırmaq üçün polimerin quruluşunda kimyəvi, mexaniki-kimyəvi üsulla dəyişiklər yaradırlar. Məsələn polimer məhsullarına müəyyən temperaturda və katalizatorların iştirakı ilə -Cl₂ və SO₂ qazı buraxmaqla kimyəvi üsulla xlorlaşdırılmış və ya sulfoxlorlaşdırılmış polimerlər alınır və yaxud funksional qruplara malik üzvi birləşmələrlə mexaniki-kimyəvi modifikasiya üsulu ilə polimerlərdə quruluş dəyişiklikləri yaratmaqla xassələri dəyişir.

Üçlü etilen-propilen kauçukunu fosfor tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrlə müxtəlif nisbətlərdə modifikasiya edərək alınan binar qarışqların müxtəlif temperatur və yüklerin təsiri altında kapilyarlı vizkozimetrdə axma göstəriciləri tədqiq edilir.

Açar sözlər: üçlü etilen-propilen kauçuku, fosfor tərkibli qeyri-üzvi birləşmələr, binar qarışq, özlü axma həcmi sərf.

Giriş

Üçlü etilen-propilen kauçuku doymuş kauçuklar sinifinə aid olub yüksək temperatura və ozona qarşı davamlılığı ilə seçilir.

Üçlü etilen-propilen kauçukunun fosfor tərkili qeyri-üzvi birləşmələrlə müxtəlif nisbətlərdə qarışdırılaraq alınan binar qarışqlar temperatur (100, 125°C) və yülərin (11,75; 20,85; 26,1; və 32,6 kq) təsiri altında axma göstəriciləri öyrənilir.

Tərubi hissə

Tədqiqat işini aparmaq üçün ilkin olaraq üçlü etilen-propilen kauçukunu laboratoiya vərdəsində 40-60°C temperaturda fosfor tutumlu qeyri-üzvi birləşmə ilə müxtəlif nisbətlərdə 8-10 dəqiqə müddətində mexaniki qarışdıraraq binar qarışqlar hazırlayıraq (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Üçlü etilen-propilen kauçukunun müxtəlif nisbətlərdə fosfor tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrlə binar qarışqları

Komponentlər \ Qarışığın şifri	1	2	3	4	5	6
SKEPT-60	100	100	100	100	100	100
FTQÜB	-	2	4	6	8	10
Cəmi	100	102	104	106	108	110

Binar qarışqların 100 və 125°C temperaturlarda 11,75, 20,85, 26,1, 32,6 kq yüklerin yüklerin təsiri altında qarışqların kapilyardan S (0,02 sm) uzunluqda özlü axmasına sərf olunan vaxtları (saniyə ilə) qeyd edərək cədvəl şəklində veririk (cədvəl 2-3).

Cədvəl 2 Binar qarışığın kapilyardan S uzunluqda özlü axmasına sərf olunan vaxt, san

100°C				
Yüklər, kq				
	11,75	20,85	26,1	32,6
1	axmir	276,15	137,01	75,19
2	652,12	139,05	85,01	49,22
3	625,18	129,21	80,64	46,33
4	866,26	174,14	97,22	53,11
5	463,47	105,06	65,37	38,95
6	axmir	186,83	104,54	55,15

Cədvəl 3. Binar qarışığın kapilyardan S uzunluqda özlü axmasına sərf olunan vaxt, san

125°C				
Yüklər, kq				
	11,75	20,85	26,1	32,6
1	327,91	66,66	39,04	22,96
2	236,43	65,13	40,75	23,52
3	239,3	69,	39,17	23,18
4	237,06	66,12	42,49	22,69
5	230,57	60,95	37,39	21,57
6	233,1	59,54	35,23	21,28

Aparduğumuz tədqiqat işində biz üçlü etilen-propilen kauçukunu müxtəlif nisbətlərdə fosfor tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrlə (FTQÜB) mexaniki modifikasiya edərək alınan binar qarışqların 100 və 125°C temperaturlarda alınan 11,75; 20,85; 26,1 və 32,6 kq yüklerin yaratdığı gərginliyin təsiri altında İIRT-4 cihazında kapilyarlı (kapilyarın radiusu r=0,05 sm) vizkozimetrik üsulla binar qarışqların özlülü axma həcmi sərfini aşağıdakı riyazi düstura əsasən hesablayırıq.

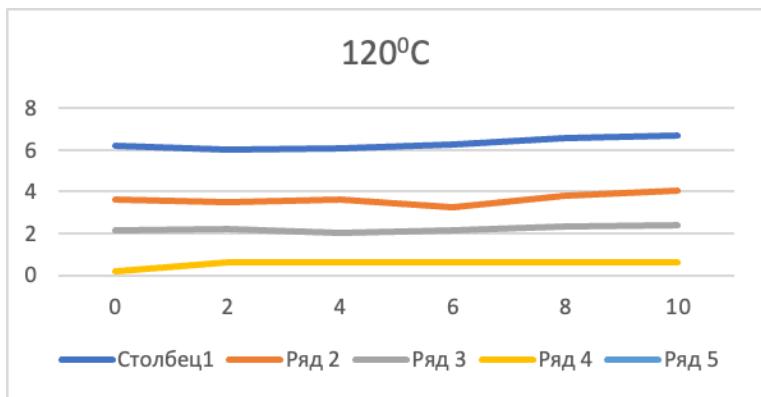
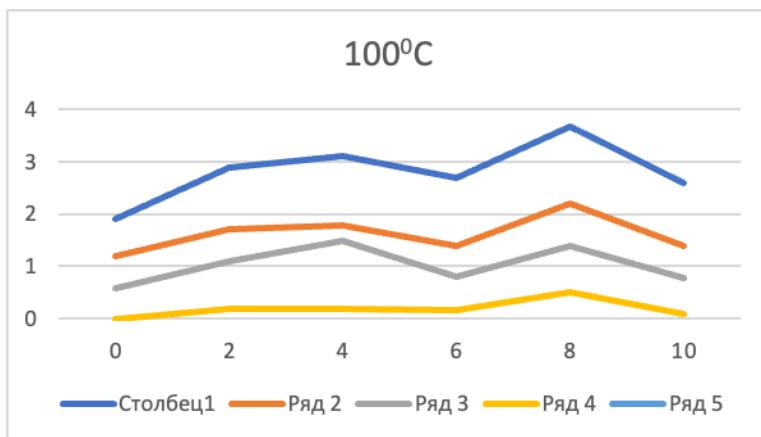
$$Q = \frac{S}{t} \cdot \frac{\pi D_S^2}{4}$$

Burada: Q-qarışığın özlü axmasının həcmi sərfi, sm^3/san

S- binar qarışqların özlü axmasının məsafəsi; 0,02 sm

t-S məsafədə özlü axmaya sərf olunan vaxt; san

D- cihazın işçi silindirinin diametri; 0,954 sm



Hesabatdan alınan nəticəyə əsasən, SKEPT-60/FTQÜB binar qarışqların 100 və 125°C temperaturlarda müxtəlif yüklerin yaratdığı gərginlik altında FTQÜB-nin miqdardından asılılıq əyriləri qururuq (şəkil 1).

Qrafik əyrilərin təhlili göstərir ki, 125°C temperaturda qarışığın tərkibində FTQÜB-un miqdarı 6,0 k.h. olduqda və 20,85 və 26,1 kq yüklerin yaratdığı gərginlik altında qarışığın özülü axmasının həcmi sərfi azalır. Həcmi sərfin azalması qarışığın özlülüğünün artdığını, bu isə üçlü etilen-propilen kauçukunun FTQÜB ilə qarşılıqlı əlxələnməsinə uyğunluğu göstərir.

Cədvəl 4. 100°C temperaturda binar qarışqların müxtəlif yüklerin təsiri altında özlü axmasının həcmi sərfi, sm^3/san

100°C				
Yüklər, kq				
	11,75	20,85	26,1	32,6
1	axmir	$0,5174 \cdot 10^{-4}$	$1,0428 \cdot 10^{-4}$	$1,9003 \cdot 10^{-4}$
2	$0,2126 \cdot 10^{-4}$	$1,0275 \cdot 10^{-4}$	$1,6807 \cdot 10^{-4}$	$2,9029 \cdot 10^{-4}$
3	$0,1827 \cdot 10^{-4}$	$1,1058 \cdot 10^{-4}$	$1,7718 \cdot 10^{-4}$	$3,084 \cdot 10^{-4}$
4	$0,1649 \cdot 10^{-4}$	$0,8205 \cdot 10^{-4}$	$1,4697 \cdot 10^{-4}$	$2,6903 \cdot 10^{-4}$
5	$0,3083 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$2,1857 \cdot 10^{-4}$	$3,6683 \cdot 10^{-4}$
6	axmir	$0,7648 \cdot 10^{-4}$	$1,3667 \cdot 10^{-4}$	$2,5908 \cdot 10^{-4}$

Cədvəl 5. 120°C temperaturda binar qarışqların müxtəlif yüklerin təsiri altında özlü axmasının həcmi sərfi, sm^3/san

125 $^{\circ}\text{C}$				
Yüklər, kq				
	11,75	20,85	26,1	32,6
1	$0,4357 \cdot 10^{-4}$	$2,1434 \cdot 10^{-4}$	$3,6598 \cdot 10^{-4}$	$6,223 \cdot 10^{-4}$
2	$0,6043 \cdot 10^{-4}$	$2,1938 \cdot 10^{-4}$	$3,5063 \cdot 10^{-4}$	$6,0748 \cdot 10^{-4}$
3	$0,5971 \cdot 10^{-4}$	$2,0493 \cdot 10^{-4}$	$3,6477 \cdot 10^{-4}$	$6,1639 \cdot 10^{-4}$
4	$0,6027 \cdot 10^{-4}$	$2,1609 \cdot 10^{-4}$	$3,3627 \cdot 10^{-4}$	$6,297 \cdot 10^{-4}$
5	$0,6197 \cdot 10^{-4}$	$2,3442 \cdot 10^{-4}$	$3,8213 \cdot 10^{-4}$	$6,624 \cdot 10^{-4}$
6	$0,613 \cdot 10^{-4}$	$2,3837 \cdot 10^{-4}$	$4,055 \cdot 10^{-4}$	$6,7143 \cdot 10^{-4}$

Nəticə

1. Laboratoriya vərdəsində üçlü etilen-propilen kauçukunun müxtəlif nisbətlərdə fosfor tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrlə binar qarışqlar hazırlanmışdır.
2. Hazırlanmış binar qarışqlarının 100 və 125°C temperaturda müxtəlif yüklerin ($11,75$; $20,85$; $26,1$ və $32,6$ kq) təsiri altında S məsafədə özlü axmaya sərf olunan vaxtı (san ilə) qeyd edirik.
3. Binar qarışqların yuxarıda qeyd etdiyimiz texnoloji parametrlər əsasında özlü axma həcmi sərfləri hesablanmışdır.

References

1. Ярмоленко А.С., Шварц А.Г., Жовнер Н.А., Романова А.Т. Свойства резин из СКЕПТ модифицированных хлорсодержащими полимерами и комплексом РУ-1 каучук и резина, 1972, №2, с.17-19
2. Мовлаев И.Г., Билалов Я.М., Ибрагимов А.Д., Кахраманова Ф.И. Свойства вулканизатов на основе композиции СКЭПТ-ПВХ. Каучук резина, 1982, №4, с.14-15
3. Билалов Я.М., Ибрагимов А.Д., Мовлаев А.Г., Гумбатов Б.Г. Свойства резин на основе тройного этилен-пропиленного каучука с хлоркарбоксилированным полиэтиленом. Изв ВУЗ-ов. Сер. Химия и хим. Технология, 1983, т.26
4. Плеханова А.Л., Чеканова А.А., Кострыкина Г.И., Захаров Н.Д. Модификация этилен-пропиленового сополимера при его совмещении с высоконепредъяными полимерфми. Тем.обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. С.133-134
5. Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Мамедов Р.А., Исаев О.И., Ходжаев Г.Х. Разработка композиции на основе смесей СКН-40М/СКЭПТ-60/ модифицированных полимерами. Kimya və neft kimyası, 2002, №2., с.39-45
6. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М. и др. Модификация резиновой смеси на основе изопренового и бутадиен стирольного каучуков хлорированным атактическим полипропиленом. Промышленное производство и использование. 2010, №1, с.23-24
7. F.Ə.Əmirov. Plastik kütlələrin və elastomerlərin emalının nəzəri əsasları, 2006, səh.193
8. Mövlayev İ.H. Butadien-nitril və üçlü etilen-propilen sopolimerinin birrgə qarışığının əsasında kompozisiyalar. Eko-Energetika, Elmi-texniki jurnal, 2017, №2. S.64-68
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров –М.: Химия. 1977, 438с.
10. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Иванов А.В., Ибрагимов А.Д. Реологические свойства смесей тройных этилен-пропиленовых и хлорсодержащих полимеров. Тез. И докл.

- Всесоюзн. НТК: Процессы и аппараты пр-ва полим. Мат. Методы и оборудов для перераб их в изделия. Москва, 1982, 21-23 декабря 1982, с.6
11. Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. и др. Фазовая стабильность и реологические характеристики систем термопласт–полимеризационноспособное соединение в условиях приложения механического поля // Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13. №4. С. 911

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТРИНАРНОЙ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОЙ РЕЗИНЫ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОР

И.Х.Мовлаев¹, А.Ф.Мамедова², С.А.Самадзаде³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

РЕЗЮМЕ

С целью целенаправленного улучшения свойств существующих полимеров создают изменения в структуре полимера химическими, механическими и химическими методами. Например, хлорированные или сульфохлорированные полимеры получают химически путем выделения газа $-Cl_2$ и SO_2 в полимерные изделия при определенной температуре и в присутствии катализаторов, либо свойства изменяются путем создания структурных изменений в полимерах путем механохимической модификации органическими соединениями с функциональными группами. группы.

В капиллярном вискозиметре исследованы показатели текучести бинарных смесей, полученных модификацией тройного этиленпропиленового каучука фосфорсодержащими неорганическими соединениями в разных соотношениях, под воздействием различных температур и нагрузок.

Ключевые слова: тройной этиленпропиленовый каучук, фосфорсодержащие неорганические соединения, бинарная смесь, вязкостный объемный расход.

STUDY OF RHEOLOGY PROPERTIES OF MECHANICALLY MODIFIED TRINARY ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER WITH INORGANIC COMPOUNDS CONTAINING PHOSPHORUS

I.H. Movlayev¹, A.F. Mammadova², S.A. Samadzade³

^{1,2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

ABSTRACT

In order to purposefully improve the properties of existing polymers, they create changes in the structure of the polymer by chemical, mechanical and chemical methods. For example, chlorinated or sulfochlorinated polymers are obtained chemically by releasing -Cl₂ and SO₂ gas to polymer products at a certain temperature and in the presence of catalysts, or the properties are changed by creating structural changes in polymers by mechanochemical modification with organic compounds with functional groups.

The flow indicators of the binary mixtures obtained by modifying the ternary ethylene-propylene rubber with phosphorus-containing inorganic compounds in different proportions under the influence of different temperatures and loads are studied in a capillary viscometer.

Key words: ternary ethylene-propylene rubber, phosphorus-containing inorganic compounds, binary mixture, viscous flow volume consumption.

STUDY OF RHEOLOGY PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

T. Ayrалова¹, M. Искандеров², Али Behbud³

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ "Technology of organic substances and high molecular compounds" department, tamara.ayralova@gmail.com

¹ mirzeiskenderov4@gmail.com

¹ alibehbud234@gmail.com

ABSTRACT

This article presents the results of the study of the rheological properties of polymer composite materials based on glass microgranules containing high-density polyethylene. The flow curves of the obtained compositions were obtained by the capillary viscometry method. On the basis of the conducted research, simple mathematical models were built, which allow to estimate the viscosity values of the alloys based on the given filler content.

Keywords: polyethylene, glass microgranules, polymer composite materials, rheological properties.

Introduction

Polymer materials containing various dispersed fillers are currently widely used for the production of products required for technical or other purposes. One of the most important technological indicators of melts of processed compositions is the rheological properties, especially the effective viscosity coefficient. The need to evaluate the value and determine the patterns of its change in connection with the application of the dispersed filler makes this problem very relevant. For this purpose, glass microgranules were chosen as a dispersed filler. This type of dispersed filler is used to enhance the performance properties of polymer composite materials.

Microgranules have high hardness, smooth surface and are well distributed in polymer matrices. YSP with glass microgranules has high hardness, strength and serviceability. Polymers are characterized by non-Newtonian rheological behavior, but the introduction of a dispersed filler into them causes the flow characteristics of compositions based on them to be complicated. In this case, ideas about the structure of dispersed systems are used to describe the rheological properties [1]. The spherical shape of the filler particles is a simplifying factor that allows determining the effect of the filler composition on the rheological properties of polymer materials filled with particles. Therefore, this type of composite materials is of great interest to researchers [2].

It is known that the rheological properties of high-density polyethylene are related to their structure, which can be considered from the point of view of lattice models and characterized by such parameters as the shape and size of particles, their packing density, and the coordination number of particles.

In addition, there is also a generalized parameter called the fraction of the polymer matrix phase (Θ), which forms a layer between the filler particles [3].

This parameter is calculated using the volume fraction (\bar{V}) and volume of the filler:

According to Θ , high-density polyethylene is classified into five groups:

1. diluted systems ($1.0 \geq \Theta \geq 0.9$);
2. undercharged systems ($0.9 \geq \Theta \geq 0.75$);
3. medium filled systems ($0.75 \geq \Theta \geq 0.2$);
4. highly charged systems ($\Theta \geq 0$);
5. overcharged systems ($\Theta < 0$) [3].

In the presented article, the rheological properties of high-density polyethylene corresponding to the first three classification groups were studied.

Research facilities

BorPure MB6561 injection molded type of high density polyethylene (density 0.955 kg/m³) manufactured by Borealis AG of Austria was chosen as the polymer matrix. Measured at 190°C and 2.16 kg load, this brand has a melt flow rate of 1.5 g/10 min.

ShSO-30 brand glass microbeads produced in the Russian Federation were used as fillers. This filler is a spherical solid particle with an average diameter of 30 microns, an actual density of 2400 kg/m³ and a bulk density of 1370 kg/m³.

Preparation of compositions

Compositions made on the basis of high-density polyethylene with glass microgranules were produced in a BRABENDER plastograph with a working chamber of 52 cm³ at a temperature of 210°C. After the polyethylene granules loaded into the heated chamber were completely melted, microgranules were gradually added to them. Rotating shaped rotors mixed the components and formed high density polyethylene with high homogeneity inside the chamber. The mixing time was 10 minutes.

Research methods

Using capillary viscometers, the rheological behavior of BorPure MB6561 polyethylene and its base of high-density polyethylene filled with glass microgranules was studied. The MV-3M device made it possible to determine the speed of the melt flow.

The use of these devices made it possible to obtain more complete information about the rheological properties of the melts of the studied materials at a temperature of 210°C. Capillaries with 1 mm diameter and 2 mm length to hole diameter ratio l/d=10 and

20 were used for the measurements to account for the input effect.

Results and its discussion

In order to correctly establish experimentally obtained flow curves, it is necessary to determine the inlet pressure losses that occur during the flow of high-density polyethylene melt at the inlet of the capillaries [3]. Graphs for the calculation of input losses represent the dependence of the pressure (P_{in}) at the input to capillaries of the same diameter on the ratio of the length to the diameter at constant values of the volume flow (Q).

Figure 1 shows the dependences of P_{bX} l/d for the composition with polyethylene and microsphere content of 0.5 rpm obtained in capillaries with a diameter of 1 and 2 mm at Q = 6·10-10 m³/s. The pressure loss value ΔP_{pot} is determined by the intersection of the R_{vX} axis and the plot of R_{vX} versus l/d as l/d tends to 0.

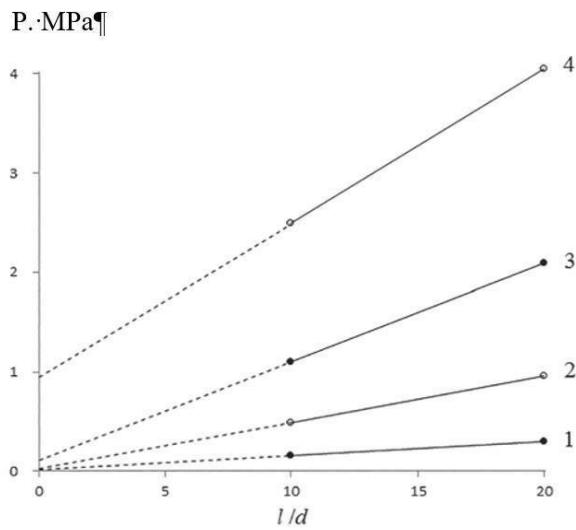


Fig. 1. PBX - l/d dependence of polyethylene and its composition.
1, 2 – $\varphi = 0$ rpm; 3, 4 – $\varphi = 0.5$ rpm; 1, 3 - $d = 2 \text{ mm}$; 2, 4 - $d = 1 \text{ mm}$

Fig. 2 shows the values of the pressure loss at the inlet of the capillaries at the volume flow rate of the melt $Q = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$, depending on the composition of the filler.

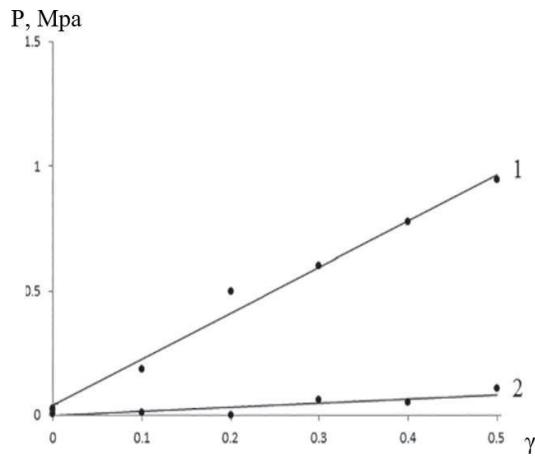


Fig. 2. Dependence of the pressure loss at the capillary entrance on the content of microgranules in the compositions; 1 – $d=1 \text{ mm}$; 2 – $d = 2 \text{ mm}$.

As can be seen from Figure 2, the pressure loss in capillaries with a diameter of 1 mm was 0.02-0.95 MPa, which corresponds to 2.5-25% of the total pressure drop, while in capillaries with a diameter of 2 mm, the pressure loss was 0.1 has been. MPa (7% of total pressure).

At higher melt flow rates ($Q = 10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ and $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$), the entry losses for 2 mm diameter capillaries are also within the specified range. These materials require more energy to melt at the inlet of a smaller diameter capillary than to reorganize the flow rate through the capillary.

Since the materials used in this study are non-Newtonian fluids, the Rabinovich-Mooney correction was applied to construct the flow curves [4].

Fig. 3 shows the flow curves of the materials obtained in capillaries with a diameter of 2 mm at a temperature of 210°C.

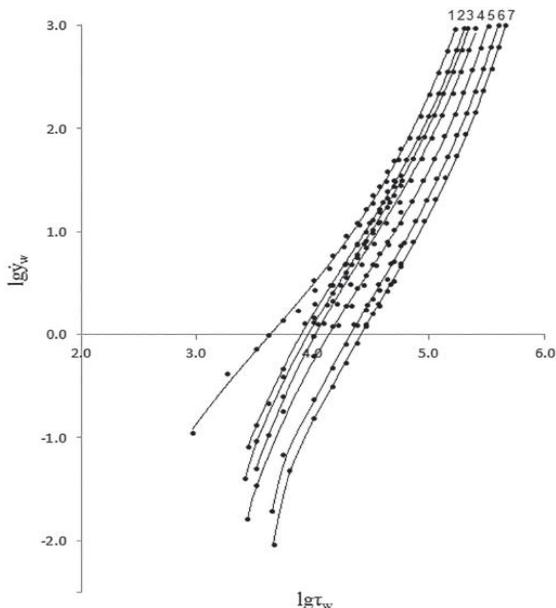


Fig. 3. Flow curves of polyethylene and its base of high-density polyethylene filled with glass granules. 1 - $\varphi = 0$ rpm; 2 - $\varphi = 0.05$ rpm; 3 - $\varphi = 0.1$ rpm; 4 - $\varphi = 0.2$ rpm; 5 - $\varphi = 0.3$ rpm; 6 - $\varphi = 0.4$ rpm; 7 - $\varphi = 0.5$ rpm.

The type of dependencies obtained for filled compositions differs from the corresponding dependency for unfilled polyethylene. At relatively low shear stresses, they are clearly biased toward low shear rates.

Figure 4 shows the dependence of the viscosity coefficient on the shear stress of polyethylene and glass-filled PCM based on it.

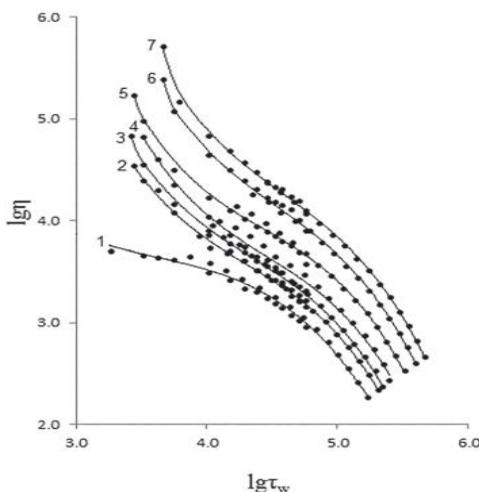


Fig. 4. Dependence of the viscosity coefficient on the shear stress of polyethylene and glass-filled PCM based on it.

1 - $\varphi = 0$ rpm; 2 - $\varphi = 0.05$ rpm; 3 - $\varphi = 0.1$ rpm; 4 - $\varphi = 0.2$ rpm;
 5 - $\varphi = 0.3$ rpm; 6 - $\varphi = 0.4$ rpm; 7 - $\varphi = 0.5$ rpm

Such behavior is consistent with the appearance of properties of Bingham (or nonlinear viscoplastic) fluids in compositions, and in this case it is necessary to introduce yield strength as a rheological indicator.

The yield of materials appears at low values of shear stress. The MV-3M viscometer, a device that provides constant pressure in the working cylinder and accordingly creates a constant shear stress, allows you to obtain suitable measurement modes. The value of the output voltage can be estimated using the Casson equation [1]:

$$\tau_{0.5} = (\tau_{tek}) 0.5 + (\eta \cdot \gamma) \quad (1)$$

Figure 5 shows the dependence of productivity on the composition of microspheres in polyethylene without filler.

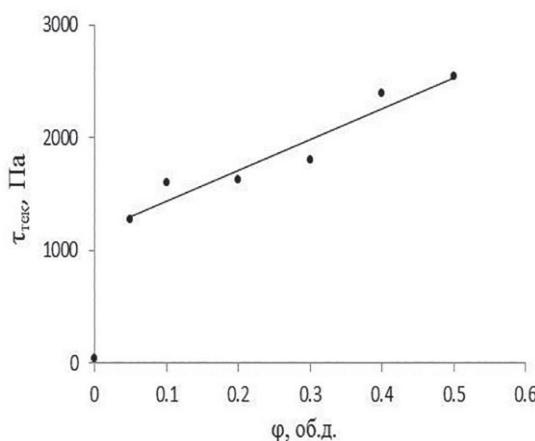


Fig. 5. Dependence of productivity in high-density polyethylene on the content of microgranules.

Melting polyethylene without filler does not demonstrate the presence of a yield point. The introduction of a small amount of microspheres into polyethylene (diluted system) leads to the appearance of an increased yield stress with increasing filler content.

Description of rheological properties

To describe the dependence of the shear rate on the shear stress of the compositions, the power law model (2) was used, which allows determining the dependence of the viscosity coefficient on the flow conditions.

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (2)$$

Here, k is the consistency coefficient, n is the flow index or pseudoplasticity index.

The Ostwald-De Villa equation given above is the simplest and most popular model that allows determining the dependence of the viscosity coefficient on flow conditions.

In order to describe the rheological properties of the studied materials, an analysis of the influence of the volume fraction of the filler on the dependence of the effective viscosity

coefficient on speed and shear stress was carried out. It was found that when the relative viscosity (η_{rel}) is determined at a constant shear stress, the simple Arrhenius model [3] adequately describes the experimental data:

$$\eta_{rel} = eK \cdot \varphi \quad (3)$$

Here, K is the tangent of the slope of the linear approximation of the $\ln\eta_{rel}$ -dependence. Fig. 6 shows the graph of the natural logarithm.

At constant shear stresses in the range of 6.3÷100 kPa, the relative viscosity of materials from the composition of microspheres is high. As can be seen from the data in Fig. 7, this dependence in the specified range of shear stresses is depicted by a straight line with a slope of K = 5.45. This value is quite close to the values given in [3].

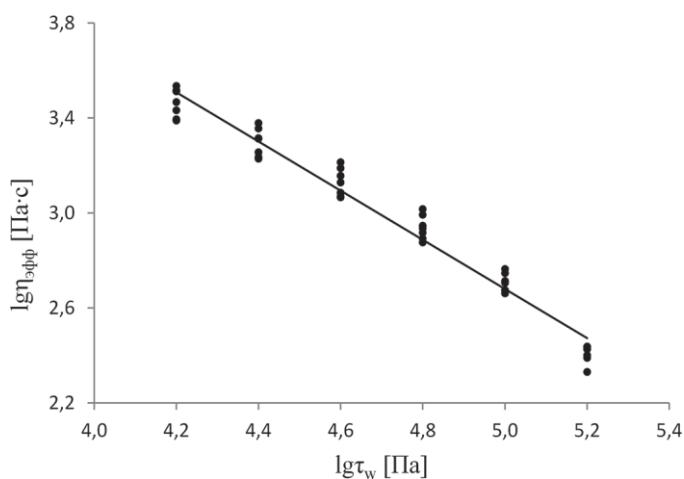


Fig. 6. Dependence of effective viscosity of compositions on shear stress.

Thus, the function (4) can be applied to describe the dependence of the effective viscosity and to fit the compositions:

$$\lg \eta_{comp} = \lg \eta_{PE} + K \cdot \varphi \quad (4)$$

Here, η_{PE} is the coefficient of the effective viscosity of polyethylene at a given shear stress, the coefficient of the Arrhenius model given the logarithmic scale K (K/ln10).

The calculation result gives one generalized curve for all compositions.

Results

Using the capillary viscometry method, the rheological properties of melts of composite materials based on high-density polyethylene filled with glass microgranules were studied. The obtained results made it possible to establish the generalized dependence of the effective viscosity of the compositions on the shear stress and the content of the filler.

In studies, glass microgranules were diluted on the basis of high-density polyethylene, the dependence of the relative viscosity of low and medium filled polymers on the filler content was well described by the Arrhenius model.

The dependence of the flow resistance of the investigated compositions on the content of the dispersed filler was determined.

It was found that the pressure loss at the inlet of the capillary during the flow of the investigated compositions depends on the diameter of the capillary and increases with its decrease. An increase in the content of the dispersed filler in the composition leads to an increase in the pressure loss at the inlet of the capillary.

References

1. Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384 с.
2. Ji-Zhao Liang, R. K. Y. Li. Rheological properties of glass bead-filled low-density polyethylene composite melts in capillary extrusion // Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol. 73, №6, P. 1451-1456.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов / Пластические массы. – 2015, №9. -10. С. 29-36.

POLİMER KOMPOZİT MATERİALLARININ REOLOGİYA XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

T. Ayralova¹, M. Iskanderov², Ali Behbud³

¹ Azərbaycan Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ "Technology of organic substances and high molecular compounds" department, tamara.ayralova@gmail.com

² mirzeiskenderov4@gmail.com

³ alibehbud234@gmail.com

XÜLASƏ. Bu məqalədə tərkibində yüksək sıxlıqlı polietilen olan şüşə mikroqranullar əsasında polimer kompozit materialların reoloji xassələrinin öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunur. Alınan kompozisiyaların axın əyriləri kapilyar viskozimetriya üsulu ilə alınmışdır. Aparılan tədqiqatlar əsasında verilmiş doldurucu tərkibinə əsasən ərintilərin özlülük dəyərlərini qiymətləndirməyə imkan verən sadə riyazi modellər qurulmuşdur.

Açar sözlər: polietilen, şüşə mikroqranullar, polimer kompozit materiallar, reoloji xassələr

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Айралова¹, М.Искандеров², Али Бехбуд³.

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ tamara.ayralova@gmail.com

² mirzeiskenderov4@gmail.com

³ alibehbud234@gmail.com

АННОТАЦИЯ.

В статье представлены результаты исследования реологических свойств полимерных композиционных материалов на основе стеклянных микрограмул, содержащих

полиэтилен высокой плотности. Кривые течения полученных композиций были получены методом капиллярной вискозиметрии. На основе проведенных исследований построены простые математические модели, позволяющие оценить значения вязкости сплавов исходя из заданного содержания наполнителя.

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрогранулы, полимерные композиционные материалы, реологические свойства.

OBTAINING NITROGEN CONTAININ DIKARBOKSILAT

Fariz Amirli¹, N.A.Gulyeva², G.Sh.Mammadova³, H.N.Gulyev⁴, T.N. Akylbekova⁵

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

⁴ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

⁵ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² narmina.gulyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ gulcannat.mammadova.s@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0008-6077-3925>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

ABSTRACT

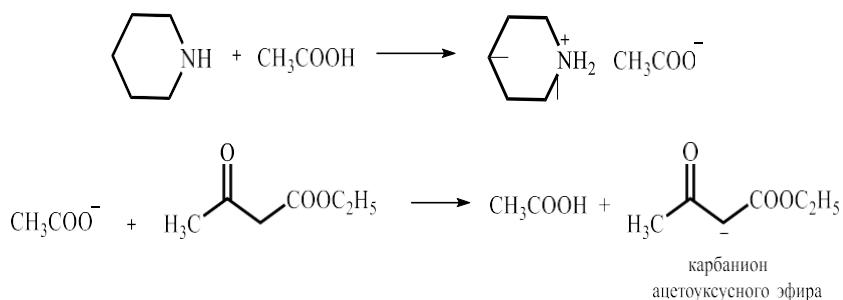
We have conducted research into the synthesis and analysis of nellylated-indazole compounds. These compounds were produced through a process involving substituted hydroxycyclohexanones, hydrazine hydrate, and phenacyl bromide. Our investigation revealed that, depending on the specific structure of the compounds involved, the reaction can proceed via both nitrogen and oxygen alkylation pathways. The examination of the reactions between 2,6-dicarboxylates and amine derivative hydrochlorides revealed a novel finding: the employment of potassium carbonate as a base facilitates the desired direction of heterocyclization for the first time.

On the basis of 3-component condensation, diacetyl (diethyl-oxy carbonyl) substituted hydroxycyclohexanones with thiosemi-derivatives and bromide were obtained. Based on the results, methods of obtaining derivative dicarboxylates were developed, and the structure of the latter depends on electrophilic activity. The structural characteristics of all obtained derivatives were studied and the structures were proved by the method of rengonostructural analysis.

Keywords: benzaldehid, acid, heksanol, antimikrobial.

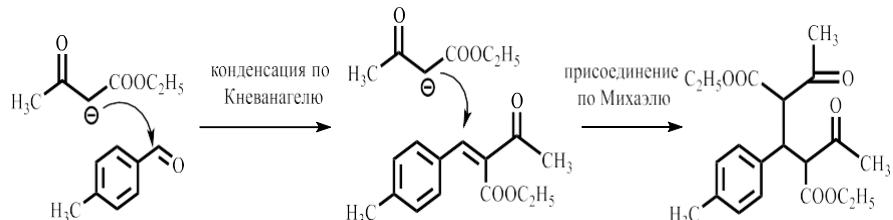
Introduction

Based on our condensation of methylbenzaldehyde with a reagent such as acetoacetic ester in ethanol in the presence of an amine compound with a spatial activator as acetic acid, we obtained the required spatial isomer [1].

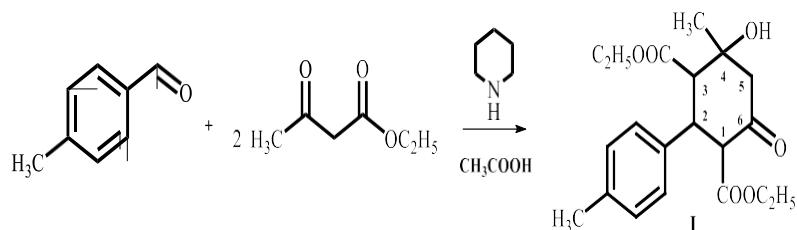


The methylene group, both in acetylacetone and in acetoacetic ester, as a result of the

electron-withdrawing effect of carbonyl-containing groups associated with it, has increased acidity [2], has sufficient stability, is stabilized, and is converted into the carbanion form. These carbanion forms transform into resonance structures in space.

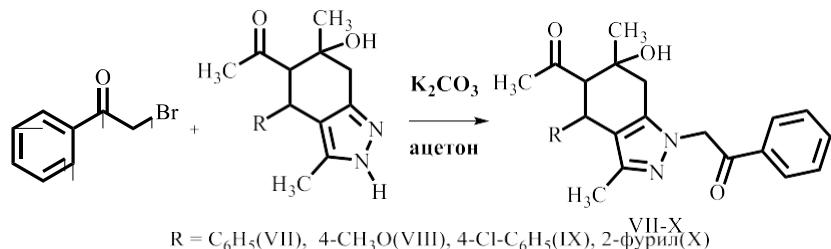


The site of a nucleophilic directed attack in Michael addition is designated and is a carbon center experiencing a deficiency of electron density, which is facilitated by the electron-withdrawing influence of neighboring two carbonyl-containing groups [3].



Method for the preparation of 4-aryl-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazoles with phenacyl bromide [4].

Additionally, we investigated the orientation of the reaction involving 2-H-indazole-diacyetyl compounds of substituted- cyclohexanones with a synthon by phenacylgrupp. This reaction took place with potassium.



XRD, single crystal helped to decipher and determine placement of pyrrole and pyridine atomic centers of the heterocycle, thus alkylation with phenacyl bromide occurs at the nitrogen in the pyridine ring, which is more nucleophilic [5].

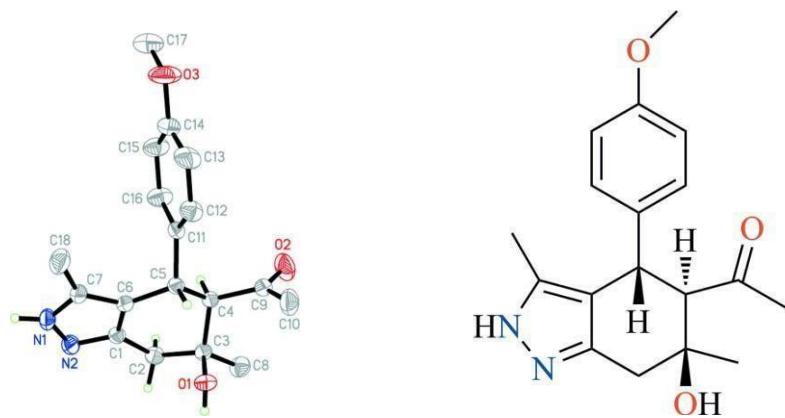
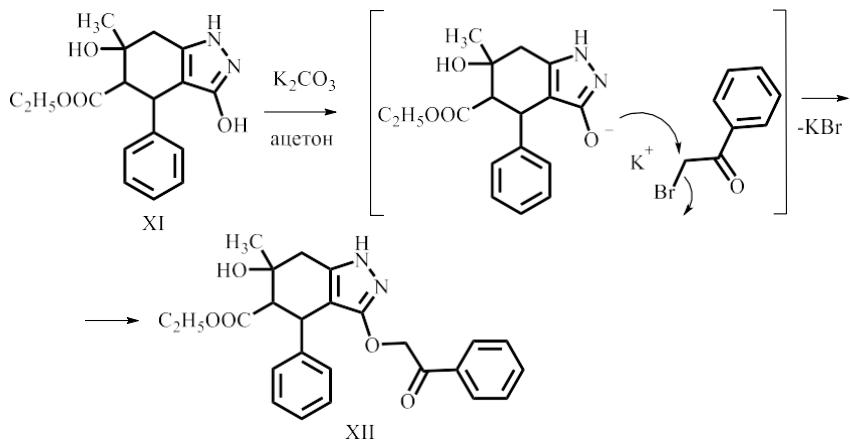


Fig.1 Structure of the resulting product

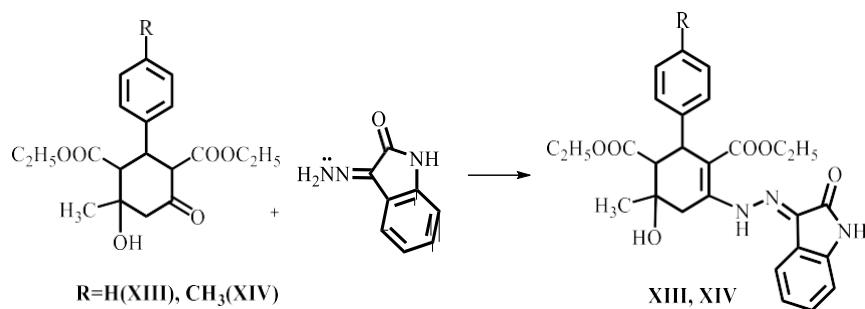
The reaction between phenacyl bromide and 3,7-dihydroxy-6-methycarboxylate in boiling acetone, facilitated by K₂CO₃, yields the oxy-alkylation product: hydroxymethyl-1H-indazole-5-carboxylate.



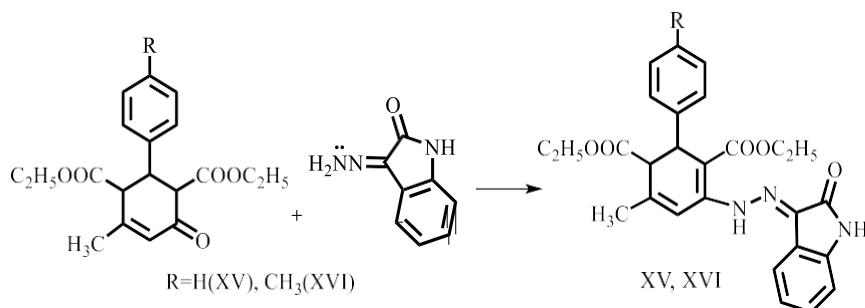
The presence of a hydroxyl group with acidic properties leads to the formation of an anion when acted upon by a base. The negative charge is predominantly distributed on the oxygen atom due to its higher electronegativity. Additionally, acetone, it is O-alkylation. In the mass spectrum of compound [1,6], a primary peak (m/z 434) is observed, corresponding to the molecular ion [6,7].

Reactions of hydrazone of isatin with diethoxycarbonyl-substituted hydroxycyclohexan(ones)

It has been determined that the reaction between diethyl-2-aryl-6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-cyclohexane-1,3-dicarboxylates and the hydrazone of isatin results in the formation of diethyl-3-hydroxy-3-methyl-5-(2-(2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinyl)-1,2,3,4-tetrahydro-[4'-R-1,1'-biphenyl]-2,6-dicarboxylates with yields ranging from 83% to 87%.



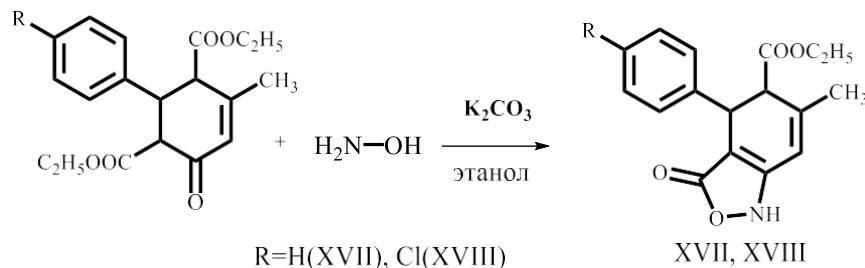
The reactions involving the hydrazone and diethyl methyl-3-oxo-dicarboxylates have been investigated. These compounds feature an α, β -unsaturated ketone moiety, allowing for the potential nucleophilic addition of amines to the C=C bond within this fragment.



It has been established that the amine group of the hydrazone derivatives interacts with the ketone group of the alicycle, forming the corresponding enamine. Therefore, azo-Michael addition to the double C=C bond, does not occur. The products of the reactions, diethyl-3-methyl-dicarboxylates- were isolated with yields of 69-79%. It has been observed that the reaction rate of the hydrazone of isatin increases when catalytic amounts of hydrochloric acid are used.

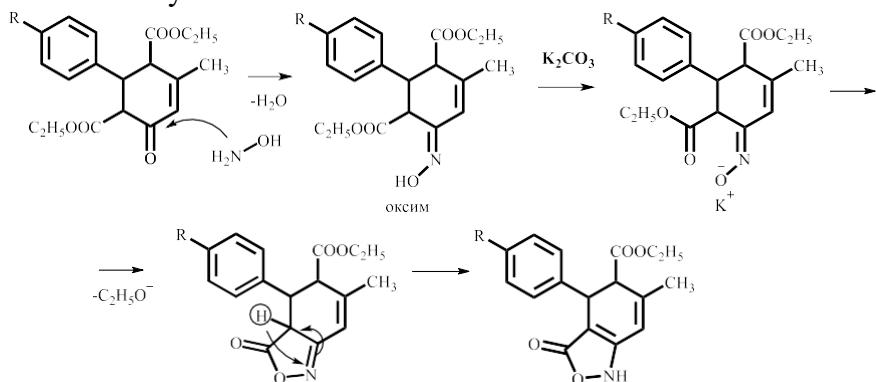
The reaction of diethyl-R-4-hydroxy-4-methyl -dicarboxylates with hydroxylamine has been investigated.

Hydroxylamine is a convenient and readily available synthon for the synthesis of heterocyclic compounds. If the reaction of methylcyclohexanones with hydroxylamine leads to the corresponding isoxazoles, then with diethyl 2-R-4-hydroxy-4-methyl-6-oxocyclohexane-1,3-dicarboxylates, oximes are formed. Given the above, we have studied the condensation of diethyl 5-methyl-dicarboxylates with hydroxylamine in the presence of potassium carbonate. The reaction is accompanied by the formation of ethyl 6-methyl-3-oxo-4-aryl-1,5-carboxylates.



Indeed, it is likely that initially an oxime is formed; then an excess of potassium carbonate

converts the hydroxy group into an anionic form, thereby increasing its nucleophilicity. In the final stage, intramolecular cyclization occurs.



References

1. Ismiyev A. I., Gadirova N.A., Hajiyeva K.E., Askerov R. K., Potekhin K.A. (1R*,2R*,3S*,4R*)-Diethyl 4-hydroxy-4-methyl-2-(4-methylphe-nyl)-6-oxocyclohexane-1,3-dicarboxylate // Acta Crystallographica Section E, 2013, E69, o 734, ISSN 1600-5368
2. Potekhin A.K., Askerov R.K., Hajiyeva K. E., Gadirova N.A., Nazarov S.I. rac-1-[6- Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol-5-yl]ethanone //Acta Crystallographica Section E, 2013, E69, o 243, ISSN 1600-536
3. Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M. Four triarylantimony(V) carboxylates: syntheses, structural characterization and in vitro cytotoxicities. J. Coord. Chem. 2015;68(16):2938–2952. DOI: 10.1080/00958972.2015.1060322.
4. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. Structural elucidation and bioassays of newly synthesized pentavalent antimony complexes. J. Organomet. Chem. 2017;851:89–96. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002.
5. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. Synthesis and in vitro antitumor activity of some triarylantimony di(N-phenylglycinates). Heteroat. Chem. 2004; 15(1): 32–36. DOI: 10.1002/hc.10208.
6. Quan L., Yin H., Wang D. Bis(5-bromopyridine-2-carboxylato- κ O)triphenylantimony(V).Acta Crys-tallogr., Sect. E Struct. Rep. Online. 2008;64(12):m1503–m1503. DOI: 10.1107/s1600536808033783.
7. Hong M., Yin H.-D., Li W.-K., You X.-Y. Highly symmetrical 24-membered macrocyclic organoantimony(V) complexes constructed from schiff base ligands possessing two terminal carboxyl groups. Inorg. Chem. Commun. 2011;14(10):1616–1621. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.06.023.
8. Barucki H., Coles S.J., Costello J.F., Gelbrich T., Hursthouse M.B Characterising secondary bonding interactions within triaryl organoantimony(V) and organobismuth(V) complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000;200(14):2319–2325. DOI: 10.1039/b002337j.

AZOT TƏRKİBİ DİKARBOKSİLATIN ALINMASI

Fariz Ə.Əmirli¹, N.A.Quliyeva², G.Ş.Məmmədova³, H.N.Quliyev⁴, T.N. Akılbekova⁵

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

⁴ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

⁵ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² narmina.guliyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ gulcannat.mammadova.s@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0008-6077-3925>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

XÜLASƏ

Nellilatlanmış-indazol birləşmələrinin sintezi və təhlili ilə bağlı tədqiqatlar aparmışdır. Bu birləşmələr əvəz edilmiş hidroksikloheksanonlar, hidrazin hidrat və fenasil bromidin köməyi ilə istehsal edilmişdir. Tədqiqatımız olub ki, iştirak edən birləşmələrin spesifik quruluşundan asılı olaraq, reaksiya həm azot, həm də oksigen alkilləşmə yolları ilə gedə bilər. 2,-dikarboksilatlar və amin törəmə hidroxloridlər təsir reaksiyalarının tədqiqi yeni bir tapıntı aşkar etdi: kimi əsas kalium karbonatın ilk dəfə olaraq heterosiklləşmənin dəyişməsini asanlaşdırmaq üçün.

3 komponentli kondensasiya əsası diasetil (diet-oksikarbonil) tiosemi törəmələri və bromid ilə əvəzlənmiş hidroksikloheksanlar alınmışdır. Nəticələr əsasında törəmə dikarboksilatların alınması üsulları işlənmişdir və sonuncunun strukturu elektrofil aktivləşdirilərək əldə edilmişdir. Alınan bütün törəmələrin struktur strukturları öyrənilmiş və struktur analizləri ilə müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: benzaldehid, turşu, heksanol, antimikrob

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ДИКАРБОКСИЛАТА

Фариз Амирли¹, Н.А.Гулиева², Г.Ш.Мамедова³, Х.Н.Гулиев⁴, Т.Н. Акылбекова⁵

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

⁴ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

⁵ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² narmina.guliyeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ gulcannat.mammadova.s@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-9958-7232>

⁴ <http://orcid.org/0009-0008-6077-3925>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

РЕЗЮМЕ

Нами проведены исследования по синтезу и анализу аннеллированные соединений индазола. Эти соединения были получены с помощью процесса с использованием замещенных гидроксициклогексанонов, гидразингидрата и фенацилбромидм. Наши исследования показали, что в зависимости от особенностей строения входящих в состав соединений реакция может протекать как по азотному, так и по кислородному пути алкилирования. Изучение реакций между 2,6-дикарбоксилатами и гидрохлоридами производных амина позволило сделать новый вывод: использование карбоната калия в качестве основания впервые идет желаемое направлению гетероциклизации.

На основе трехкомпонентной конденсации получены диацетил (диетоксикарбонил)замещенные гидроксициклогексаноны с тиосеполупроизводными и бромидом. На основании результатов были разработаны методы получения производных дикарбоксилатов, структура которых зависит от электрофильной активности. Изучены структурные характеристики всех полученных производных и подтверждено их строение методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: бензальдегид, кислота, гексанол, антимикробный препарат.

MOLİBDEN(VI) VƏ VANADIUM (V) İONLARININ p-AMİNOFENOL SORBENTİ İLƏ SORBSİYASININ MÜXTƏLİF OBYEKTLƏRDƏ TƏDQİQİ

K.S.Abdullayeva¹, M.B.Həsənova², C.İ.Mirzai³

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

³ Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ abdullayeva-1974@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5911-1926>

² m.hesenova.74@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9566-1295>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6492-9239>

XÜLASƏ

Müxtəlif sintez olunmuş sorbentlərlə molibdenin və vanadiumun sorbsion-fotometrik təyini üsulları təqdim edilmişdir. Optimal pH 4 göstəricisində, sorbsiya prosesinin tarazlığı tədqiqolunan ionlarda 2-3 saat müddətində sona çatmışdır. Aparılan işlərin nəticələrinə görə deyə bilərikki, perxlorat turşusu metal ionlarını daha yaxşı desorbsiya etmə qabiliyyətinə malikdir. Sorbsiya və desorbsiya təcrübələri dinamik şəraitdə aparılmışdır. Optimal şəraiti müəyyən etmək üçün bir sıra amillərin təsiri (elyuentin qatılığının, nümunənin və elyuentin verilmə sürətinin, nümunənin həcmi, matrisa komponentlərinin təsiri və s.) müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: molibden, vanadium, sorbsiya, desorbsiya, spektrofotometrik, sorbent, torpaq, perxlorat turşusu, malein anhidridi, stirol.

Giriş

Məlumdur ki, maddələrin (əksər hallarda metalların) mikromiqdarlarının analizi prosesində zəruri hesab edilən ilkin qatlaşdırma mərhələsində tətbiq olunan metodlar arasında öz sadəliyinə və digər üstünlüklərinə görə sorbsion metod xüsusi yer tutur. Məsələ burasındadır ki, qeyd edilən hallarda tədqiqat üçün götürülən obyektlərin müxtəlif tərkibə malik olması, mane olan matrisanın mövcudluğu təyin olunan komponentlərin miqdarının kiçik olması ilə yanaşı mənfitəsir edən bir faktor kimi analizi daha da çətinləşdirir. Bu baxımdan müxtəlif real sistemlərdə mikrokomponentlərin ilkin qatlaşdırma mərhələsi kimi sorbsiya mərhələsinin də daxil olduğu kombinə edilmiş təyinat metodlarının işləniləb hazırlanması xüsusi aktuallıq və əhəmiyyət kəsbedir. Təqdim edəcəyimiz iş molibdenin müxtəlif obyektlərdə təyinatı ilə əlaqardır. Molibdenin təyinatı müxtəlif üsullardan istifadə edilir [1,2].

Analiz aparılan obyektlərin mürəkkəb tərkibdə olması, təyin ediləcək məhlullarda mikrokomponentlərin miqdarının çox az miqdarda olması analizi aparmağa imkan vermir. Çox zaman müsbət nəticələrin əldə olunmasını imkansız edir. Göstərilən problemin həlli son zamanlar geniş tətbiq sahəsi tapan öncədən qatlaşdırma aparmaqla yeni analiz metodlarının işlənməsidir [3]. Sorbsion metod-lar analiz olunan obyektlərdə yüksək həssaslıq və seçicilik təmin edir və bu xüsusiyyətlər onların praktikada geniş tətbiqinə səbəb olur. Kompleksəmələggətirici sorbentlərin istifadəsi ilə yaradılan sorbsiyalı analitik sistemlər son dərəcə uğurlu hesab olunur.

İşin məqsədi: MASS (malein anhidridi-stirol sopolimeri) əsasında tərkibində amin qruplar

saxlayan sorbentlərin sintezi; Mo(VI) və V(V) ionlarının təyinin üçün yeni yüksək göstəricilərə malik təyin olunma üsullarının işlənməsidir. Eyni zamanda təcrübədən alınan nəticələrə görə müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində Mo (VI) və V(V) ionlarının kiçik miqdarların qatılışdırıqlaraq təyin etməkdir və bu məqsədlə kompleksəmələğətirici sorbentlər tətbiq edilmişdir [4].

Təcrübi hissə

Məhlullar, reagentlər, sorbentlər.

Məhlulları hazırlamaq üçün kimyəvi təmiz maddələrdən istifadə edilmişdir. Molibden (VI) məhlulu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ düzunu disstilə edilmiş suda, V(V) ionunun 10-2 M qatılıqlı işçi məhlulu ammonium vanadat düzündən alınmışdır [5]. Tələb olunan pH-1 hazırlanmaq üçün HCl turşusundan, ammonium asetat düzündən və ion qüvvəsinin hesablanması üçün kimyəvi təmiz KCl məhlulundan istifadə olunmuşdur. Molibden(VI) ionunun iki tip kompleks birləşməsinin tədqiqatı həyata keçirilmişdir: metal ionunun piroqallolun azotörəmələri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslər və binar kompleksə üçüncü komponent kimi daxil edilmiş səthi aktiv maddələrin və ya hidrofob aminlərin iştirakı ilə əmələ gələn müxtəlifliqandlı komplekslər. Piroqallolun azotörəmələrindən 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalindən (R1), Bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)-benzidindən (R2), səthi aktiv maddə kimi setilpiridinxlorid (SPCI), setiltrimetilammonium bromiddən (STMABr) və ya hidrofob aminlərdən isə fenantrolin (fen). α,α' -dipiridildən (dip) istifadə olunmuşdur. İşdə MASS əsasında molibden(VI) və vanadium(V) ionlarının qatılışdırılması üçün tərkibində tiosemikarbazid (M1), p-aminofenol (M2), m-aminofenol (M3), p-amino salisil turşusu (M4) fragmentları saxlayan xelatəmələğətirici polimer sorbentlər sintez edilmiş [3], molibdenin(VI) və vanadiumun(V) optimal sorbsiya və desorbsiya prosesləri öyrənilmişdir. Onların aqressivlik dərəcəsinin görə zəif turş və neytral mühitdə yüksək sorbsiya tutumuna malik olduqları müəyyən edilmişdir. Tədqiqatların məntiqi nəticəsi olaraq molibdenin(VI) mikromiqdarlarının qatılışdırıllaraq fotometrik və sorbsion-fotometrik yeni təyinat metodikaları işlənmişdir.

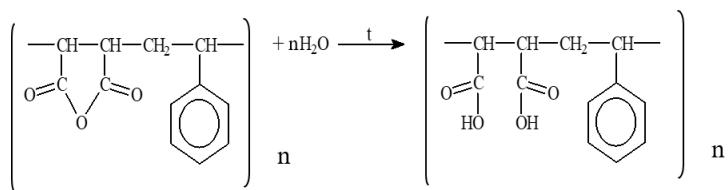
Cihazlar.

Mühitdə aqressivlik dərəcəsinin təhlili «PHS-25» markalı şüşə elektroldu ionomer ilə aparılmışdır. Optiki sıxlıq (məhlulların işıqudması) «Lambda-40» Perkin Elmer spektrofotometrində və fotoelektrokolorimetr KFK-2 cihazlarında ölçmələr aparılmışdır.

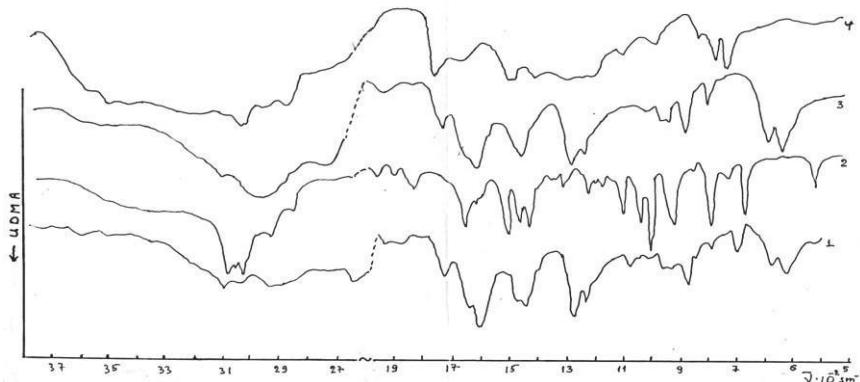
Sorbentlərin sintezi.

Sopolimerin sintezi məlum metodika əsasında aparılmışdır. Məlim olmuşdur ki, sopolimerin çıxımı yüksək faiz təşkil (95 – 97%) təşkil edir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, sopolimer xətti quruluşludur və malein anhidridi stirolla 1:1 mol nisbətində növbəli sopolimer əmələ gətirir. Reaksiyanı aparmqa üçün qum hamamından və mexaniki qarışdırıcıdan istifadə olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, hidrid qrupları (sopolimerin tərkibində olan) sulu mühitdə hidrolizə uğrayır.

Davamsız karbonilamin sistemdə formaldehid və aminin qarşılıqlı təsirində alınır. Sintez nəticəsində alınmış karbonilamin karboksil qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olur bunun nəticəsində sistemə daxil eilən amin qrupu makromolekulaya daxil olur. Reaksiyanın tənliyini belə təsvir etmək olar.



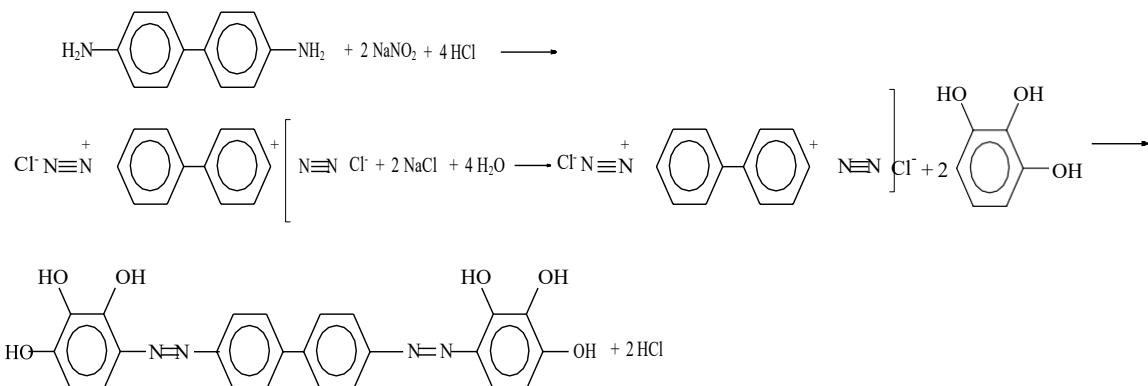
Alınmış sorbentlərin identifikasiyası İQ spektrlərə əsasən aparılmışdır.



Şəkil 1. P-aminofenol sorbentinin IQ spektri: 1-(MA), 2- Stirol(S), 3-(MASS), 4- MASS+ p-aminofenol

Reagentlərin sintezi. Reagenti sintezi iki mərhələdə aparılır. Birinci mərhələ diazonium duzunun alınmasıdır. İkinci mərhələ isə alınmış diazonium duzunu hissə-hissə üçboğazlı kolbada 0°C -də priqalol məhlulunun üzərinə əlavə edilir 1-2 saat müddətində qarışdırılır. Alınan çöküntü süzülər, distillə suyu ilə yuyularaq kalsium xloridlə qurudulur və müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə yoxlandırdan sonra tədqiqatların aparılması üçün istifadə olunur.

Spektrlərin analizinin nəticəsinə əsasən $1500\text{-}1520\text{ sm}^{-1}$ tezliklərdə müşəhidə olunan udma zolağı -N=N- qrupunun udma zolağına aid edilmişdir. Ədə-biyyat məlumatlarına əsasən $1400\text{-}1650\text{ sm}^{-1}$ tezlik intervalında müşahidə olunan rəqslerin azoqrupların rəqsi oblastını xarakterizə etdiyini bilirik. Reagentin alınma reaksiyasının tənliyini belə təsvir etmək olar.



Alınan nəticələr və onu təhlili

pH-in sorbsiya prosesinə təsiri

Sorbsiya prosesində optimal şəraiti müəyyən etmək üçün eyni tutumlu stəkanlar götürülmüş və onların içərisinə bərabər miqdarda sorbent əlavə edilmişdir. Metal ionlarının qatılığı və maye fazanın həcmi dəyişməz saxlanılır. Dəyişən ancaq pH-lar olur (0-11). Alınan nəticələrə əsasən sorbsiya dərəcəsi ilə məhlulun pH-1 arasında asılılıq əyrisi qurulur və maksimum sorbsiya udma qabiliyyəti pH-4-də müşahidə olunur. Sonrakı mərhələdə analizlər optimal pH-4-də aparılır. Abşeron yarımadasında götürülmüş torpaq nümunəsində tədqiqatlar aparılan zaman $(5,24 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$ % molibden olduğu müəyyən edilmişdir. Həmçinin tədqiq olunan sorbentlə (p-aminofenol (M2) Vanadiumun(V) gil nümunəsində qatlaşdırılaraq təyini aparılmışdır. Alınmış nəticələrin düzgünlüyü atom-absorbsion analiz metodu ilə təsdiq edilmişdir.

Cədvəl 1. Vanadiumun(V) gil nümunəsində M2 sorbenti vasitəsilə qatlaşdırılaraq təyinin nəticələri ($n=6$; $P=0,94$)

Sorbsiyalı-fotometrik metod, mkq/ml	Atom-absorbsion analiz metodu, mkq/ml
$0,388 \pm 0,01$	$0,375 \pm 0,03$

References

1. Smith, TF, Waterman, MS: Ümumi molekulyar alt ardıcılıqların müəyyən edilməsi. J. Mol. Biol. 147 , 195-197 (1981). doi: 10.1016/0022-2836(81)90087-5
2. May, P., Ehrlich, H.-C., Steinke, T.: ZIB strukturunun proqnozlaşdırılması boru kəməri: vəb xidmətləri vasitəsilə mürəkkəb bioloji iş axınının tərtib edilməsi. In: Nagel, WE, Walter, WV, Lehner, W. (eds.) Euro-Par 2006. LNCS, vol. 4128, səh. 1148-1158. Springer, Heidelberg (2006). doi: 10.1007/11823285_121
3. Foster, I., Kesselman, C.: The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure. Mor-qan Kaufmann, San Fransisko (1999)
4. Czajkowski, K., Fitzgerald, S., Foster, I., Kesselman, C.: Paylanmış resurs mübadiləsi üçün şəbəkə məlumat xidmətləri. In: Yüksək Performanslı Paylanmış Hesablama üzrə 10-cu IEEE Beynəlxalq Simpoziumu, səh. 181-184. IEEE Press, Nyu-York (2001). doi: 10.1109/HPDC.2001.945188
5. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // Журн. Химические проблемы. 2006, № 4, с. 161-163
6. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-соединений на основе пирогаллола: Автореф. дис. ... докт.хим.наук, Москва, 1984, с.40

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНА(VI) И ВАНАДИЯ(V) СОРБЕНТОМ п-АМИНОФЕНОЛА В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

К.С.Абдуллаева¹, М.Б.Гасанова², Ч.И.Мирзай³

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

³Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

¹ abdullayeva-1974@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5911-1926>

² m.hesenova.74@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9566-1295>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6492-9239>

РЕЗЮМЕ

Представлены методы сорбционно-фотометрического определения молибдена и ванадия с использованием различных синтезированных сорбентов. При оптимальном pH 4 равновесие процесса сорбции исследуемых ионов завершалось в течение 2-3 часов. По результатам работы можно сказать, что хлорная кислота обладает лучшей способностью десорбировать ионы металлов. Эксперименты по сорбции и десорбции проводились в динамических условиях. Для определения оптимальных условий определяли влияние ряда факторов (концентрация элюента, скорость подачи пробы и элюента, объем пробы, компоненты матрицы и т.д.).

Ключевые слова: молибден, ванадий, сорбция, десорбция, спектрофотометрия, сорбент, почва, хлорная кислота, малеиновый ангидрид, стирол.

STUDY OF SORPTION OF MOLYBDENUM(VI) AND VANADIUM(V) IONS WITH p-AMINOPHENOL SORBENT IN DIFFERENT OBJECTS

K.S.Abdullayeva¹, M.B.Hasanova², C.I.Mirzai³

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

³ Baku State University, Baku, Azerbaijan

¹ abdullayeva-1974@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5911-1926>

² m.hesenova.74@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9566-1295>

³ <http://orcid.org/0000-0001-6492-9239>

ABSTRACT

Methods of sorption-photometric determination of molybdenum and vanadium with various synthesized sorbents were presented. At the optimum pH 4, the equilibrium of the sorption process in the investigated ions was completed within 2-3 hours. According to the results of the work, we can say that perchloric acid has a better ability to desorb metal ions. Sorption and desorption experiments were carried out under dynamic conditions. The effect of a number of factors (eluent concentration, sample and eluent delivery rate, sample volume, matrix components, etc.) was determined to determine the optimal conditions.

Keywords: molybdenum, vanadium, sorption, desorption, spectrophotometric, sorbent, soil, perchloric acid, maleic anhydride, styrene.

PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIALS USING SOL-GEL TECHNOLOGY

M.P.Azizova¹, M.M.Agahuseynova²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ azizovameleyke04@gmail.com

² <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

ABSTRACT

This article reviews the principles of hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane (TMOS) in alkaline media. Depending on the concentration of tetramethoxysilane, both nanoscale monodisperse SiO₂ particles and monolithic samples of xerogels were synthesized. Pyridine derivatives, representatives of several chemically and thermally stable aromatics, which perform the function of catalysts, were selected for the work. During the sol-gel process of hydrolysis of tetramethoxysilane and the polycondensation of the compounds formed with the presence of 4-(dimethylamino)-pyridine as a catalyst, a linear increase in the pKa of the conjugate acid to 9.70 was observed. Since the particles formed in an alkaline environment are negatively charged and repel each other, their growth occurs by the condensation mechanism due to the dissolution of smaller particles.

Heating the sol-gel system for 30 minutes does not increase the particle size, but brings the gelation point closer. Thus, a small amount of catalyst leads to the formation of a group of particles with a small diameter and a tendency to polycondensate, but a larger amount of catalyst concentration causing the formation of very large particles. The physico-chemical properties of the synthesized particles were determined. The dimensions of the processed samples were recorded using a scanning electron microscope (SEM).

Keywords: Sol-gel, hydrolysis, polycondensation, tetramethoxysilane, xerogel, pKa, catalyst, SEM.

Introduction

The history of sol-gel technology has been reviewed based on functional materials derived from sol-gel. Around the 1970s, significant sol-gel processing began worldwide efforts and was recognized as a new method for preparing homogeneous glasses and ceramics at low temperatures. However, after the preparation of inorganic-organic hybrid materials by the sol-gel method was proposed in 1984, glass and ceramic researchers used the sol-gel method to develop functional materials with optical, electrical, chemical, and mechanical functions, as well as advanced glasses and ceramics. They started processing. Around 1995, sol-gel technology attracted people working in all areas of materials technology, including electronics, chemistry, mechanics, pharmaceuticals, and medicine.

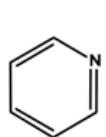
The sol-gel process is widely used to develop efficient and advanced materials, including silica-based xerogels, which can be tailored for specific environmental applications.

Thus, the aim of the research is to synthesize monolithic samples of nano-sized monodisperse

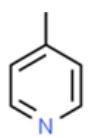
SiO_2 particles and xerogels depending on the density of tetramethoxysilane using the sol-gel method and to determine their physico-chemical parameters.

Material and methods

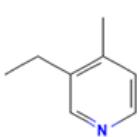
Using the sol-gel method, nanoscale monodisperse SiO_2 particles and monolithic samples of xerogels are synthesized. The obtained samples are based on the principles of hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane (TMOS) in an alkaline medium. Thus, chemically and thermally stable pyridine derivatives were selected for work:



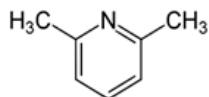
(1) Pyridine



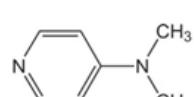
(2) 4-methyl pyridine



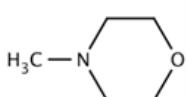
(3) 3-ethyl-4-methyl pyridine



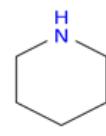
(4) 2,6-dimethyl pyridine



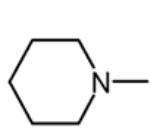
(5) 4-dimethyl amino pyridine



(6) n-methyl morpholine

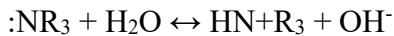


(7) Piperidine



(8) n-methyl piperidine

Organic amines are used as catalysts, and their choice is determined by the pKa of conjugated acids of organic amines.



The best way to measure the basicity of an amine is to examine the pKa of its conjugate acid. The higher the pKa of the conjugate acid, the stronger the base. So, to calculate the pKa value of the combined acid (HN^+R_3) according to the above reaction, the ionization constant (K_a) of the acid was calculated:

First, based on the following formulas K_a , and then the numerical value of pKa was calculated:

$$K_a = \frac{[\text{HN}^+\text{R}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NR}_3]}, \quad \text{p}K_a = -\log K_a = -\log \left\{ \frac{[\text{HN}^+\text{R}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NR}_3]} \right\}$$

In the sol-gel process, a monolithic SiO_2 xerogel is synthesized in an alkaline environment when a certain amount of solvent (ethanol, 1 equivalent) and water (4 equivalent) is used for 1

mol of TMOS. The following amines are used in the work:

- (1a) Pyridine
- (1b) 2-fluoropyridine
- (1c) Methyl pyridine
- (1d) N-methyl morpholine
- (1e) N-methyl piperidine
- (1f) 1-Ethyl-2,2,6,6-tetra methyl piperidine

A scanning electron microscope (SEM) is used to obtain accurate images of the synthesized particles. An SEM is a type of electron microscope that uses electrons instead of light to create a magnified, clear image. Particles were examined using a Scanning Electron Microscope with a Secondary Electron Detector (SE).

Results and discussion

Based on the conducted research, monolithic samples of nano-sized monodisperse SiO_2 particles and xerogels were synthesized as a result of hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane (TMOS) in an alkaline medium. During the sol-gel process of TMOS hydrolysis, a linear increase in the pKa value of 9.70 was observed in the polycondensation of compounds formed with the presence of 4-(dimethylamino)-pyridine as a catalyst.

Images of synthesized particles were obtained by scanning electron microscope (SEM). According to the observations, the particle size at $0.35 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ of amine concentration was 10 nm, and at 7 equivalent concentrations, the particle size was recorded as 210-240 nm. Small diameter particles were formed as a result of the fact that the small amount of the used catalyst does not ensure high breaking and formation of Si-O-Si bonds. However, due to the high concentration of spent catalyst, larger diameter particles were synthesized.

Taking 4-methyl pyridine(2) (pKa 6.02) as catalyst required at least 4 h at 70°C to obtain SiO_2 particles, which hardly appeared in the sol-gel process. In the presence of 3-ethyl-4-methyl pyridine(3) (pKa 6.46) catalyst, the SiO_2 particles formed during the same period had a slightly larger diameter. When the amino-pyridine (1) with the least basicity was used for the workprocess, it was kept in the sol-gel system at 70°C for 8 hours, and then for an additional 8 days at room temperature. Only then were the particles discovered. Such behavior of sol-gel systems (1-3) is explained by the increase in the basicity of amines used in them. However, heating of the sol-gel system with 2-6 dimethylpyridine (4) (pKa 6.77) as catalyst for 4 hours did not reveal particles, although the base of this compound is pyridine, 4-methyl pyridine and 3-ethyl-4-methyl significantly higher than pyridine amines. Thus, the mechanism of formation of SiO_2 nanoparticles in the presence of organic amine is based on the ability of a free electron pair of a nitrogen atom to attack a silicon atom. When this pair of electrons is less accessible, the sol-gel process becomes more difficult due to the hindrance created by the two methyl groups. That is, in this case, the occurrence of the sol-gel process is determined by the nucleophilicity of the catalyst,not by basicity.

The diameter of the SiO_2 particles obtained in the presence of N-methylmorpholine (6) was 10 nm. As the amine basicity increases, the particle size of SiO_2 increases in the order N-methylmorpholine (6) < 4-(dimethylamino)pyridine (5) N-methylpiperidine (8) << piperidine (7).

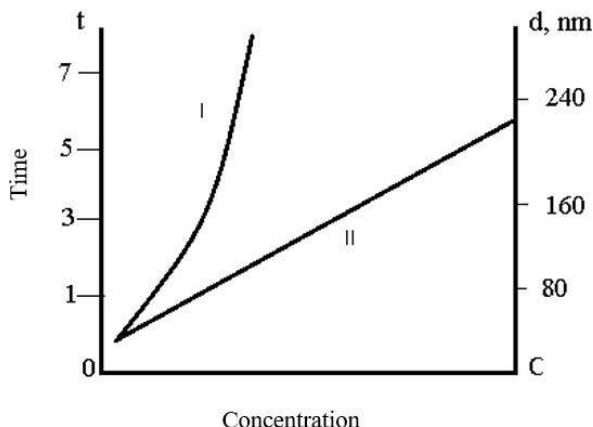


Fig. 1. Plot of the formation time and mean particle sizes of the particles formed in the sol-gel system as a function of concentration

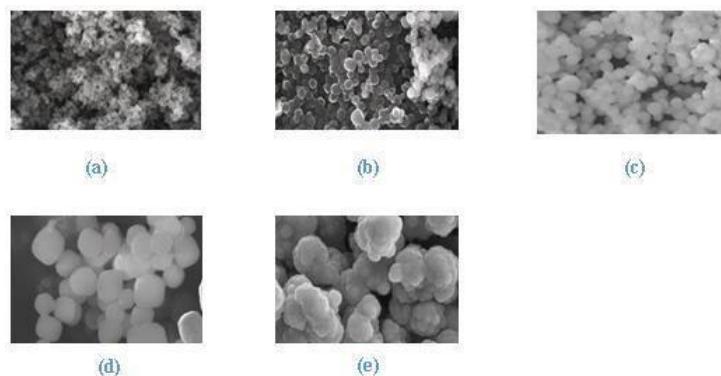


Fig. 1. Scanning Electron Microscope (SEM) images of particles in sol-gel systems, 100000x magnification

Physico-chemical properties of synthesized xerogels are listed in table 1.

Table 1. Physico-chemical characteristics of the obtained samples

Sol-gel system	t, hour	SiO ₂	C	pK _a	Density gr cm ⁻³	Hardness	Yield percentage of the purchased product, %
		%	%				
2a	0.77	88	2.05	3.0	1.07	32.6	46.8
2b	0.18	89.5	3.35	5.25	0.73	11.1	63.2
2c	0.13	90	4.55	6.0	0.66	15.7	66.7
2d	0.02	92	1.75	7.41	-	9.4	-
2e	< 0.01	91	1.45	9.97	0.58	9.2	71.3
2 f	< 0.01	91	2.70	11.13	0.65	15.4	67.9
2 h	< 0.01	94	1.0	9.25	-	10.0	-

From the above data, it is clear that as the basicity of amines used as a catalyst increases, their density and hardness decrease with the increase of porosity of the synthesized samples. At this time, the percentage amount of gel SiO₂ increases, and at the same time, the gelation time (t)

of the sol-gel system decreases.

Conclusions

Hydrolytic polycondensation of tetramethoxysilane (TMOS) in alkaline medium was carried out, as a result of which both nanoscale monodisperse SiO_2 particles and monolithic samples of xerogels were synthesized, depending on the density of TMOS.

At a concentration of $0,35 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ of amines taken as a catalyst, the particle size limit was determined 10 nm, and at a concentration of 7 equivalents, the size of the formed particles was 210-240 nm.

References

1. D. Bokov, A.T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M.J. Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev and E. Kianfar. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and application. Hindawi Advances in Materials Science and Engineering Volume 2021, Article ID 5102014, 20.
2. N.N. Khimich, L.A. Koptelova, G.N. Khimich. Synthesis and structure of nanocomposites in aromatic ether dendrimer- SiO_2 system // 2003. E. 76. S.457-462.
3. N.N. Khimich, L.A. Koptelova, L.A. Drozdova. Acetic acid as an effective reagent, solvent and catalyst for the organic Sol-Gel processing. Abstracts for the II International Workshop on Sol-Gel science and technology, Sydney, Australia, 2003, P.165.
4. H.N. Azlina, J.N. Hasnidawani, H. Norita and S.N. Suripb. Synthesis of SiO_2 Nanostructures Using Sol-Gel Method. 5th International Science Congress & Exhibition APMAS2015, Lykia, Oludeniz, April 16–19, 2015.
5. P. Badanayak and J.V. Vastrand. Sol-gel process for synthesis of nanoparticles and applications thereof. The Pharma Innovation Journal 2021; SP-10(8): 1023-1027.
6. I.A. Rahman, V. Padavettan. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. Journal of Nanomaterials 2012;8:8-15.
7. I. Ab Rahman, V. Padavettan. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites. Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 132424, 15 pages.

ÜZVI VƏ QEYRİ- ÜZVI KOMPOZİT MATERİALLARININ SOL-GEL TEKNOLOGİYASI İSTİFADƏSİ İLƏ HAZIRLANMASI

M.P.Əzizova¹, M.M.Agahüseynova²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ azizovameleyke04@gmail.com

² <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

XÜLASƏ

Bu məqalə qələvi mühitdə tetrametoksisilanın (TMOS) hidrolitik polikondensasiyası prinsiplərini nəzərdən keçirir. Tetrametoksisilanın konsentrasiyasından asılı olaraq həm nanoölçülü monodispers SiO_2 hissəcikləri, həm də kserogellərin monolit nümunələri sintez edilmişdir. İş üçün

katalizator funksiyasını yerinə yetirən bir neçə kimyəvi və termal stabil aromatiklərin nümayəndələri olan piridin törəmələri seçilmişdir. Tetrametoksisilanın hidrolizinin sol-gel prosesində və katalizator kimi 4-(dimetilamino)-piridinin iştirakı ilə əmələ gələn birləşmələrin polikondensasiyası zamanı konyuq turşunun pKa-nın 9,70-ə qədər xətti artım müşahidə edilmişdir. Qələvi mühitdə əmələ gələn hissəciklər mənfi yüklü olduğundan və bir-birini itələdiklərindən, onların böyüməsi daha kiçik hissəciklərin həll olması hesabına kondensasiya mexanizmi ilə baş verir.

Sol-gel sisteminin 30 dəqiqə qızdırılması hissəciklərin ölçüsünü artırır, lakin gelləşmə nöqtəsini yaxınlaşdırır. Beləliklə, az miqdarda katalizator kiçik diametrlı və polikondensata meylli hissəciklər qrupunun meydana gəlməsinə səbəb olur, lakin daha çox miqdarda katalizator çox böyük hissəciklərin meydana gəlməsinə səbəb olur. Sintez edilmiş hissəciklərin fiziki-kimyəvi xassələri müəyyən edilmişdir. İşlənmiş nümunələrin ölçüləri skan edən elektron mikroskopu(SEM) istifadə edərək qeyd edildi.

Açar sözlər: Sol-gel, hidroliz, polikondensasiya, tetrametoksisilan, kserogel, pKa, katalizator, SEM.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ТЕХНОЛОГИИ

М.П.Азизова¹, М.М.Агагусейнова²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ azizovameleyke04@gmail.com

² <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены принципы гидролитической поликонденсации тетраметоксисилана (ТМОС) в щелочных средах. В зависимости от концентрации тетраметоксисилана были синтезированы как наноразмерные монодисперсные частицы SiO₂, так и монолитные образцы ксерогелей. Для работы были выбраны производные пиридина – представители нескольких химически и термически стабильных ароматических соединений, выполняющих функцию катализаторов. В ходе золь-гель процесса гидролиза тетраметоксисилана и поликонденсации образующихся соединений в присутствии 4- (диметиламино)пиридина в качестве катализатора наблюдалось линейное увеличение рKa сопряженной кислоты до 9,70. Поскольку частицы, образовавшиеся в щелочной среде, заряжены отрицательно и отталкиваются друг от друга, их рост происходит по конденсационному механизму за счет растворения более мелких частиц.

Нагревание золь-гель системы в течение 30 минут не приводит к увеличению размера частиц, но приближает точку гелеобразования. Так, небольшое количество катализатора приводит к образованию группы частиц малого диаметра и склонности к поликонденсации, а большее количество катализатора вызывает образование очень крупных частиц. Определены физико-химические свойства синтезированных частиц. Размеры обработанных образцов фиксировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Ключевые слова: золь-гель, гидролиз, поликонденсация, тетраметоксисилан, ксерогель, рKa, катализатор, СЭМ.

ÜZVİ - QEYRİ-ÜZVİ KOMPOZİT MATERİALLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

Minirə Məhəmmədəli qızı Ağahüseynova¹, Mehriban Rahil qızı Mikayilova²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ mikailova.mr16@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

² <http://orcid.org/0000-0002-0009-8779>

XÜLASƏ

Yüksəkmolekullu birləşmələr və onlar əsasında metaltərkibli nanokompozitlər mikro- və nanoelektronika üçün yeni nəsil unikal materialların, işiğa həssas nanoölçülü sistemlərin, optoelektron nanosensorların, effektiv və seçici katalizatorların, tibbi-biooji təyinatlı nanomaterialların yaradılması üçün geniş və məqsədyönlü şəkildə istifadə olunurlar. Yeni effektiv kompleks materialarda müasir innovasiyalı texnologiyaların artan tələbatları praktiki qiymətli xassələr ilə yeni çoxfunksiyalı polimer nanomaterialların işlənib hazırlanması və tədqiq edilməsinin aktuallığı və perspektivliyini şərtləndirir. Ruteniumun 2,2 bipiridil $\text{N}_2\text{N}^+_{1,10}$ – fenantrolinlə kompleksləri maraqlı fotofiziki, fotokimyəvi və elekrokimyəvi xasələrə həmçinin yüksək termiki (4000°C -yə qədər) və kimyəvi stabilliyə malikdir (qatı sulfat turşusu və 50% qələvi məhluluna qarşı inertdirilər). Bu strukturlara qarşı əlavə maraq onların katalizator kimi görünən işığın təsirindən suyun elementlərə parçalanmasında istifadəsi mümkünüyündür. Matrissa qismində müxtəlif üzvi polimerlərdən istifadə oluna bilər – polimetakrilatlar, poliuretanlar, poliamidlər, poliimididlər, polibenzimidazollar və s. Təəssüf ki, üzvi matrissalar bir sıra çatışmazlıqlara malikdir: termiki stabilliyin azlığı, alınan materialda kompleksin molekullarının bəradər paylanması və həm də onlar Ru(II) kompleksinin qatılığının 1%-dən artıq olmaqla hibridlərin sintezinə imkan vermir. Bu problemin həlli üzvi polimerin qeyri-üzvi matrissa – SiO_2 ilə (tetraalkoksilsilanların zol-gel metodu ilə hidrolizi vasitəsilə sintez edilən və sonra alınan birləşmələrin polikondensasiyası ilə əldə edilən) əvəz olunması ilə bağlıdır. İm olunan işdə göstərilən komplekslərin sintezi, onların zol-gel metodu ilə sintez edilən SiO_2 matrissasına yeridilməsi və alınan nanohibrid materiallarının fiziki-mexaniki və optik xassələri öyrənilmişdir. Bu zaman əsas məsələ kompozitlərin monolit nümunələr şəklində alınması olmuşdur. Sintez olunmuş kompozit nümunələr monolit şəklində alınmış və İQ, NMR, EUS, element analizi, lyuminisensiya metodlarla tədqiq edilmişdir.

Keywords: nanokompozitlər, Ruteniumun 2,2'-bipiridil, azottərkibli polimerlər, sintez, ruteniumun-1,10- fenantrolinlə, zol-gel metodu.

Giriş

Son on illiklərdə üzvi-qeyri-üzvi kompozitlərin zol-gel üsulu əldə edilməsinin əhəmiyyətli sayda nəşrlərin mövzusu olmuşdur. Bu maraq, optika və elektronika üçün yeni materialların yaradılması zamanı zol-gel texnologiyasından istifadə edilməsi ilə əlaqədardır: optik liflər, luminesent və lazer lövhələri, məlumat qeydləri daşıyıcıları və qeyri-xətti optik cihazlar. Zol-gel

sintezinin elm və texnikada geniş tətbiqi yeni materialların alınmasının ənənəvi üsulu ilə müqayisədə bu metodun verdiyi bir sıra üstünlüklerin nəticəsidir. Bu üstünlüklərə, ilk növbədə, ilkin komponentlərin təmizlənməsinin asanlığı, aşağı temperaturda prosesin mümkünüyү və çoxkomponentli sistemdə yüksək dərəcədə homogenlik olmasına.

Zol-gel texnologiyasının daha da inkişafı prinsipial olaraq yeni materialların yaradılmasına gətirib çıxardı ki, onların xarakterik xüsusiyyəti struktur elementlərinin nanoölçülü ölçüsüdür. Eyni zamanda, indiyə qədər zol-gel sintezi vahid, davamlı bir proses kimi qəbul edilməmişdir. IQ,NMR istifadə edərək çox ətraflı ^{1}H , ^{13}C , ^{29}Si spektrləri, kiçik bucaqlı rentgen şüalarının səpilməsi və digər üsullarla zol-gel prosesinin birinci mərhələsi alkoksilanın hidrolizi tədqiq edilmişdir. Alkoksilanın hidrolizi zamanı əmələ gələn silanolların polikondensasiya qanuna uyğunluqları müxtəlif model strukturların nümunəsindən istifadə etməklə ətraflı nəzərdən keçirilir. Aeroqellər və kserogellər əldə etmək üçün formalılmış nümunələrin qurudulmasının nəzəri və praktiki aspektlərinə dair çoxlu sayıda məqalələr dərc edilmişdir. Kserogellərin parametrləri SiO_2 -in müxtəlif sıxlıq və məsaməli şüşələri ətraflı öyrənilmişdir. Eyni zamanda, aydınlaşdır ki, əvvəlki tədqiqatlar zol-gel prosesinin mahiyyəti haqqında nəzəri anlayışımızı dərinləşdirməklə yanaşı, bütün sintezi bütövlükdə təsvir etməyə imkan vermir. Zol-gel prosesinin ayrı-ayrı mərhələlərinin öyrənilməsi gelin SiO_2 ilə preparativ sintezinə imkan vermir, verilmiş xassələri (sıxlıq, məsaməlilik, qurutma zamanı çatlama olmaması) bunlardır.

Üzvi-qeyri-üzvi hibridlərin inkişaf istiqaməti nanokompozitlərin sintezindən ibarət olub, sistemin üzvi və qeyri-üzvi komponentləri kimyəvi cəhətdən bir-birinə bağlıdır. Bu vəziyyətdə sistemdəki üzvi komponentin konsentrasiyasını (yəni metal konsentrasiyasını) artırmaq və lövhənin qalınlığını əhəmiyyətli dərəcədə artırmaq mümkün olacaq, bu da materialın fotofiziki xüsusiyyətlərini kökündən yaxşılaşdırmağa imkan verəcəkdir.

Ədəbiyyat xülasəsi

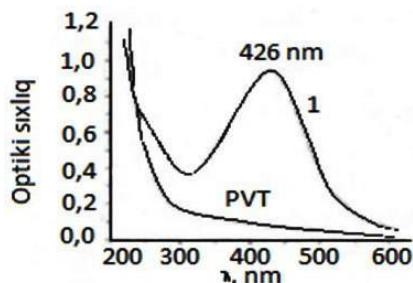
Müasir innovativ texnologiyaların yeni effektiv materiallara artan aktuallığı və praktiki olaraq qiymətli xüsusiyyətlər kompleksi olan yeni çoxfunksiyalı polimer materiallarının inkişafını və tədqiqat perspektivlərini müəyyənləşdirir. Yüksək molekulyar birləşmələr, xüsusən heterotsiklik azot tərkibli polimerlər, tərkibində heterojen funksional qrupları olan, metal nanohissəcikləri sabitləşdirən, onların birləşməsinə mane olan polimer matrisləri yüksək effektivlik göstərir. Sabit üzvi-qeyri-üzvi polimerin inkişafı üçün nanokompozit 1-vinil- $\square\text{1}$, 2, 4-triazolun homopolimer və sopolimerdir. Azot tərkibli heterotsiklik maddələrin iştirakı (co)polimerlərdə monomerlərlə parçalanması və funksional qrupların yaranması, onların formallaşmasının ilkin mərhələlərində metallik nanohissəciklərə effektiv qarşılıqlı təsir göstərir və böyüməsini tənzimləyir (həll olma qabiliyyətini, lövhə əmələ gəlməsi, kimyəvi və istilik müqaviməti, biouyğunluq) və metal hissəciklər nanoölçülü vəziyyətdə.

Metaltərkibli nanokompozitlərin formalasdırılması zamanı suda həll olan polimerin – poliviniltriazolun stabilləşdirici qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. Bu, suda həll olma qabiliyyətinə malik, toksiki olmayan, kimyəvi və termiki davamlılığı malik olan orijinal heterotsiklik polimerdir. O həmçinin onun metal hissəciklərini nanoölçülü sıfırvəntəl vəziyyətdə yüksək stabilləşdirmək qabiliyyəti ilə əlaqədar kompleks əmələ gətirmə xassələri nümayiş etdirir. Nanokompozitlərin xassələri kompozitdə nanohissəciklərin formallaşma şəraitindən asılıdır.

Bununla əlaqədar olaraq, həm həllədici, həm də reduksiyaedici rolunu yerinə yetirən DMFA (1) və DMSO (2) istifadə olunması ilə poliviniltriazol (PVT) matrisasında rutenium nanohissəcikləri ilə antiseptik preparatların işlənib hazırlanması üçün perspektivli olan polimer

ruteniumtərkibli nanokompozitlər işlənib hazırlanmışdır. Reaksiya prosesində tünd rənglənmiş zollar əmələ gəlir ki, onlardan suda yaxşı həll olan, tünd-qəhvəyi rəngli nanokompozitlər ayrılmışdır.

Nanokompozitin sulu məhlulunun UB spektrində 452 nm maksimum ilə xarakterik rezonans udulma zolağı müşayət olunur (şəkil 5.3.2). Rutenium nanohissəcikləri 2-26 nm ölçülərə malikdir, əsasən 80%-i – 4-10 nm (şəkil 5.3.3). Nanokompozitdə ruteniumun miqdarı 5,0% təşkil edir.



Tədqiqat obyekti və metodikası

Ru-komplekslərinin əsasında nanokompozitlərin sintezi və tədqiqi, Ru²⁺ - SiO₂ kompleksləri sistemində nanokompozitlərin formallaşması, qeyri-üzvi daşıyıcı SiO₂ və polimer matrisası ilə stabillaşdırılmış nanoölçülü Ru hissəciklərdən ibarət üzvi – qeyri-üzvi kompozitlərin sintezi və tədqiqi, rutenium nano kompozitlərin katalitik xassələri haqqında məlumatlar verilmişdir. Yüksəkmolekullu birləşmələr, xüsusilə, öz tərkibində funksionallığını görə müxtəlif növ heterotsiklik qruplar olan azottərkibli polimerlər, metalların nanohissəciklərinin aqreqasiyasına mane olaraq onları stabillaşdırıb polimer matrisalar kimi yüksək effektivlik nümayiş etdirirlər. Azottərkibli heterotsiklik fragmentlərin və funksional qrupların mövcudluğu onların formallaşmasının erkən mərhələlərində onların metallik nanohissəciklərlə ilə effektiv qarşılıqlı təsirinə səbəb olur. Ruteniumun 2,2' - bipiridil və 1,10 – fenantrolinlə kompleksləri maraqlı fotofiziki, fotokimyəvi və elektrokimyəvi xasələrə, həmçinin yüksək termiki (4000°C-yə qədər) və kimyəvi stabilliyə malikdir (qəti sulfat turşusu və 50% qələvi məhluluna qarşı inertdirilər). Bu strukturlara qarşı əlavə maraq onların katalizator kimi görünən işığın təsirindən suyun elementlərə parçalanmasında istifadəsi mümkünüyündür. Rutenium komplekslərinin bu xassələrinin praktiki istifadəsi komplekslərin polimer matrisasına yeridilməsi (bağlanması) ilə elaqədardır. Matrissa qismində müxtəlif üzvi polimerlərdən istifadə oluna bilər – polimetakrilatlar, poliuretanlar, poliamidlər, poliimididlər, polibenzimidazollar və s.. Təəssüf ki, üzvi matrissalar bir sıra çatışmazlıqlara malikdir: termiki stabilliyin azlığı, alınan materialda kompleksin molekullarının bəradər paylanması və həm də onlar Ru(II) kompleksinin qatılığının 1%-dən artıq olmaqla hibridlərin sintezinə imkan vermir. Kompozitlərin zol-gel sintezi aşağıda göstərilən kimi aparılır. Tetrametoksisisilan (TMOS)(1ekvivalent), sirkə turşusu (1 ekvivalent) və rutenium (1) və ya (II) komplekslərinin metanolda məhlulu qarışığına 4 ekvivalent su əlavə edirdik. Alınan sistemləri yasti dibli hermetik bağlı polipropilen qablarda yerləşdirir və 2 gün (48 saat) saxlayırırdıq. Sonra qabların qapağını aralayır və nəm helləri 48 saat 500C, 24 saat 600C-də, 24 saat 700C-də, 24 saat 800C-də və 48 saat 900C-də qurudurduq. Temperaturu 30C/saat sürəti ilə artırırırdıq.

İQ- spektroskopiya

İQ spektrində optik metodlardan müxtəlif nümunələrin tədqiqi üçün istifadə edilmişdir. Sintez olunmuş komplekslərin İQ-spektrləri 4000 400 sm⁻¹ diapazonda SPECORD-M80

markalı aparatda çəkilmişdir. Maddələrin çəkilişə hazırlığı vazelin suspenziya şəklində və ya KBr ilə qarışdırıb həb hazırlamaqla həyata keçirilmişdir.

Nüvə maqnit rezonansı (NMR)

Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası bir molekul haqqında fiziki, kimyəvi və struktur məlumatları əldə etmək üçün istifadə olunan başlıca texnikalardan biridir. Bioloji molekulların üç ölçülü strukturları haqqında ətraflı məlumat verən tək üsuldur. İşdə sintez olunmuş məhsulların NMR spektrleri "Bruker" firmasının istehsalı olan (AFR) və impuls rejimində işləyən 300 MHs tezlikli Furye spektrometrində çəkilmişdir.

Element analizi

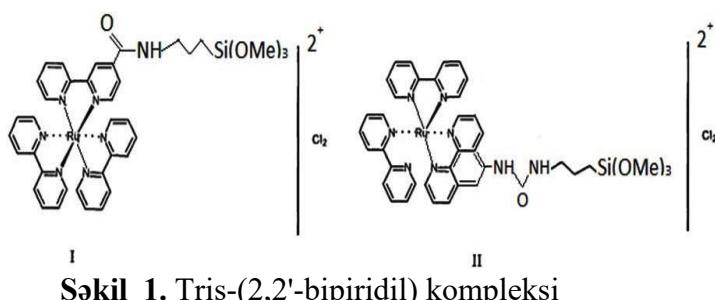
C, H, N, Cl, Br Berlin texniki universitetinin (Almaniya) mikroanaliz laboratoriyasında "Carlo Erba-1106" və "Carlo Erba-1108" cihazlarında müəyyən edilmişdir.

Elektron udma spektrleri

Görünən elektron udma spektrleri və UB bölgələrində elektron udma spektrleri (EUS) Varian Cagy-100 spektrofotometrində 1-10 mm qalınlığında düzbucaqlı kvars küvetlərdə qeydə alınmışdır. Elektron udma spektrleri "Specord M40" cihazında 11000-50000 sm⁻¹ sahəsində qeydedilmişdir.

Tədqiqat nəticələrinin təhlili

Bizim sintez etdiyimiz hibridlərdə sistemin komponentləri bir-birinə həm molekullararası, həm də kimyəvi bağlanması nəticəsində kompleks Ru²⁺ - SiO₂, əmələ gəlir. Bunun üçün iki rutenium kompleksi sintez edildi, strukturları şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Tris-(2,2'-bipiridil) kompleksi

Rutenium kompleksləri məhlullarının müvafiq spektrleri ilə müqayisədə hibridlərin udma və lüminessensiya spektrleri (şək.1) azacıq enlənib, həmçinin kompozitlərin lüminessensiya maksimumları dalğaların qısa uzunluqları tərəfə yerini dəyişib. Bunu spektrlerin qeyri-bərabər genişlənməsi effekti və polimer matrisasında komplekslərin kimyəvi əhatəsinin sərtliyi ilə izah etmək olar.

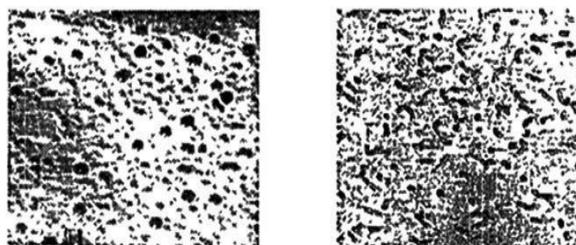
I kompleksin iştirakı ilə sistemdə monolit nanohibridlər sintez edilmişdir. Sirkə turşusu zol-gel prosesi üçün həllədici rol oynadı. Rutenium kompleksinin konsentrasiyasından asılı olaraq - 1,5; 10; 15 və 20%, müvafiq olaraq, nömrələri (1-5) olan bir sıra kompozitlər əldə edilmişdir.

Cədvəl.1. Alınmış gellərin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları

Nümunələr	Vaxt (saat) t	% SiO ₂	Sixlıq d (q/sm ³)	Məsaməli %	Sərtlik (kq/mm ²)
1	2,25	87	0,76	64	-
2	9,80	83	1,11	43	55
3	8,40	78	1,29	29	69
4	7,85	72	1,18	38	34
5	12,05	80	1,43	27	112

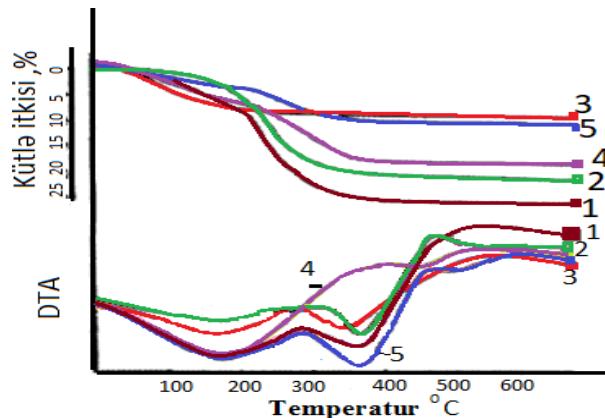
Gellərin 5 nümunəsi ən yüksək sixlıqla, sərtliyə və ən aşağı məsamələrə malikdir. Buradan belə çıxır ki, ən yüksək dərəcədə hidrolizin polikondensasiya prosesi, zamanla mühitin turşuluğunun dəyişməsi şəraitində baş verir. Optimal şərait TMOS (tetrametoksilan) hidrolizi və alınan reaksiya məhsullarının polikondensasiyası prosesləri üçün, mühitin pH, gel əmələgəlmə zamanı 0,8-1,2-dən 1,5-2,2-yə qədər dəyişmişdir.

Şəkil 2-də təqdim olunan sintez edilmiş gellərin və elektron mikroskopiya məlumatlarının nümunələri daha nizamlı, homogen və daha az boş quruluşunu (5) əyani şəkildə nümayiş olunur.



Şəkil 2 . Gellərin elektron mikrosəkilləri 5 və 3. Büyüdüllüb 60000x

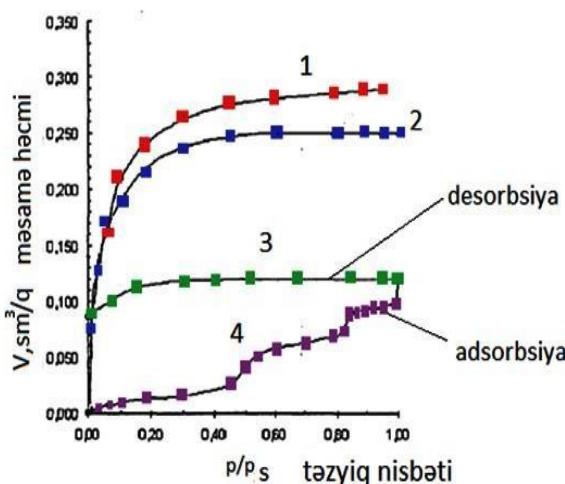
Məlum olmuşdur ki, sintez edilmiş nümunələrin istilik xassələrinin tədqiqi nəticəsində bütün TQ (termiki qravimetriya) və DTA (diferensial termiki analiz) əyriləri şəkil 3-də 1 – 100°; 2 – 200°; 3 – 250°-400°C-dir. Ekzotermik təsir su, metanol, etanol və istifadə olunmayan reagentlərin qalıqlarının buxarlanması ilə bağlıdır. Hidroliz olunmamış metoksil qruplarının və ammonium duzlarının qalıqları 400-600°C bölgəsindəki DTA ekzotermik əyrilərindəki maksimumlara uyğundur.



Şəkil 3. Sintez olunmuş nümunələrin TQ və DTA məlumatları

Monolit şəffav disklər və ya silindirlər şəklində olan alınmış nümunələrdə rutenium komplekslərinin konsentrasiyası 0,5-dən - 15%-ə qədər olmuşdur. Kompozitlərdə komplekslərin miqdarı artdıqca onların rəngi tədricən sarıdan qırmızı qəhvəyiyyə dəyişir, sıxlığı artır ($1,34 \text{ g/sm}^3$ -dən – SiO_2 geli üçün $1,68 \text{ g/sm}^3$ -ə qədər komplekslərin konsentrasiyası 15% olan nümunələr üçün) nanohibridlərin mikrobərkliyi də artır (98-dən 165 kq/mm^2 -ə qədər, müvafiq olaraq). Həmçinin onların termostabilliyi də xeyli artır. Alınmış kompozitlərdə etanolun absorbasiyası- desorbasiyası göstəricilərindən göründüyü kimi, sistemin komponentlərinin öz aralarında kimyəvi bağlanmasıdan yaranan hibridlərdə üzvi hissəsinin miqdarının artması ilə SiO_2 matrisasında məsamələrin sayı və ölçüsü kiçilir və konsentrasiya 10-15% olduqda matrissa monolit olur.

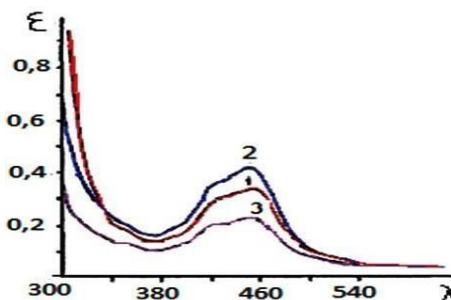
Üzvi komponentin sistemə daxil olması matris tərəfindən suyun və metanolun bir hissəsinin qovulması ilə müşayiət olunur. Şəkil 4-də kompozitlər üzərində etanolun adsorbsiya-desorbsiya izotermələri təqdim olunur. Bu əyrilərdən aşağıda təqdim olunan alınan hibridlərdə məsamələrin xüsusi səthinin (S) və onların radiusunun (r) dəyişməsini hesablamaq mümkündür.



Şəkil 4 . Kompozit 18°C-də etanolun adsorbsiya-desorbsiya izotermələri

V - nümunənin 1 q-da məsamə həcmidir (sm^3/q), p/ps etanol buxarının təzyiqinin doymuş buxar təzyiqinə nisbətidir.

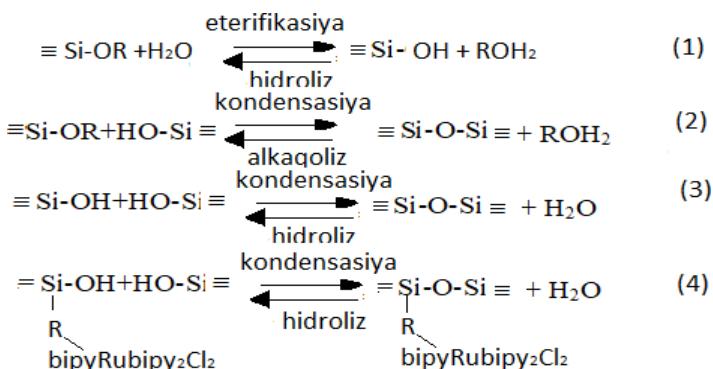
Üzvi və qeyri-üzvi komponentləri kimyəvi cəhətdən bağlanmış nanohibridlərin sintezi üçün Ru^{2+} (II) kompleksindən istifadə edilmişdir (şəkil 5.1.1). Bununla belə, şüşə (kvars) substratlarda lövhələr əldə edildiyi təqdirdə, kompleksin (II) və TMOS-un metoksisilik qruplarının birləşdirilməsi polikondensasiyası səbəbindən sistemin üzvi və qeyri-üzvi komponentləri arasında kimyəvi bir əlaqənin meydana gəlməsi, onların qalınlığının və sabitliyinin artmasını təmin edir. Şəkil 5.1.5, kvars substratlarındakı lövhələrin UB spektrini göstərir və şəkil 5 müxtəlif temperaturlarda qurudulmuş kompozitin lüminesans spektrlərini göstərir.



Şəkil 5 . Kvars şüşədə nazik lövhənin UB spektri

300°C temperatur istiliyində işlənmişdir, əyri 2-500°C-dədir. Lüminesens spektrləri dalğa uzunluğu 337 nm və nəbz müddəti 6 ± 8 ns olan azot lazer işığı ilə həyəcanlandıqdan sonra ölçüldü. Ru²⁺ üçün maksimum lüminesensi 610 nm-dir. Əvvəller təsvir edilmiş Cu(bipy)₂Cl kompozitin nazik təbəqəsi üçün maksimum 430 nm-dir. Bu vəziyyətdə Ru²⁺ kompleksinin lüminesens intensivliyi mis Cu⁺ kompleksindən 10 qat daha yüksəkdir.

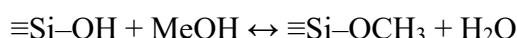
Tədqiqatımızın məqsədi göstərilən komplekslərin sintezi, onların zol-gel metodu ilə sintez edilən SiO₂ matrissasına yeridilməsi və alınan nanohibrid materiallarının fiziki-mexaniki və optik xassələrinin öyrənilməsidir. Bu zaman əsas məsələ kompozitlərin monolit nümunələr şəklində alınması olmuşdur. Üzvi zol-gel metodu ilə nanokompozitlərin sintezində gedən kimyəvi proseslər kifayət qədər sadədir (şəkil 6):



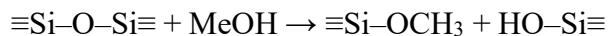
Şəkil 6. Zol-gel metodu ilə nanokompozitlərin alınması

Təəssüf ki, monolit nanohibridlərin sintezi bir sıra ciddi maneələrlə üzləşir. Bunlardan ən əsası reaksiyaların (1-4) dönen olmasıdır ki, bu da Si-O-Si və Si-OH rəbitələrinin hidrolizi və alkoholizi reaksiyaları hesabına kompozitin destruksiyasına götərir.

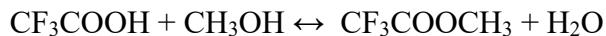
Silika skelet matrisinin yüksək budaqlanmış səthi xeyli sayıda sərbəst silanol qruplarını özündə saxlayır, silisium atomu müxtəlif qrupların nukleofil substratına əvəz etmə meyli nəticəsində metanolla reaksiya girə bilir. Bu zaman esterifikasiya reaksiyası baş verir, siloksan bağının hidrolizinin tərs reaksiyası metanol ilə gel matrisindən suyu çıxararaq sıxışdırır.



Metanol yeni bağ olan siloksidin alkokslaşması reaksiyası ilə də məşğul olur. Bu da gel matrisinin qismən məhvini gətirib çıxarır:



Mühitin turşuluğunu düzgün istiqamətdə dəyişməsi gel matrisində sirkə turşusunun metil efirinin əmələ gəlməsi ilə əldə edilmişdir:

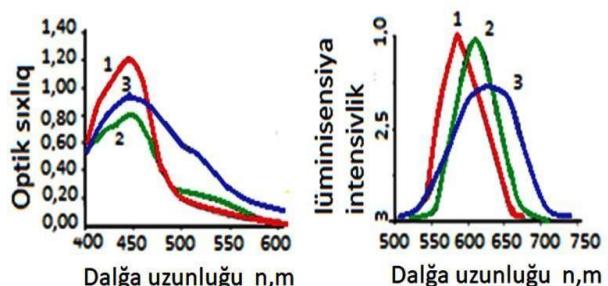


Bu effektin səbəbi reaksiya gedişində, matrisdən uçucu metil asetatin çıxarılmasıdır. Eyni zamanda, sirkə turşusu az uçucu birləşmədir, buda sistemdəki konsentrasiyanın 0,5 ekvivalentdən çox artmasına, məhsulun fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinin kəskin pişləşməsinə səbəb olur.

Bu problemin həlli məqsədilə [13]-də göstərilən metoddan istifadə olunmuşdur. O, tetrametoksisilanın hidrolizi və alınan birləşmələrin polikondensasiyasının şəraitlərinin optimallaşdırılmasından ibarətdir və zol-gel prosesinin mühitinin turşuluğunu dəyişdirilməsi və eyni zamanda əmələ gələn spirtin uçucu birləşmələr şəklində kənarlaşdırılması ilə bağlıdır.

Kompozitlərin zol-gel sintezi aşağıda göstərilən kimi aparılır. Tetrametoksisilan (TMOS)(I ekvivalent), sirkə turşusu (I ekvivalent) və rutenium (I) və ya (II) komplekslərinin metanolda məhlulu qarışığına 4 ekvivalent su əlavə edirdik. Alınan sistemləri yasti dibli hermetik bağlı polipropilen qablardada yerləşdirir və 2 gün (48 saat) saxlayırdıq. Sonra qabların qapağını aralayır və nəm gelləri 48 saat 50°C, 24 saat 60°C-də, 24 saat 70°C-də, 24 saat 80°C-də və 48 saat 90°C-də qurudurduq. Temperaturu 3°C/saat sürəti ilə artırırıq.

Rutenium kompleksləri məhlullarının müvafiq spektrləri ilə müqayisədə hibridlərin udma və lüminessensiya spektrləri (şək. 7.) azacıq enlənib, həmçinin kompozitlərin lüminessensiya maksimumları dalğaların qısa uzunluqları tərəfə yerini dəyişib. Bunu spektrlərin qeyri-bərabər genişlənməsi effekti və polimer matrisasında komplekslərin kimyəvi əhatəsinin sərtliyi ilə izah etmək olar.



Şəkil 7. $[\text{RuL}_3]\text{Cl}_2(5\%) - \text{SiO}_2$ sistemində udulma spektrləri və nanohidridlərin lüminessensiyası

Monolit üzvi-qeyri-üzvi nanokompozitlər şəklində Ru(II)-nin yeni metalpolimer kompleksləri sintez edilmişdir ki, onlarda sistemin üzvi-qeyri-üzvi komponetləri öz aralarında kimyəvi bağlıdır.

Нәticə

Polimer əsas qismində SiO_2 -nin qeyri-üzvi matrissasından istifadəsi:

- a) nanokompozitdə rutenium kompleksinin miqdarına nəzarət etməyə;
- b) alınan materialın termostabilliyini və fiziki-mexaniki xarakteristikalarını əhəmiyyətli dərəcədə artırmağa;
- c) ilkin polimer strukturunun alınma prosesini sadələşdirməyə imkan verir.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Минира Махаммедали Агагусейнова¹, Мехрибан Рахиль Микаилова²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ mikailova.mr16@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

² <http://orcid.org/0000-0002-0009-8779>

РЕЗЮМЕ

Высокомолекулярные соединения и металлокомпозиты на их основе широко и целенаправленно используются для создания уникальных материалов нового поколения для микро- и наноэлектроники, светочувствительных наноразмерных систем, оптоэлектронных наносенсоров, эффективных и селективных катализаторов, медико-биологических наноматериалов. Возрастающие потребности современных инновационных технологий в новых эффективных комплексных материалах определяют актуальность и перспективность разработки и исследования новых многофункциональных полимерных наноматериалов с практически ценными свойствами. Комплексы рутения с 2,2'-бипиридилем и 1,10 – фенантролином обладают интересными фотофизическими, фотохимическими и электрохимическими свойствами, а также высокой термической (до 4000°C) и химической стабильностью (инертны по отношению к твердой серной кислоте и 50% щелочи). решение). Дополнительный интерес к этим структурам представляет возможность использования их в качестве катализатора расщепления воды на элементы под воздействием видимого света. В качестве матрицы могут быть использованы различные органические полимеры - полиметакрилаты, полиуретаны, полиамиды, полииамиды, полибензимидазолы и др. . К сожалению, органические матрицы обладают рядом недостатков: низкой термической стабильностью, равномерным распределением сложных молекул в получаемом материале и не позволяют синтезировать гибриды с концентрацией комплекса Ru(II) более 1%. Решение этой проблемы связано с заменой органического полимера на неорганическую матрицу - SiO_2 (синтезированную гидролизом тетраалкоксисилианов золь-гель-методом и затем полученную поликонденсацией полученных соединений). Изучены синтез указанных комплексов, их введение в матрицу SiO_2 , синтезированную золь-гель методом, а также физико-механические и оптические свойства полученных наногибридных материалов. На тот момент основным вопросом была закупка композитов в виде монолитных образцов. Синтезированные композитные образцы

были получены в монолитном виде и исследованы методами ИК, ЯМР, ЭУЗ, элементного анализа, люминесценции.

Ключевые слова: нанокомпозиты, 2,2'-бипиридил рутения, азотсодержащие полимеры, синтез, рутений-1,10-фенантролин, золь-гель метод.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF ORGANIC-INNORGANIC COMPOSITE MATERIALS

Minira Mahammadali Agahuseynova¹, Mehriban Rahil Mikayilova²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ mikailova.mr16@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2471-2136>

² <http://orcid.org/0000-0002-0009-8779>

High-molecular compounds and metal-containing nanocomposites based on them are widely and purposefully used for the creation of new generation unique materials for micro- and nanoelectronics, light-sensitive nanoscale systems, optoelectronic nanosensors, effective and selective catalysts, medical-biological nanomaterials. The increasing demands of modern innovative technologies in new effective complex materials determine the relevance and perspective of developing and researching new multifunctional polymer nanomaterials with practical valuable properties. Complexes of ruthenium with 2,2' - bipyridyl and 1,10 – phenanthroline have interesting photophysical, photochemical and electrochemical properties, as well as high thermal (up to 4000C) and chemical stability (they are inert against solid sulfuric acid and 50% alkaline solution). An additional interest in these structures is the possibility of using them as a catalyst to break down water into elements under the influence of visible light. As a matrix, various organic polymers can be used - polymethacrylates, polyurethanes, polyamides, polyimides, polybenzimidazoles, etc. Unfortunately, organic matrices have a number of disadvantages: low thermal stability, uniform distribution of complex molecules in the obtained material, and they do not allow the synthesis of hybrids with more than 1% concentration of Ru(II) complex. The solution to this problem is related to the replacement of the organic polymer with the inorganic matrix - SiO₂ (synthesized through the hydrolysis of tetraalkoxysilanes by the sol-gel method and then obtained by polycondensation of the obtained compounds). The synthesis of the indicated complexes, their introduction into the SiO₂ matrix synthesized by the sol-gel method, and the physical-mechanical and optical properties of the obtained nanohybrid materials were studied. At that time, the main issue was the purchase of composites in the form of monolithic samples. Synthesized composite samples were obtained in monolithic form and studied by IR, NMR, EUS, elemental analysis, luminescence methods.

Keywords: nanocomposites, ruthenium 2,2'-bipyridyl, nitrogen-containing polymers, synthesis, ruthenium-1,10-phenanthroline, sol-gel method.

AKRİL TURŞUSU İLƏ MEXANİKİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ BUTADIEN-NİTRİL KAUÇUKUNUN REOLOJİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

İ.H.Mövlayev¹, A.F.Məmmədova², T.Ə.İbrahimova³

^{1,2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

³ turkanibrahimova2001@gmail.com

XÜLASƏ

Sənayedə mövcud olan polimerləri tələb olunan xüsusiyyətlərə malik, tənzimlənən xassələrə malik polimerlərə çevirmək üçün polimerlərin quruluşundan mexaniki-kimyəvi, kimyəvi üsullarla dəyişikliklər yaratmaq və onlar əsasında kompozisiya materiallarının yaradılması polimer kimyasının aktual istiqamətlərindən ən əsasıdır.

Məqsədyönlü istiqamətdə kompozisiya materialı almaq üçün mövcud olan polimer, lazım olan funksional qruplara malik polimer, olikomer və monomerlə kimyəvi yaxud mexaniki-kimyəvi modifikasiya edilərək polimerin quruluşunda struktur dəyişikliyi yaradaraq tənzimlənən xassəyə malik polimer alınır.

Açar sözlər: akril turşusu, butadien-nitril kauçuku, mexaniki-kimyəvi modifikasiya, binar qarışqlar, həcmi sərf, İİRT-4 cihazı.

Tədqiqat sahəsi

Butadien-nitril kauçukunun xassələrini məqsədyönlü istiqamətdə dəyişmək üçün onu müxtəlif nisbətlərdə akril turşusu ilə mexaniki qarışdıraraq binar qarışqlar hazırlanır. (cədvəl 1)

Binar qarışqlar laboratoriya vərdənəsində 40-60°C temperaturda 10-11 dəqiqə müddətində hazırlanır. İlkin olaraq butadien-nitril kauçuku vərdənədə vallararası boşlıqdan bir neçə dəfə buraxıldıqdan sonra (təxminən 4-5 dəq) vallararası

Cədvəl 1. Butadien-nitril kauçukunun müxtəlif nisbətlərdə akril turşusu ilə binar qarışqları

Qarışığın şrifti Komponentlər	1	2	3	4	5	6
SKN-40	100	100	100	100	100	100
Akril turşusu	-	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cəmi	100	102	104	106	108	110

Məsafəni 2-3 mm-ə qədər azaldıb butadien-nitril kauçukunu 2-3 dəqiqə müddətində plastikləşdirildikdən sonra akril turşusu hissə-hissə kauçuka əlavə edilərək 3-4 dəqiqə müddətində qarışdırılır, qarışmanın yaxşı getməsi üçün valın uzunluğunun 2/3 hissəsi qədər kauçuk-akrlitürşusu ilə birlikdə kütləsi sağ tərəfdən kəsilərək sol tərəfə ötürülür, sol tərədən kəsilərək sağ tərəfə ötürülür və sonra qarışq kəsilərək rulon halına salınaraq vallararası boşluğa tınınə verilir.

Ümumi kauçukun plastikləçməsinə və akril turşusu ilə qarışmasına birlikdə 10-11 dəqiqə sərf olunur.

Hazırlanmış binar qarışıqların özlü axma həcmi sərfini tədqiq etmək üçün İİRT-4 cihazında kapilyarlı vizkozimetrik üsulla 100 və 120°C temperaturda 11,75; 20,85; 26,1; və 32,6 kq yüklerin təsiri altında vaxtlar 1 saniyə ilə qeyd edilərək cədvəl 2 də verilir.

Cədvəl 2. Binar qarışıqların kapilyardan $s=0,02$ sm məsafədə axmasına sərf olunan vaxt, san

Nümunələr	100°C				120°C			
	Yüklər, kq				Yüklər, kq			
	11,75	20,85	26,1	32,6	11,75	20,85	26,1	32,6
1	344,65	106,53	73,42	47,97	193,31	58,08	35,85	22,23
2	331,86	107,58	71,61	48,71	98,32	31,78	19,92	13,67
3	371,34	115,32	75,0	52,36	127,75	41,38	29,39	18,52
4	154,91	53,52	39,83	25,36	113,38	37,43	26,71	17,26
5	168,67	63,45	40,46	25,39	140,94	47,46	30,31	20,66
6	180,39	59,72	40,67	27,06	118,98	33,93	24,23	15,35

Binar qarışıqların 100 və 120°C temperaturda 11,75; 20,85; 26,1; və 32,6 kq yüklerin təsiri altında kapilyardan $s \geq 0,02$ sm məsafədə axmasına sərf olunan vaxt müəyyən edildikdən sonra özülü axma həcmi sərfini aşağıda göstərilən riyazi düstura əsasən hesablayırıq:

$$Q = (s/t) \times (\pi D_s^2 / 4)$$

Burada Q- qarışığın özülü axmasının həcmi sərfi; sm³/san

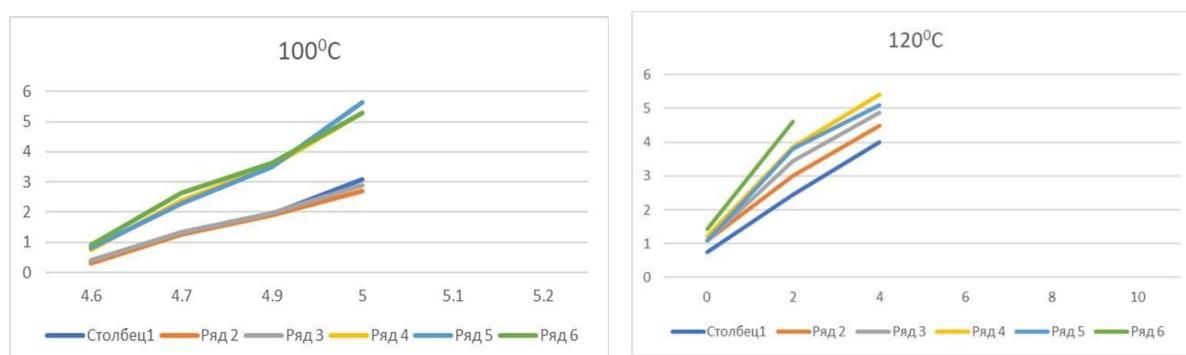
s- özülü axmanın məsafəsi; 0,02 sm

t- s məsafədə özülü axmaya sərf olunan vaxt, san

D_s- İİRT cihazının işçi silindirinin diametri, 0,954 sm

Binar qarışıqların yuxarıda göstərilən temperatur və yüklərə uyğun özülü axma həcmi sərfini hesablayıb alınan nəticələri cədvəl-3 də verilir.

Alınan nəticələrə əsasən Q-log τ qrafik asılılıq qrulur (şəkil). Qrafik əyrisinin xarakterinə görə demək olar ki, butadien-nitril kauçuku 4-6k.h akril turşusu ilə 11,75 kq yükün yaratdığı gərginlik altında emal etmək məqsədə uyğun sayıla bilər.



Cədvəl 3. SKN-40 4-6k.h akril turşusu ilə 11,75 kq yükün yaratdığı gərginlik altında emalı

Nümunələr	100°C				120°C			
	Yüklər, kq				Yüklər, kq			
	11,75	20,85	26,1	32,6	11,75	20,85	26,1	32,6
1	$0,4146 \cdot 10^{-4}$	$1,3412 \cdot 10^{-4}$	$1,9464 \cdot 10^{-4}$	$2,9785 \cdot 10^{-4}$	$0,7391 \cdot 10^{-4}$	$2,4601 \cdot 10^{-4}$	$3,9855 \cdot 10^{-4}$	$6,4274 \cdot 10^{-4}$
2	$0,4305 \cdot 10^{-4}$	$1,3281 \cdot 10^{-4}$	$1,9953 \cdot 10^{-4}$	$2,9333 \cdot 10^{-4}$	$1,4532 \cdot 10^{-4}$	$4,5044 \cdot 10^{-4}$	$7,1727 \cdot 10^{-4}$	$10,4521 \cdot 10^{-4}$
3	$0,3848 \cdot 10^{-4}$	$1,239 \cdot 10^{-4}$	$1,9051 \cdot 10^{-4}$	$2,7288 \cdot 10^{-4}$	$1,1184 \cdot 10^{-4}$	$3,4529 \cdot 10^{-4}$	$4,8615 \cdot 10^{-4}$	$7,7149 \cdot 10^{-4}$
4	$0,9223 \cdot 10^{-4}$	$2,6697 \cdot 10^{-4}$	$3,5872 \cdot 10^{-4}$	$5,3155 \cdot 10^{-4}$	$1,2602 \cdot 10^{-4}$	$3,8173 \cdot 10^{-4}$	$5,3493 \cdot 10^{-4}$	$8,278 \cdot 10^{-4}$
5	$0,8471 \cdot 10^{-4}$	$2,2519 \cdot 10^{-4}$	$3,5314 \cdot 10^{-4}$	$5,6274 \cdot 10^{-4}$	$1,0138 \cdot 10^{-4}$	$3,0105 \cdot 10^{-4}$	$4,714 \cdot 10^{-4}$	$6,9158 \cdot 10^{-4}$
6	$0,7921 \cdot 10^{-4}$	$2,3925 \cdot 10^{-4}$	$3,5132 \cdot 10^{-4}$	$5,2801 \cdot 10^{-4}$	$1,2009 \cdot 10^{-4}$	$4,211 \cdot 10^{-4}$	$5,8968 \cdot 10^{-4}$	$9,3081 \cdot 10^{-4}$

Binar 100 və 120 °C temperaturda 20,85 kq yükün yaratdığı gərginlik altında özlü axma indeksi (10 dəq müddətində axma miqdarı) tədqiq edərək aşağıda göstəririk (cədvəl 4).

Cədvəl 4. Binar 100 və 120 °C temperaturda 20,85 kq yükün yaratdığı gərginlik altında özlü axma indeks

	100°C		120°C	
	Yüklər, kq		Yüklər, kq	
	20,85	20,85	20,85	20,85
1	0,0641		0,1466	
2	0,0640		0,2867	
3	0,0592		0,1625	
4	0,1380		0,1958	
5	0,1310		0,1519	
6	0,1265		0,11893	

Nəticə

1. Laboratoriya vərdənəsində butadien-nitril kauçukunun müxtəlif nisbətlərdə akril turşusu ilə binar qarışqları hazırlanır.
2. Hazırlanmış binar qarışqlarının 100 və 120°C temperaturlarda müxtəlif yüklerin təsiri altında s-məsafədə özülü axmaya sərf olunan vaxtı (saniyə ilə) qeyd edilir.
3. Binar qarışqların özülü axma həcmi sərflərinin hesabatı aparılmışdır.

References

1. Ярмоленко А.С., Шварц А.Г., Жовнер Н.А., Романова А.Т. Свойства резин из СКЕПТ модифицированных хлорсодержащими полимерами и комплексом РУ-1 каучук и резина, 1972, №2, с.17-19
2. Мовлаев И.Г., Билалов Я.М., Ибрагимов А.Д., Каҳраманова Ф.И. Свойства вулканизатов на основе композиции СКЭПТ-ПВХ. Каучук резина, 1982, №4, с.14-15
3. Билалов Я.М., Ибрагимов А.Д., Мовлаев А.Г., Гумбатов Б.Г. Свойства резин на основе тройного этилен-пропиленного каучука с хлоркарбоксилированным полиэтиленом. Изв ВУЗ-ов. Сер. Химия и хим. Технология, 1983, т.26
4. Плеханова А.Л., Чеканова А.А., Кострыкина Г.И., Захаров Н.Д. Модификация этилен-пропиленового сополимера при его совмещении с высоконепредельными полимерфми. Тем.обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. С.133-134
5. Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Мамедов Р.А., Исаев О.И., Ходжаев Г.Х. Разработка композиций на основе смесей СКН-40М/СКЭПТ-60/ модифицированных полимерами.

- Kimya və neft kimyası, 2002, №2., c.39-45
6. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М. и др. Модификация резиновой смеси на основе изопренового и бутадиен стирольного каучуков хлорированным атактическим полипропиленом. Промышленное производство и использование. 2010, №1, с.23-24
 7. F.Ə.Əmirov. Plastik kütłələrin və elastomerlərin emalının nəzəri əsasları, 2006, səh.193
 8. Mövlayev İ.H. Butadien-nitril və üçlü etilen-propilen sopolimerinin birrgə qarışığı əsasında kompozisiyalar. Eko-Energetika, Elmi-texniki jurnal, 2017, №2. S.64-68
 9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров –М.: Химия. 1977, 438с.
 10. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Иванов А.В., Ибрагимов А.Д. Реологические свойства смесей тройных этилен-пропиленовых и хлорсодержащих полимеров. Тез. И докл. Всесоюзн. НТК: Процессы и аппараты пр-ва полим. Мат. Методы и оборудование для переработки в изделия. Москва, 1982, 21-23 декабря 1982, с.6
 11. Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. и др. Фазовая стабильность и реологические характеристики систем термопласт–полимеризационноспособное соединение в условиях приложения механического поля // Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13. №4. С. 911

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУТАДИЕННИТРИЛОВОГО КАУЧУКА, МЕХАНИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

И.Х.Мовлаев¹, А.Ф.Мамедова², Т.А.Ибрагимова³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

³ turkanibrahimova2001@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В целях превращения имеющихся в промышленности полимеров в полимеры с требуемыми характеристиками и регулируемыми свойствами создание изменений в структуре полимеров механико-химическими, химическими методами и создание композиционных материалов на их основе является важнейшим современным направлением химии полимеров.

Для получения композиционного материала целевого направления существующий полимер химически или механохимически модифицируют полимерами, олигомерами и мономерами с необходимыми функциональными группами, создавая структурное изменение структуры полимера, и полимер с регулируемыми свойства полученны.

Ключевые слова: акриловая кислота, бутадиен-нитриловый каучук, механо-химическая модификация, бинарные смеси, объемный расход, прибор ИИРТ-4.

STUDY OF RHEOLOGY PROPERTIES OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER MECHANICALLY MODIFIED WITH ACRYLIC ACID

I.H. Movlayev¹, A.F. Mammadova², T.A. Ibrahimova³

^{1,2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-6241-9892>

² <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

³ turkanibrahimova2001@gmail.com

ABSTRACT

In order to transform the polymers available in the industry into polymers with the required characteristics and adjustable properties, creating changes in the structure of polymers by mechanical-chemical, chemical methods and creating composite materials based on them is the most important current direction of polymer chemistry.

In order to obtain the composition material in a purposeful direction, the existing polymer is chemically or mechano-chemically modified with polymers, oligomers and monomers with the necessary functional groups, creating a structural change in the structure of the polymer, and a polymer with adjustable properties is obtained.

Key words: acrylic acid, butadiene-nitrile rubber, mechanical-chemical modification, binary mixtures, volume consumption, IIRT-4 device.

SHAPE-MEMORY EFFECT IN A FLEXIBLE POLYDENTATE PYRIDINE CONTAIN METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Ghodrat Mahmoudi¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, P.O. Box 55181-83111, Maragheh, Iran
1ghodratmahmoudi@gmail.com

Abstract. In the past few decades, due to human activities such as fossil fuel power generation, more and more CO₂ in the atmosphere has been caused, and the greenhouse effect has become more and more obvious. This poses a huge threat to human and global security. At present, the CO₂ concentration in the atmosphere has exceeded 400 ppm, which is about 40% higher than before industrialization, and the surface temperature has increased by about 0.8 °C [1]. In work, we illustrate deliberate design strategy based on a switchable porous new systems as member of a representative class of flexible MOFs via combination of Zn(II) as a metal ions with polydentate pyridine contain ligands and carboxylic contain compounds at different reaction conditions that will depend on mole ration of starting materials, solvent systems and temperature to comprise with reported structures in the literature. Based on in situ experimental like (SC-XRD and PXRD) that will combined with literature reports to find responsive and nonresponsive, depending on the transformability of the gas-free reopened pore phase into the collapsed phase. To the best of our knowledge, a few flexible frameworks are known to exhibit permanent porosity even in the absence of gas molecules.

Keywords: Coordination polymer, Crystal engineering, Hydrogen bonds, Self-assembly and Solvent effects

1 Introduction

The rational design and assembly of coordination polymers are of current interest due to their fascinating architectures and potential applications in gas storage, luminescence, separation, catalysis, drug delivery, and so on [1-6]. Among the various N-donor bridging ligands, the 4,4'-bipyridine type rigid linear ligands have afforded many noteworthy 2-D and 3-D frameworks with different metal ions. When rigid bifunctional ligands are used as spacers to connect metal centers, the topology of the network is usually determined by the coordination geometry of the central metal preference. Contrary to rigid ligands, the bifunctional flexible ligands with conformational flexibility can induce variety of structures and may lead to the formation of the supramolecular isomers. Many factors such as the coordination environment of metal centers, the donor sets of ligands, solvent molecules, temperature, templates, counteranions, etc. can affect the final architectures. Supramolecular isomerism is an essential element in the crystal engineering of coordination polymer frameworks [7-9]. Supramolecular isomerism often results from the existence of several different building block units with little or no difference in formation energy, making it difficult to accurately predict final topologies. The study of supramolecular isomerism is not only important in producing novel functional materials with a variety of topologies and

interesting properties, but may also be helpful in developing a fundamental understanding of the factors influencing crystal growth. However, the rational design and synthesis of supramolecular isomers are still challenging topics [11-13]. Taking into account that systematic investigation of the influence of the rigid spacer and substituent position of N-donor ligands on the formation of coordination frameworks is scarce so far, to investigate the impact of substituent position of N-donor ligands on the structural diversity of the assembled frameworks, L₂ instead of L₁, which have different substituent groups and same spacer (Scheme 1), in an effort to investigate their supramolecular coordination chemistry, was used in the reaction and complexes 1-4 were successfully isolated

2. Experimental

2.1 Materials

The solvents and reagents used in these studies were obtained from commercial sources and were used as received.

2.2 Physical measurements

The IR absorption spectra were recorded in the range of 400–4000 cm⁻¹ by means of a Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer with KBr pellets. Microanalyses were performed using a Heraeus CHN-O-Rapid analyzer. Melting points were measured on an Electrothermal 9100 apparatus and are uncorrected.

2.3 X-ray crystallography

X-ray data for complexes 1 and 2 were collected at 100 K on a Bruker AXS SMART APEX – and complex 3 on an APEX II CCD diffractometer, using Mo Ka radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) in the x-scan mode. The structures were determined by direct methods and refined by full-matrix least-squares procedures using SHELXTL.

2.3 Syntheses

The compounds were prepared following branched tube methods as showed in fig.1.

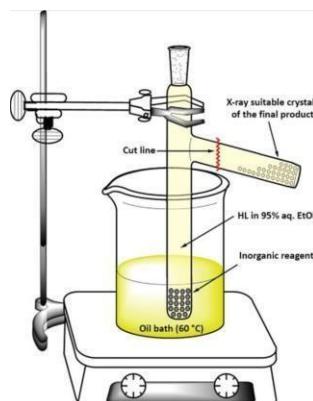


Fig. 2. Graphical representation of the apparatus used in the syntheses of 1-4

2.4 Results and discussion

The apparatus used in this work is shown in Fig. 1, and consists of a glass tube fitted with a side branched arm, which forms an angle of 85° with the main reaction tube. The Mn(II) salts are typically added to the main reaction tube, and the ligand is added as a ethanol solution (0.5 mmol of the ligand L in 25 ml of ethanol). Alternately, all solid reactants may be added to the main reaction tube and neat ethanol (25 ml) is added to fill the apparatus. Then, the main reaction tube is sealed and it is immersed in a 60 °C oil bath, with the branched arm remaining at room temperature (not immersed in the oil bath). The temperature differential between the reaction tube and the angle-mount arm is believed to allow for the formation of single crystals suitable for X-ray crystallography. It is noted that one-pot reactions in a flask often do not produce single crystals, and the use of the unique apparatus described herein is advantageous in such cases.

2.5 Crystal structures of 1–4

Crystal structures data summarized in table 1 and structures described below

Complex 1: The crystal structure of **1** with the atom labeling is shown in Fig. 1 Single crystal X-ray diffraction analysis reveals that complex **1** crystallizes in triclinic space group *P*-1. The asymmetric unit of **1** consists of four Mn(II) centers, two deprotonated L1 ligands, two thiocyanate ligands without any solvwt. The Mn(II) centers bridges by four μ -nitrogen atoms and the complex **1** exhibits a square grid-like structure.

Complex 2

The asymmetric unit of **2** contain two Mn(II) ion, one L2 ligand, three thiocyanate ligands. The complex **2** consists of a centrosymmetric structure with two types of Mn(II) centers. The coordination environments around Mn(II) ions are distorted octahedral geometries and each manganese(II) ions are coordinated with two nitrogen and one oxygen atoms from the L2 ligand and two end-on (EO) bridging thiocyanate groups. The distorted octahedral geometries of Mn1 and Mn2 centers are completed by one terminal azido and methanol ligands, respectively. Two Mn(II) centers are bridged by the L5 ligand through one oxygen atom and four nitrogen atoms with Mn1 \cdots Mn2 distance 3.972(1) Å.

Complex 3

Complex **3** crystallizes in the monoclinic crystal system and *P*2₁/c space group. the asymmetric unit of **3** consists of symmetry related four Mn(II) ions, four pentadentate L1 and four terminale thiocyanate ligands. Each Mn(II) ion is connected to the other two Mn(II) ions through bridging oxygen atoms from L1 ligands to form a square grid-like structure. Each Mn(II) ions are coordinated by three nitrogen atom from two different L1 ligand, one nitrogen atom from terminale azide ligand. The coordination geometry around the all Mn(II) ions can be described asa distorted octahedral geometries.

Complex 4

The structure of **4** Mn(II) ions bridged by two L1 ligands. The molecular structure of **4** is very similar to that of **3**, with the difference being that the distorted octahedral geometries of Mn(II) ions are completed with thiocyanate. Furthermore, crystal structure of **4** is interpenetrated lattice.

Table 2. Crystal data and structure refinement parameters for complexes **1-4**.

Crystal data	1	2	3	4
Temperature (K)	100 (2)	file:///User/Desktop/Ghodrairan/M4/grat011_cell_measurement_temperature293 (2)	110 (2)	100 (2)
Formula weight	1376.95	1435	1790.49	3507
Crystal system	triclinic	Triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P21/c	P-1
a (Å)	12.7720 (7)	9.743 (2)	14.1532 (13)	13.4149 (16)
b (Å)	12.9943 (7)	12.392 (2)	43.808 (4)	14.0300 (15)
c (Å)	19.9873 (11)	14.5990 (19)	14.0851 (14)	24.147 (3)
α (°)	85.019 (2)	81.677 (14)	90	98.319 (7)
β (°)	87.169 (2)	73.422 (15)	110.454 (4)	91.437 (7)
γ (°)	66.460 (2)	69.467 (19)	90	117.846 (6)
V (Å ³)	3029.2 (3)	1580.1 (5)	8182.5 (14)	3953.8 (8)
Z	2	1	4	1
D _c (g cm ⁻³)	1.510	1.508	1.453	1.473
μ (mm ⁻¹)	0.89	0.86	0.73	0.80
θmax. (°)	35.9	29.3	33.3	26.1
Measured refls.	76101	10574	92040	53067
Independent refls.	25061	7060	24646	14663
R _{int}	0.057	0.064	0.061	0.190
S	1.01	0.94	1.06	0.96
R1/wR2	0.050/0.112	0.066/0.201	0.079/0.230	0.083/0.238
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0.56/-0.60	0.73/-0.48	3.62/-1.14	0.83/-0.68

2.6 Conclusions

In summary, a series of Mn complexes prepared via one pot simple method and final product received without any recrystallization. Using the classical bridging ligand which lacks potential hydrogen donor or acceptor groups (except the very weakly basic imine nitrogen atom which is only a modest hydrogen acceptor and often does not participate in intermolecular hydrogenbonding) yields complex 1 in all three tested solvents. In 4, the change from acetonitrile to methanol leads to a structure where the solvent molecules not only engage in extensive hydrogen bonding, but they also coordinate to the manganese ions. Each ion is coordinated in an all-trans manner by N-bound thiocyanate anions. Crystallization from solutions containing Mn²⁺ and SCN⁻ ions as well as bis(4-pyridyl) substituted hydrazone derivatives L normally leads to the formation of 2D [Mn(SCN)₂L₂]_n MOFs. When a ligand L which cannot form hydrogen bonds with the solvent molecules is employed, the obtained product has an interpenetrated structure with the voids of each 2D network occupied by atoms of two neighboring networks. Adding an amide functional group, acting both as a hydrogen donor and acceptor, on the bridging ligands, thus allowing hydrogen binding of the solvent molecules and, expectedly, preventing interpenetration, was found to have three possible effects: (1) formation of hydrogen bonded interpenetrated structures; (2) hydrogen bonding of solvent into the voids leading to noninterpenetrated 2D networks (as expected); and (3) replacement of one or more of the bridging ligands by solvent molecules.

References

1. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469.
2. R. E. Morris and X. Bu, *Nat. Chem.*, 2010, 2, 353.
3. B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas and M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 748.
4. H. Wu, J. Yang, Z. M. Su, S. R. Batten and J. F. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11406.
5. H. Wu, H. Y. Liu, Y. Y. Liu, J. Yang, B. Liu and J. F. Ma, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1818.
6. B. Liu, Z. T. Yu, J. Yang, W. Hua, Y. Y. Liu and J. F. Ma, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8967.
7. B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1629.
8. T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Roger and M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 972.
9. J. P. Zhang and X. M. Chen, *Chem. Commun.*, 2006, 1689.
10. X. C. Huang, J. P. Zhang and X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13218.
11. A. M. Chippindale, S. M. Cheyne and S. J. Hibble, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 7942.
12. S. Z. Zhan, D. Li, X. P. Zhou and X. H. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9163.
13. I. S. Lee, D. M. Shin and Y. K. Chung, *Chem.-Eur. J.*, 2004, 10, 3158.

TƏRKİBİ METAL-ÜZVİ KARKASDA OLAN EVALİ POLİDENTAT PİRİDİNDƏ FORMA-YADDAŞ TƏSİRİ

Qüdrət Mahmudi¹

¹ Kimya kafedrası, Elm bölməsi, Mərakeş Universiteti, P.O. Box 55181-83111, Maraqeş, Iran

¹ghodratmahmoudi@gmail.com

Abstrakt. Son bir neçə onillikdə, qalıq yanacaq enerjisi istehsalı kimi insan fəaliyyəti nəticəsində atmosferdə getdikcə daha çox CO₂ əmələ gəlir və istixana effekti getdikcə daha aydın görünür. Bu, insan və qlobal təhlükəsizliyə böyük təhlükə yaradır. Hazırda atmosferdə CO₂ konsentrasiyası 400 ppm-i keçib ki, bu da sənayeləşmədən əvvəlkindən təxminən 40% yüksəkdir və səthin temperaturu təxminən 0,8 °C artmışdır [1]. İşdə biz əvvəl MOF-ların təmsilçi sinfinin üzvü kimi dəyişdirilə bilən məsaməli yeni sistemlərə əsaslanan düşünülmüş dizayn strategiyasını təsvir edirik. Zn(II)-nin polidentat piridinlə metal ionları ilə birləşməsi nəticəsində müxtəlif reaksiya şəraitində liqandlar və karboksilik tərkibli birləşmələr var ki, bu da ədəbiyyatda bildirilmiş strukturlardan ibarət başlangıç materiallarının, həllədici sistemlərin və temperaturun mol nisbətindən asılı olacaq. Qazsız yenidən açılmış məsamə fazasının çökmüş fazaya çevrilə bilməsindən asılı olaraq, cavab verən və reaksiya verməyənləri tapmaq üçün ədəbiyyat hesabatları ilə birləşdiriləcək in situ eksperimental (SC-XRD və PXRD) əsasında. Bildiyimiz qədər, bir neçə əvvəl çərçivənin qaz molekulları olmadıqda belə daimi məsaməlik nümayiş etdirdiyi məlumdur.

Açar sözlər: koordinasiya polimeri, kristal mühəndisliyi, hidrogen rabitəsi, öz-özünə uğılma və solvent effektləri

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В ГИБКОМ ПОЛИДЕНТАТНОМ ПИРИДИНЕ, СОДЕРЖАЩЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС

Гудрат Махмуди¹

¹ Кафедра химии, факультет естественных наук, Университет Марокко, П.О. А/я 55181-83111, Мараге, Иран
¹ghodratmahmoudi@gmail.com

За последние несколько десятилетий из-за деятельности человека, такой как производство электроэнергии на ископаемом топливе, в атмосфере появлялось все больше и больше CO₂, а парниковый эффект становился все более и более очевидным. Это представляет собой огромную угрозу человеческой и глобальной безопасности. В настоящее время концентрация CO₂ в атмосфере превысила 400 ppm, что примерно на 40% выше, чем до индустриализации, а температура поверхности увеличилась примерно на 0,8 °C [1]. В работе мы иллюстрируем продуманную стратегию проектирования, основанную на переключаемых пористых новых системах как представителя представительного класса гибких MOF. За счет сочетания Zn(II) как ионов металла с полидентатными пиридинсодержащими лигандами и карбоксильными соединениями при различных условиях реакции, которые будут зависеть от мольного соотношения исходных материалов, систем растворителей и температуры соединения со структурами, указанными в литературе. На основе экспериментальных исследований на месте (SC-XRD и PXRD), которые будут объединены с литературными отчетами, чтобы определить реагирующие и

не реагирующие, в зависимости от способности к трансформации безгазовой фазы вновь открытых пор в сжатую фазу. Насколько нам известно, известно, что некоторые гибкие каркасы демонстрируют постоянную пористость даже в отсутствие молекул газа.

STRUCTURING FEATURES OF NON-NEWTONIAN OILS

Sakit Rauf Rasulov

Azerbaijan State Oil and Industry University, doc.tech.scien., professor., Head of the department “Industrial Safety and Labor Protection”

rasulovsakit@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1548-3143

ABSTRACT

The rheology problems of non-Newtonian oil, accompanied by the physical phenomena of formation and destruction of coagulation structures and aggregates, significantly affecting the flow are considered and analyzed. Also are considered issues of hydrodynamic interaction of particles leading to the formation of disordered structures, which significantly change the rheological properties of non-Newtonian oil. It has been noted that the formation of coagulation structures depends on energy dissipation, viscosity, stress or shear rate, and the size of the particles forming the structure. With increasing asphalt-resin content in the oil, the probability of particle collision increases, increasing the rate of formation of various disordered structures up to a framework that nullifies the rate of oil flow. Non-Newtonian oils are characterized by a fairly high content of asphalt-resinous substances and paraffinic compounds that are prone to coagulation structures and aggregates. This factor significantly affects the rheological properties of the oil, primarily its effective viscosity and diffusion, making its transport and storage difficult. **Keywords:** rheology, non-Newtonian oil, coagulation structures, models, asphalt-resinous substances, kinetics, technology.

Introduction

The world has huge reserves of heavy oils that show non-Newtonian properties, and their use is limited by a lack of efficient extraction, transport, and refining technologies.

Non-Newtonian oils are characterized by a fairly high content of asphalt-resinous substances and paraffinic compounds that are prone to coagulation structures and aggregates. This factor significantly affects the rheological properties of the oil, primarily its effective viscosity and diffusion, making its transport and storage difficult. At the same time, there are many methods of improving the rheological properties of oils required in the production, transportation, and refining of the latter. They are associated with improving temperature conditions, as well as creating efficient technologies using various chemical reagents that reduce the surface tension and viscosity of rheological fluids and many other factors that enable intensification of the extraction, transport, and refining processes. The flow of highly viscous fluids and dispersed systems with a high content of dispersed particles is characterized by certain complexities, mainly related to the non-linearity of the disordered structure and the properties of the carrier phase. Accordingly, the rheology of such systems, at present, can be classified as:

- the rheology of highly viscous systems (oils, greases, gels, oils, heavy refinery

- fractions, etc.) which do not obey Newtonian fluid flow laws [1-4] $\tau = -\eta \partial U / \partial x$
- the rheology of dispersed systems (oil suspensions and emulsions) is characterized by the formation and collapse of coagulation structures due to the hydrodynamic interaction of different particles, whereby the rheological flow properties depend on particle content and properties as well as on shear stress and elasticity limit [5-7]
 - a special class of problems related to the rheology of non-Newtonian oils or oil

Dispersion systems containing, in addition to solid-phase particles, liquid water droplets and gas bubbles, asphaltenes, resins, and, at low temperatures, paraffin particles dissolved in oil [8-10]. The presence of this spectrum of particles of various varieties and nature leads to the formation of highly complex coagulation structures, subsequently transforming into aggregates, clusters of aggregates, up to the formation of a viscoelastic framework [6, 11-13].

Formation of disordered coagulation structures and aggregates in oils

The flow of oil disperse systems is accompanied by various physical phenomena of hydrodynamic interaction, and collision, resulting in the formation of coagulation structures and aggregates, in which energy dissipation plays an important role. Hydrodynamic interaction of particles among themselves is observed at their high concentrations when the distance between the particles allows them to collide:

$l \approx 80a^3 \sqrt{\frac{\rho_d}{C_m}}$ The probability of a particle collision is determined by many factors: the number of particles themselves per unit volume, their shape and properties, the properties of the medium, the flow velocity, and temperature, on which important parameters such as diffusion coefficient and viscosity depend. In viscous fluid flow, the dissipative function is determined as

$$\varphi_D = 2\eta_C \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right) + 2\eta_C \left(\frac{\partial V_y}{\partial y} \right)^2 + \eta_C \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right)^2 \quad (1)$$

The energy dissipated in the volume of the liquid is expressed by the formula

$$-\frac{dE}{dt} = \int \frac{\eta_C}{2} \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} \right)^2 dv \quad (2)$$

Energy dissipation per unit mass of flow is defined as follows

$$\varepsilon_R = -\frac{dE}{dt dm} = \frac{\eta_C}{2} \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_r} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} \right)^2 \quad (3)$$

where

$$dm = \rho_C dv$$

For non-Newtonian oils, expression (Eq. (3)) will be written as

$$\varepsilon_R = -\frac{dE}{dt dm} = k_0 \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_r} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} \right)^{n+1} \quad (4)$$

$n \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^{n-1}$
 where $k_0 = \frac{C}{2} \left| \frac{\partial V}{\partial y} \right|$ - consistency coefficient. In the one-dimensional case for
 viscoplastic oil flow, by applying expression (Eq. (4)), we have

$$\varepsilon_R = k_0 \dot{\gamma}^{n+1} \quad (5)$$

Coagulation structures are formed by *intermolecular* bonds between the particles, moreover, if liquid interlayers remain between the particles, then the thickness of these interlayers significantly affects the strength of the coagulation structure. Aggregate-unstable oil systems are characterized by the inconstancy of the medium due to continuous structuring and changes in the physical properties of the particles, i.e., changes in volume and size of asphaltene particles caused by their interaction, collision, coagulation, and crushing at a certain concentration in an enclosed volume [14].

Connection between the Structure and Viscosity of Oil Dispersal Systems

The connection between the structure and viscosity of oil dispersal systems as well as the features of their non-Newtonian flow is explained by a change in structure resulting from the emergence and collapse of aggregates from asphaltene particles in the presence of resins. Oil-structured systems containing high molecular paraffin crystals, resins, and asphaltene particles at very low laminar flow velocities or in the absence of flow form a chain or in the extreme case a continuous grid (frame) between itself and the structure of the porous medium. shows the formation of a framework of asphaltene particles contained in oil [5, 9].

In [15] it is noted that real oil disperse systems are classified by activation energies into two structural groups differing by the nature of intermolecular interaction of particles in an oil disperse medium. These groups are distinguished from each other by their asphaltene and resin content and, they can be classified into immobile with low asphaltene content, and, interacting with high asphaltene content. **Figure 2** illustrates the characteristic changes in activation energies for the two groups.

A large amount of asphalt-resin substances in the oil reduces the activation energy and creates more favorable conditions for the formation of coagulation structures. The change in mass of non-deformable nano aggregates is defined as

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= (m_\infty - m)\omega \\ t = 0, m &= m_0 \end{aligned} \quad (6)$$

where ω is the frequency of particle collision.

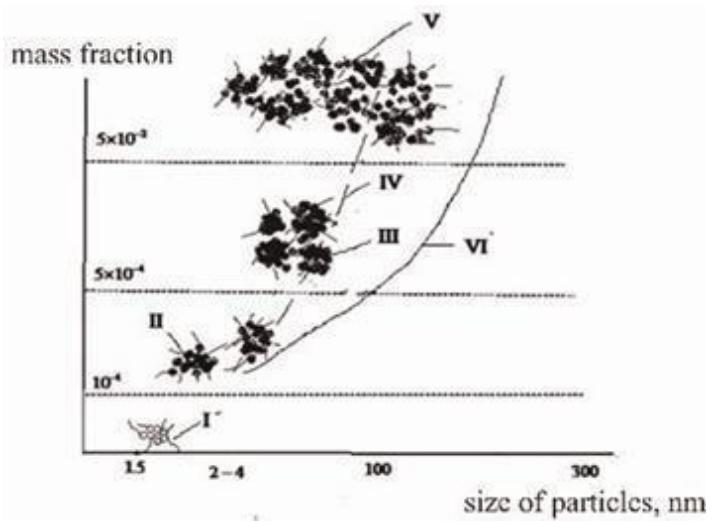


Figure 1.

Asphaltene particle aggregation in oils: I- single molecules and particles; II- nanoaggregates; III- clusters of nanoaggregates; IV- unstable suspension; V- viscoelastic framework; VI- stable emulsion with toluene.

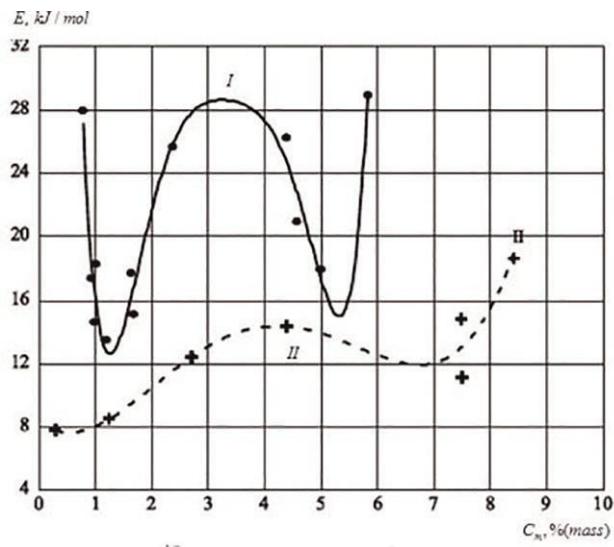


Figure 2.

Dependence of activation energy on asphaltene content for the stationary group (I) and the interacting group (II).

The solution to this equation will be represented as

If assume $m = m_\infty - (m_0 - m_\infty) \exp(-\omega t)$ (7) that $m_\infty > m_0$, we will get

$$m = m_\infty [1 - \exp(-\omega t)] \quad (8)$$

where m_∞ - is the limiting steady mass of the aggregate, m_0 - is the initial mass of the aggregate.

Assuming the spherical shape of nano aggregates and imagine that, the size of the $m = \frac{\pi}{6} a^3 \rho$ nano-aggregates, will be defined in the following form, considering (Eq. (7)),

$$a_g = a_{g\infty} \left[1 - \exp \left(-C_0 \phi_0 \left(\frac{\varepsilon_R}{\nu_c} \right)^{1/2} t \right) \right]^{1/3} \quad (9)$$

For laminar flow, the formation of aggregates is expressed by an equation of the form.

$$\alpha_g = \alpha_{g\infty} [1 - \exp(-8\pi D N_0 \alpha_0 t)] \quad (10)$$

According to **Figure 3**, the size of the nano-aggregates fluctuates in range and the maximum size of the framework is limited by the presence of pore or tube walls. The frequency of collisions between asphaltenes increases as the rises of volume fraction of asphaltene particles. The relaxation time for turbulent flow is defined by the expression $\tau = (\frac{c}{\varepsilon_R})^{1/2}$ and for laminar flow $\tau = \frac{3\nu}{(8kT N_0)}$, which leads to a rapid reaching of the final aggregate size. With increasing oil viscosity, for both laminar and turbulent flows, the collision frequency of asphaltene particles decreases, which inhibits the rate of nanoaggregate formation.

Maxwell's rheological equation for a viscoelastic fluid in substantive derivatives is written as [3]

$$\lambda \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_t} + U \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \right) + \tau = \eta_c \dot{\gamma} \quad (11)$$

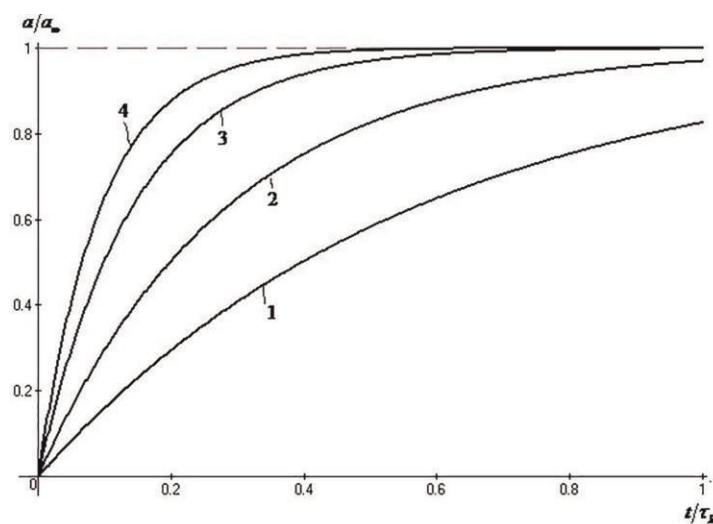


Figure 3.
Variation of nano-aggregate size over time depending on the content of asphaltene particles in

the oil: 1 — $\varphi = 0.05$; 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.3...

A special form of equation (Eq. (11)), is given in the following form

$$\lambda \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + U \frac{\partial \tau}{\partial y} \right) + \tau = 0 \quad (12)$$

The solution of Eq. (12) can be represented as

$$\tau = C_1 f(y - Ut) \exp(-\tau/\lambda) \quad (13)$$

Substituting this solution into (Eq. (13)) we obtain the identity. Here $\lambda = \eta_c / G$ - is the relaxation time by Maxwell, U - is the rate of displacement of the deformation front, $f(y - Ut)$ - is the function defining the deformation displacement front

in the framework, y - is the coordinate, G - is the modulus of shear elasticity, $\gamma = d\gamma / dt$ - is the rate of shift, τ_0 - is the ultimate shift stress or the yield stress.

Moreover, if $\tau \leq \tau_0$, then $\gamma = 0$. The complete solution of equation (Eq. (13)) will be

$$\tau = C_1 f(y - Ut) \exp(-\tau/\lambda) \tau_0 \quad (14)$$

Otherwise, the equation can be represented in logarithmic form

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - t/\lambda + \ln (C_1 f(y - Ut)), \tau_0 = \eta_c \dot{\gamma} \quad (15)$$

The value t/λ in equation (Eq. (15)) characterizes the deformation of the viscoelastic framework in time and depends on the velocity or pressure gradient. In approximation, this dependence can be presented as the Weissenberg number.

$$t/\lambda = t\dot{\gamma}/We f \left[\left(\frac{\text{grad}P}{\text{grad}P_0} \right)^n \right], (\text{where } We = \lambda \dot{\gamma})$$

As can be seen from above mentioned, the reduction in asphalt-resin content while dissolving them in aromatic hydrocarbons inhibits the formation of various disordered structures.

Results

The problems of the rheology of non-Newtonian oil, accompanied by physical phenomena of formation and destruction of coagulation structures and aggregates, significantly affecting the flow have been considered and analyzed. The issues of hydrodynamic interaction of particles lead to the formation of disordered structures that significantly change the rheological properties of

non-Newtonian oil.

References

1. Wilkinson W.L. Non-Newtonian Fluids. London-Oxford-New-York-Paris: Pergamon Press; 1960
2. Brockel U, Meier W, Wagner G. Product Design and Engineering. 0Formulation of Gels and Pastes. New Jersey (USA): Wiley-VCH, Verlag CvH Co. KGaA; 2013
3. Kelbaliyev G.I, Tagiyev L.B, Rasulov S.R, Rzayev A.G, Mustafayeva G.R. Rheology of structured oils. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2017; 90(5):729-735
4. Devlikamov I.I, Khabibullin Z.A, Kabirov M.M. Anomalous oil. Moscow: Nedra; 1975
5. Kelbaliyev G.I, Rasulov SR, Tagiyev L.B, Mustafayeva G.R. Mechanics and Rheology of Petroleum Dispersed Systems. Moscow: Mask Publishers; 2017. p. 462
6. Kelbaliyev G.I, Tagiyev L.B, Rasulov S.R. Transport Phenomena in Dispersed Media. Boca Raton-London-New York: Taylor and Francis Group, CRC Press; 2019. p. 434
7. Kelbaliyev G.I, Tagiyev D.B, Manafov M.R. Rheology of structured oil emulsion. In: Nano- and Micro Encapsulation - Techniques and Applications. London: IntechOpen; 2021. Pp. 201-236
8. Barnes H.A. A review of the Rheology of filled viscoelastic systems. Journal of Rheology Reviews. 2003; 36(3): pp. 21-36
9. Kelbaliyev G.I, Rasulov S.R, Ilyushin P.Y, Mustafayeva G.R. Crystallization of paraffin from the oil in a pipe and deposition of asphaltene41 paraffin substances on the pipe walls. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2018; 91(5):1227-1232
10. Rogachev M.K, Kondrashenko N.K. Rheology of Oil and Oil Products. Ufa State Petroleum Technical University; 2000
11. Macosko C.W. Rheology. In: Principles, Measurements, and Applications. Wiley-VSH; 1994
12. Goldstein R.V, Panin R.V, Osipenko N.M, Derevyagina L.S. Model of fracture structure formation with ordered near-surface zones. Physical Micromechanics. 2005;8(6):23-32
13. Pal R. Fundamental rheology of disperse systems based on single-particle mechanics. Fluids. 2016; 40 (1) 40
14. Kelbaliyev G.I, Rasulov S.R, Ilyushin P.Y, Mustafayeva G.R. Viscosity of structured disperse systems. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018;52(3):404-411
15. Kriz P, Andersen S.I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. Energy & Fuels. 2005; 19(3):948

Nomenclature:

τ - shear stress, τ_0 - yield strength, U - the average flow velocity, η - dynamic viscosity, α - particle diameter, ρ_c, ρ_d - are density of the medium and particles, C - concentration, η_c, η_d - dynamic viscosity of the medium, D_T - coefficient of turbulent diffusion of a liquid, m - ma ass of substance, ε_R - specific energy dissipation per unit mass, R - radius of the particle, t - time, T - temperature, λ - the scale of turbulent pulsations, v_c, v_d - kinematic viscosity of the medium and particles, τ_p - relaxation time, ω - frequency of turbulent coalescence. v_1 – is the pulsating velocity of the turbulent flow, v_k –is the rate of gravitational sedimentation of particles,

C_m –concentration, E- flow's energy, x and y – coordinates, n- is an indicator of the degree of non-Newtonian fluids, U – is agitator velocity, $\dot{\gamma}$ - ratio of dynamic viscosity of particles to the viscosity of the medium, $r_{current}$ – and maximum size of aggregate, C_0 –initial concentration, φ_0 – is the volume fraction of particles in, N_0 –initial number of droplets per unit volume, a_0 – initial size of the particles, τ_R –is relaxation time, k- permeability coefficient, C_1 –is drag coefficient of particle, P- pressure, ρ_c, ρ_d –are density of the medium and particles.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НЕНЬЮТОНОВСКИХ НЕФТЕЙ

Сакит Рауф Расулов

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Промышленная безопасность и охрана труда»

¹rasulovsakit@gmail.com., <https://orcid.org/0000-0002-1548-3143>

АБСТРАКТ

Рассмотрены и проанализированы проблемы реологии неньютоновской нефти, сопровождающиеся физическими явлениями образования и разрушения коагуляционных структур и агрегатов, существенно влияющими на течение. Также рассмотрены вопросы гидродинамического взаимодействия частиц, приводящие к образованию неупорядоченных структур, существенно изменяющих реологические свойства неньютоновской нефти. Отмечено, что образование коагуляционных структур зависит от диссипации энергии, вязкости, напряжения или скорости сдвига, а также размера частиц, образующих структуру. С увеличением содержания асфальтосмол в нефти увеличивается вероятность столкновения частиц, увеличивая скорость образования различных неупорядоченных структур вплоть до каркаса, сводящего на нет скорость течения нефти. Неньютоновские нефти характеризуются достаточно высоким содержанием асфальтосмолистых веществ и парафиновых соединений, склонных к коагуляции структур и агрегатов. Этот фактор существенно влияет на реологические свойства нефти, в первую очередь на ее эффективную вязкость и диффузию, затрудняя ее транспортировку и хранение.

Ключевые слова: реология, неньютоновская нефть, коагуляционные структуры, модели, асфальтосмолистые вещества, кинетика, технология

QEYRİ NYUTON NEFTİNİN QURULUŞUNUN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Sakit Rauf Rəsulov

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, texnika elmləri doktoru, professor, “Sənaye təhlükəsizliyi və əməyin mühafizəsi” kafedrasının müdürü

¹rasulovsakit@gmail.com., <https://orcid.org/0000-0002-1548-3143>

ХÜLASƏ

Axına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edən koagulyasiya quruluşlarının və aqreqatların əmələ gəlməsi və parçalanma kimi fiziki hadisələri ilə müşayiət olunan qeyri-nyuton neftlərin reologiyasının problemləri nəzərdən keçirilir və təhlil edilir. Qeyri-nyuton neftinin reoloji xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişən nizamsız quruluşların əmələ gəlməsinə səbəb olan hissəciklərin hidrodinamik

qarşılıqlı təsiri məsələlərinə də baxılır. Qeyd edilir ki, koaqulyasiya quruluşlarının formallaşması enerjinin yayılmasından, özlülükdən, gərginlikdən və ya sürüşmə sürətindən, həmcinin quruluşu əmələ gətirən hissəciklərin ölçüsündən asılıdır. Neftdə asfalten qatranlarının miqdarının artması ilə hissəciklərin toqquşma ehtimalı artır, müxtəlif nizamsız quruluşların əmələ gəlmə sürətini karkasa qədər artırır ki, bu da neft axınının sürətini sıfıra endirir. Qeyri-Nyuton neftinin konstruksiyaların və aqreqatların koaqulyasiya meylli olan asfalt-qatranlı maddələrin və parafin birləşmələrinin kifayət qədər yüksək tərkibi ilə xarakterizə olunur. Bu amil neftin reoloji xassələrinə, ilk növbədə onun effektiv özlülüyünə və diffuziyasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir, onun daşınmasını və saxlanması çətinləşdirir.

Açar sözlər: reologiya, qeyri-nyuton nefti, koaqulyasiya quruluşlar, modellər, asfalt-qatran maddələri, kinetika, texnologiya

THE LOCALIZATION OF OIL LEAKS IN THE SEA USING SATELLITE AND DRONE IMAGES WITH ARTIFICIAL INTELLIGENCE MODELS

V.M. Abbasov¹, R.E. Azizov², Z.Z. Aghamaliyev³, E.A. Aydinsoy⁴, N.Y. Alimadatli⁵

^{1,3,4,5} Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

² Sumgayit State University, Sumgayit, Azerbaijan

³ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ nkpi@nkpi.az, <http://orcid.org/0009-0003-9270-6624>

² info@sdu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-8662-1550>

³ zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

⁴ emil.aydinsoy@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0002-7516-9364>

ABSTRACT

Computer Vision, Deep Learning, and Machine Learning Algorithms make it possible to detect various dynamic issues in nature. Tankers, oil fields, oil pipelines, and hydrocarbon leaks and spills create serious problems for the sea ecosystems. [1] Utilizing this type of model can help detect oil leaks promptly, guide scientists' predictions, compile cleaning plans, make urgent decisions on time, and stop or reduce the negative impacts of those incidents. Numerous recent scientific studies have been taken on this issue [2-7]. Illegal Pollution requires continuous monitoring and remote tracking technique employing satellites is an intriguing solution for the detection of oil leaks [8]. In this article, the solution to this problem is provided with the help of a recently updated model [9]. Specifically, emphasize the automatic approach of differentiation of oil marks and other similar marks.

Keywords: Oil, Oil Leak, Artificial Intelligence, Image Localization Models, PyTorch, YOLOv8.

Introduction

One of the most serious ecological issues that can quickly cause damage to a large area is oil spills. A multitude of factors, such as pipeline rust and disregard for process safety rules, can lead to oil leaks. One thing is for sure: preventing the environmental catastrophe may depend greatly on early problem diagnosis [10]. Deep learning models can assist us in detecting oil spills from faraway locations, which makes early detection tools crucial. About the image samples (Fig. 1.):

The image samples are sourced from the Roboflow online platform, an online open-source model dataset, which has the general use license, titled "OilSpill Dataset". The dataset consists of 2500 images and was created in 2023. The images, captured by drones and satellites, have dimensions of 640x640 pixels. The images are collected in a natural setting; therefore, this makes the model we have developed more suitable to adapt during practical application [11, 12].

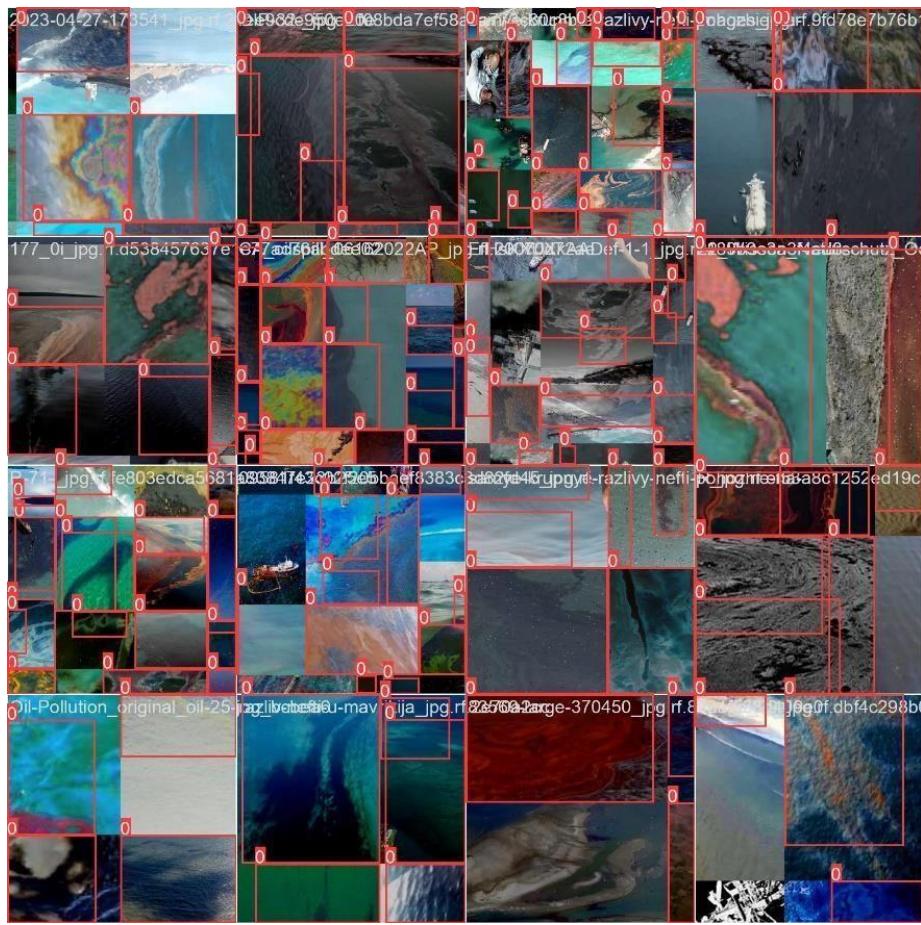


Fig. 1. Collected images used for model training.

Considering the possibility of the drone and satellite images taken from different angles, initially basic transformation methods are applied to the image set. These methods encompass horizontal and vertical conversion of the images and adjustments to light levels within the range of -25% to 0%, among others. During the training of the Machine Learning Models, it is recommended to split the dataset into three parts. Approximately 2400 images are used to train the model. Around 60 images from the test set will be used for testing the trained model and implementing necessary adjustments during the training of the model. Along with this, the validation set consists of 40 images that the model has not encountered before. The purpose of using the validation set is to ensure the accuracy of the trained model in real-case applications.

In Fig. 1, examples of images for model training are demonstrated. As depicted, Oil Leaks are not always in the same colours and shapes. This variability is observed across all images.

About the Model

The YOLO model is commonly used for real-time object localization in robotics, self-driving cars and video monitoring programs. There are numerous modifications and new architectures in the YOLO library, among them YOLOv8 is the most recent. Similar to other YOLO models, this model also includes Nano, Small, Medium, Large, and Huge Neural Networks [13].

Evaluation Metrics

F1 score is one of the commonly used metrics to check the model accuracy in Binary Classification problems. It provides insights into both the accuracy and reliability of the model.

$$F1 = \frac{2 * precision * recall}{precision + recall} \quad (1)$$

Precision is the ratio of true positives (or true negatives) to total number of positive (or negative) predictions, while recall indicates the ratio of true predictions to the total number of samples in that class. Therefore, both precision and recall should be high to achieve a high F1 score [14]. We will investigate the impact of changes in precision and recall along with the F1 score.

Additionally, three loss functions should be explored for YOLO models.

Bounding Box Loss, also known as Localization Loss, measures the error between the predicted bounding box and the ground truth. The specified loss function employs relevant functions as regression models use.

The Confidence Loss measures the ability of the model to detect the presence or absence of an object. It penalties when the object is not detected, or it is detected multiple times, resulting in a high loss function value. This loss is determined by the overlapping area between the bounding box and the actual box.

The Class Loss function measures the error of probabilities assigned to each bounding box. The YOLO model assigns probabilities for each bounding box, and this loss function calculates the discrepancy between the predicted probabilities and actual ones, resembling the loss functions used in Classification Models [15].

Experimental

YOLO version 8 is utilized during the training of the model. Each of the Nano, Medium, Large and Huge Neural Networks used during training was retrained with 20-25 iterations.

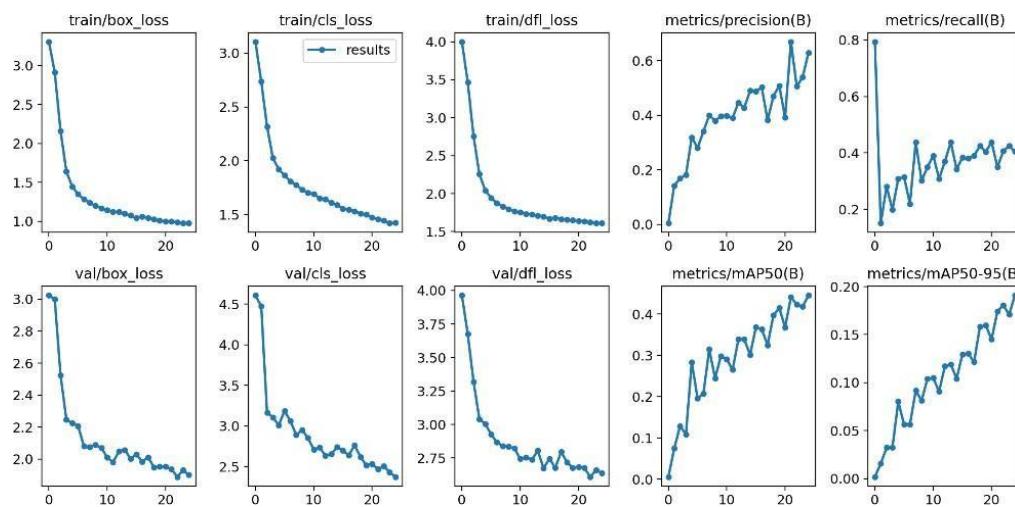


Fig. 2. Results of Small YOLOv8 Model Training.

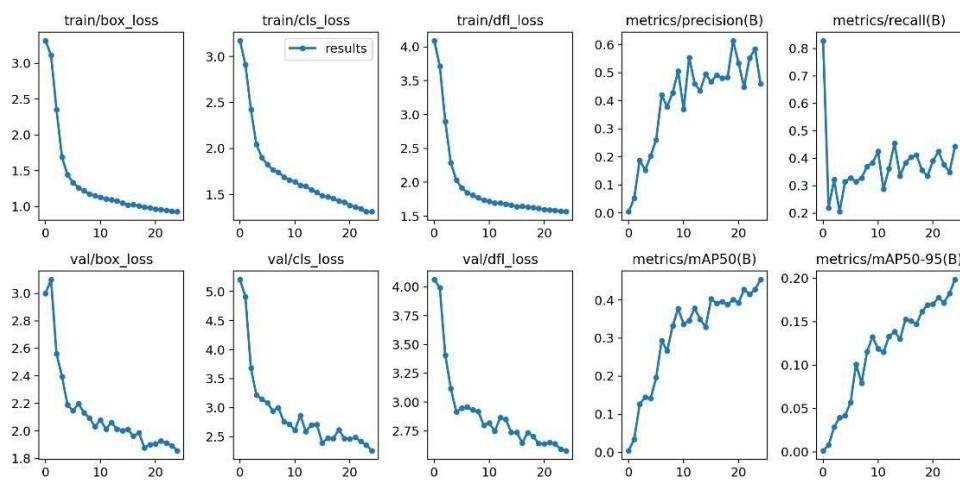


Fig. 3. Results of Medium YOLOv8 Model Training.

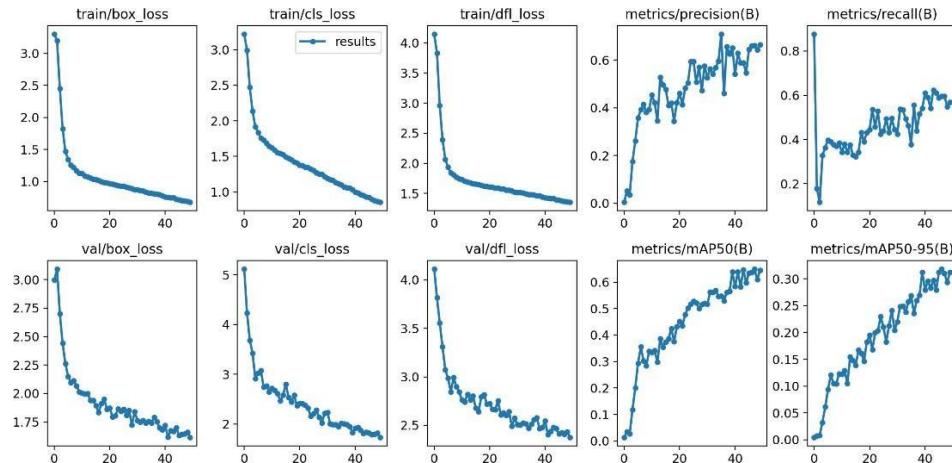


Fig. 4. Results of Large YOLOv8 Model Training.

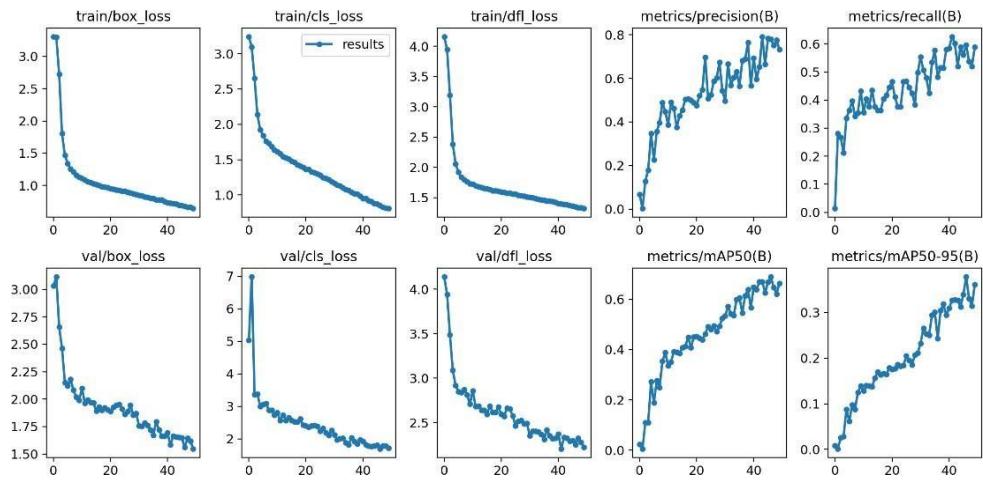


Fig. 5. Results of Huge YOLOv8 Model Training.

Based on the results of model training, the Large and Huge YOLOv8 models have superior performance in solving complex problems. For Nano, Small and Medium models, it is observed that precision increases while recall decreases. Furthermore, the mAP50 metric also shows a high value for the Large model. This refers to the potential for improvement of this model. With 50 iterations of training, there is a significant decrease in loss function values for both training and testing. This means it is possible to boost the efficiency of the model by increasing the number of iterations.

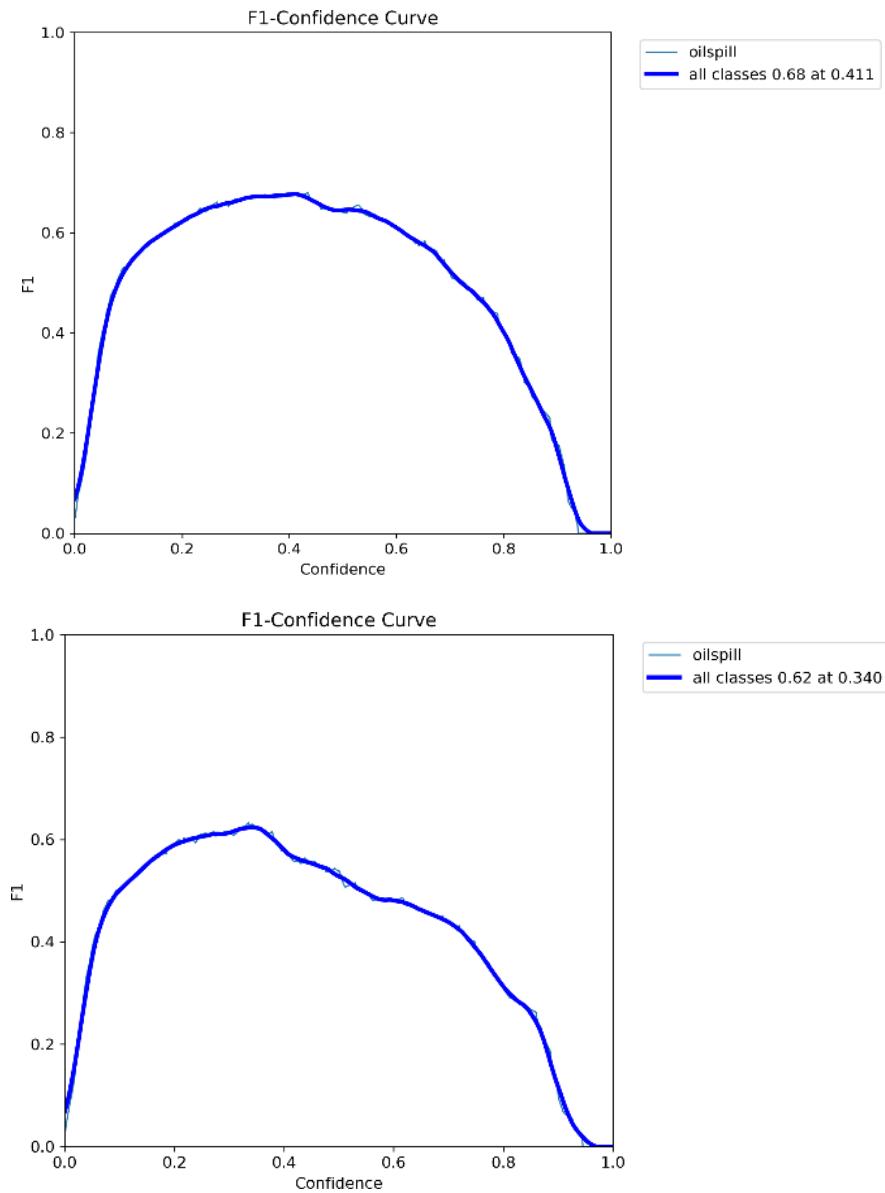


Fig. 6. F1 Confidence Curves for Large and Huge YOLOv8 models respectively.

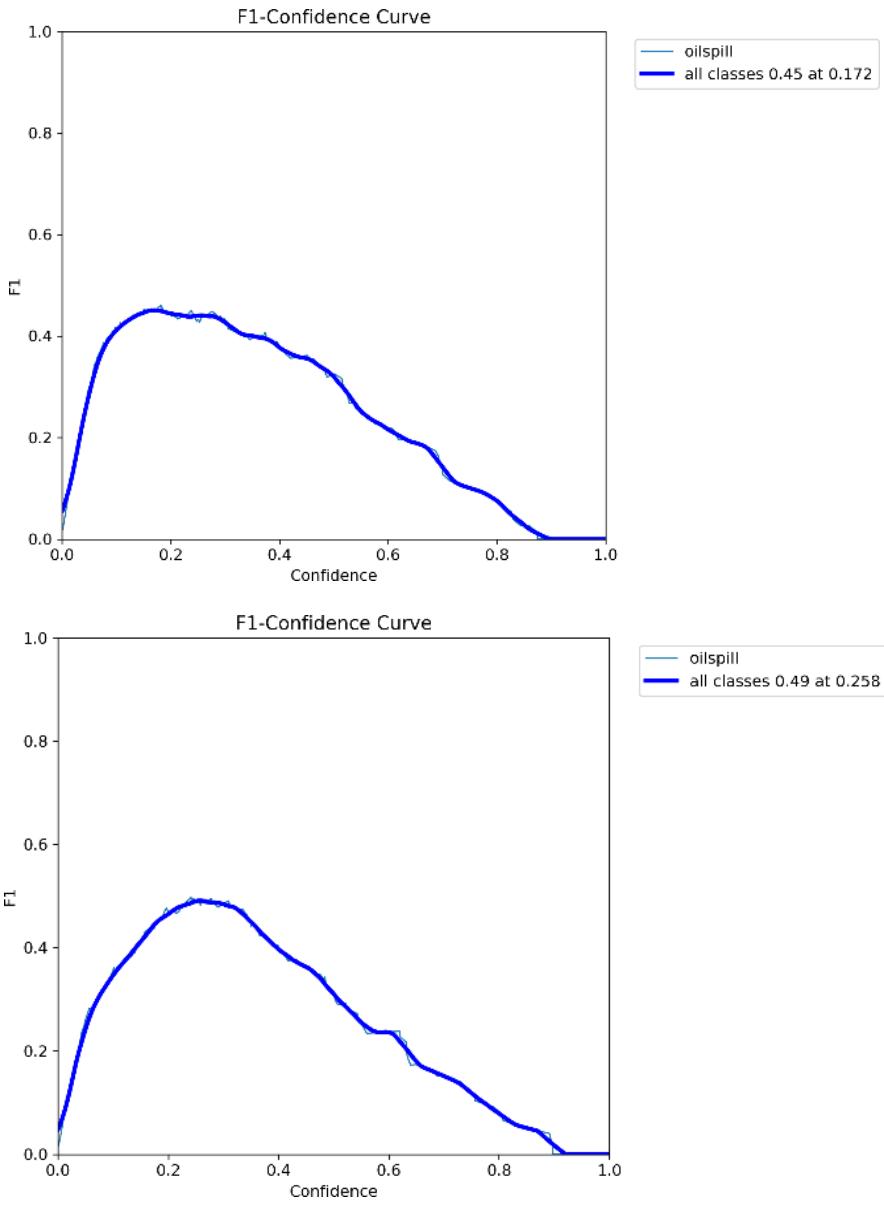


Fig. 7. F1 Confidence Curves for Medium and Small YOLOv8 models respectively.

According to the F1-Confidence Curve, the highest performance belongs to the YOLOv8 model with the Huge neural network, while the results of the Large model are slightly lower. In contrast, the performance of small and medium models is dramatically lower."

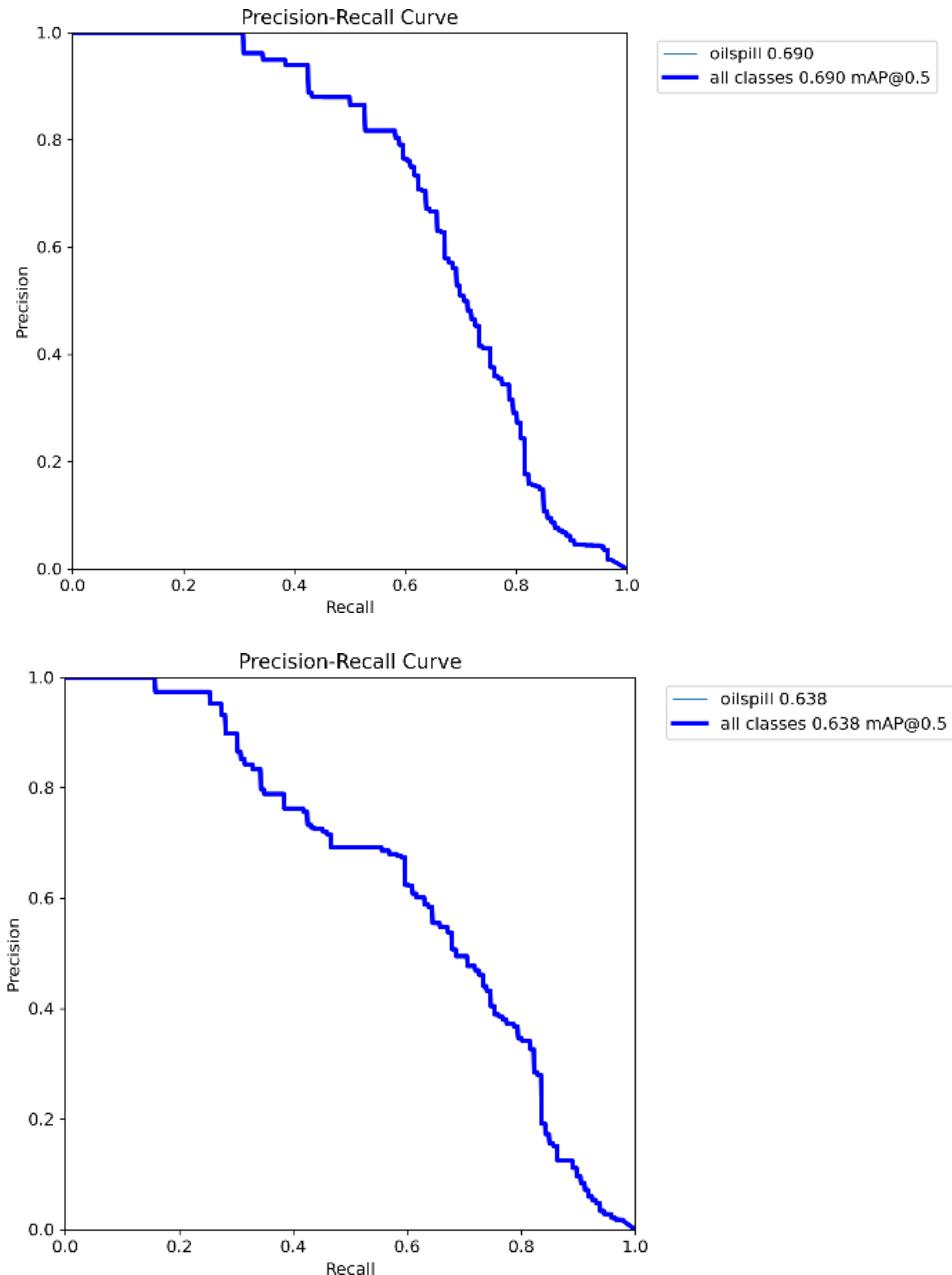


Fig. 8. Precision-Recall curve of Large and Huge YOLOv8 models respectively.

More area under the curve is considered a good result when analyzing Precision-Recall curves. The Huge type of model has better performance for this evaluation as well. The Precision-Recall curve provides the data about how much Precision should be compromised to increase Recall or vice versa. A higher evaluation signifies that we can have a model with high precision without losing recall value.

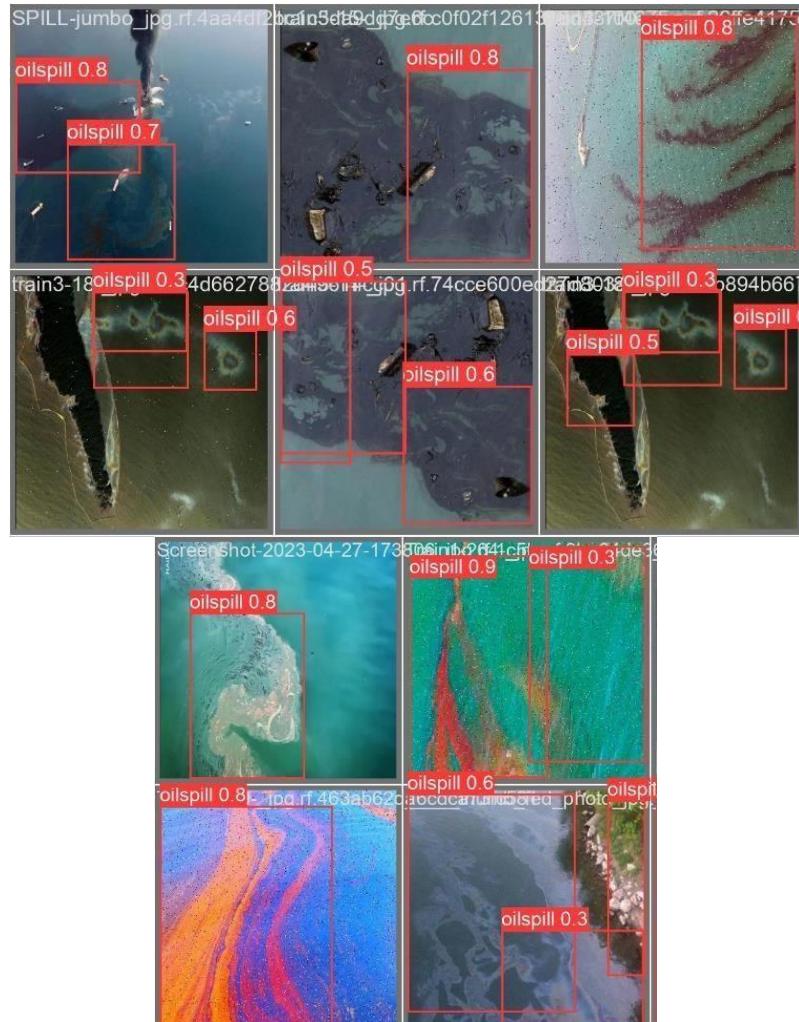


Fig. 9. Results of Testing of Huge Type of Model.

As shown in Fig. 9, the YOLOv8 model, which has a huge deep learning network, achieved high results with just 50 iterations.

Results

1. The YOLOv8_x model has been trained to detect oil leaks in photos captured by drones and satellites.
2. The latest models for this problem are checked and compared to each other.

References

1. Xudong Huang, Biao Zhan, William Perrie, Yingcheng Lu, Chen Wang. A novel deep learning method for marine oil spill detection from satellite synthetic aperture radar imagery. Marine Pollution Bulletin. June 2022, Volume 179, 113666. DOI:10.1016/j.marpolbul.2022.113666
2. Rami Al-Ruzouq, Mohamed Barakat A. Gibril, Am Shanableh, Abubakir Kais, Osman Hamed, Saeed Al-Mansoori, Mohammad Ali Khalil. Sensors, Features, and Machine

Learning for Oil Spill Detection and Monitoring: A Review. *Remote Sensing*. 2020, 12(20), 3338. DOI:10.3390/rs12203338

3. Nastaran Aghaei, Gholamreza Akbarizadeh, Abdolnabi Kosarian. GreyWolfLSM: an accurate oil spill detection method based on level set method from synthetic aperture radar imagery. *European Journal of Remote Sensing*. 2022, Volume 55, Issue 1, p. 181-198. DOI:10.1080/22797254.2022.2037468
4. Arnt-Børre Salberg; Øystein Rudjord; Anne H. Schistad Solberg. Oil Spill Detection in Hybrid-Polarimetric SAR Images. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2014, Volume 52, Issue 10, p. 6521-6533. DOI: 10.1109/TGRS.2013.2297193
5. Fabio Del Frate, Andrea Petrocchi, Juerg Lichtenegger, Gianna Calabresi. Neural networks for oil spill detection using ERS-SAR data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2000, Volume 38, Issue 5, p. 2282-2287
6. Konstantinos N. Topouzelis. Oil Spill Detection by SAR Images: Dark Formation Detection, Feature Extraction and Classification Algorithms. *Sensors*. 2008, 8(10), p.6642-6659. DOI: 10.3390/s8106642
7. Fiscella B., Giancaspro A. Oil spill detection using marine SAR images. *International Journal of Remote Sensing*. 2000, Volume 21, Issue 18, p. 3561-3566. DOI:10.1080/014311600750037589
8. Suman Singha, Tim J. Bellerby, Olaf Trieschmann. Satellite Oil Spill Detection Using Artificial Neural Networks. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*. 2013, Volume 6, Issue 6, p. 2355-2363. DOI: 10.1109/JSTARS.2013.2251864
9. Jun-Hwa Kim, Namho Kim, Chee Sun Won. High-Speed Drone Detection Based On Yolo- V8. *ICASSP 2023 - 2023 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)*, 04-10 June, 2023. DOI: 10.1109/ICASSP49357.2023.10095516
10. Аббасов В.М., Алиева Л.И., Абдуллаев Е.Ш., Талыбов А.Г., Исмайлов Т.А., Мамедханова С.А., Рзаева Н.Ш., Агамалиев З.З., Исмайлов И.Т., Мурсалов Н.И., Эфендиева Л.М., Джабраилзаде Ш.З. Реагенты и продукты для нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностей. Баку, Издательство “Элм”, 2016, 441 с.
11. Patrick Ebel, Yajin Xu, Michael Schmitt. SEN12MS-CR-TS: A Remote-Sensing Data Set for Multimodal Multitemporal Cloud Removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2022, Volume 60, p. 25
12. Andrea Bisoffi, Claudio De Persis, Pietro Tesi. Controller Design for Robust Invariance From Noisy Data. *IEEE Transactions on Automatic Control*. 2023, Volume 68, Issue 1, p. 636-643
13. Juan R. Terven, Diana M. Cordova-Esparza. A Comprehensive Review of YOLO: From YOLOv1 to YOLOv8 and Beyond. Under review in ACM Computing Surveys. arXiv:2304.00501sun, 2 Apr 2023
14. André M. Carrington, Douglas G. Manuel, Paul W. Fieguth, Tim Ramsay, Venet Osmani, Bernhard Wernly. Deep ROC Analysis and AUC as Balanced Average Accuracy, for Improved Classifier Selection, Audit and Explanation. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. 2023, Volume 45, Issue: 1, p. 329 - 341
15. Tanvir Ahmad, Yinglong Ma, Muhammad Yahya, Belal Ahmad, Shah Nazir. Object Detection through Modified YOLO Neural Network. *Scientific Programming*. 2020, Article ID 8403262. <https://doi.org/10.1155/2020/8403262>

PEYK VƏ DRON ŞƏKİLLƏRİ VASİTƏSİ İLƏ DƏNİZƏ NEFT SIZMASININ SÜNİ İNTELLEKT MODELLƏRİ İLƏ LOKALLAŞDIRILMASI

V.M. Abbasov¹, R.E. Əzizov², Z.Z. Ağamaliyev³, E.A. Aydinsoy⁴, N.Y. Əlimədətli⁵

^{1,3,4,5} Akademik Y.H. Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin N.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

² Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt, Azərbaycan

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

XÜLASƏ

Şəkil öyrənilməsi, dərin öyrənmə maşın öyrənmə alqoritməri təbiətdə bir çox problemin dinamik bir şəkildə aşkar edilməsini mümkün edir. Tankerlər, neft buruqları və neft borusundan təbii karbohidrogen sızıntıları və dağılmaları dəniz ekosistemi üçün ciddi problem yaradır [1]. Praktikada bu tipli modellərin tətbiqi neft sızmalarının tez bir zamanda aşkarlanılmasında, alımlarə etdikləri təxminləri istiqamətləndirdirmədə, təmizləmə planlarını tərtib edilməsində, vaxtında və təcili qərarlar verilməsində və belə halların neqativ tərəflərinin dayandırılıb və azaldılması üçün istfadə edilə bilərlər. Son dövrlərdə məhz bu problem üzərində yüzlərlə məqalə dərc edilmişdir [2-7]. Qanunsuz çirkənmə davamlı monitorinq tələb edir və peyk vasitəsilə uzaqdan zondlama texnologiyası neft dağılmalarının operativ aşkarlanması üçün cəlbedici variantdır [8]. Bu məqalədə ən son modifikasiya edilmiş modellərin köməyi ilə bu problemin operativ həll edilməsi əməliyyatı icra edilmişdir [9]. Xüsusilə, biz nümunənin tanınmasında neft ləkələri və oxşar ləkələr arasında ayrı-seçkilik etmək üçün avtomatik yanaşmaların istifadəsinə diqqət yetiririk.

Açar sözlər: Neft, neft sızıntısı, süni intellekt, şəkil lokallaşdırma modelləri, PyTorch, YOLOv8.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ УТЕЧЕК НЕФТИ В МОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПУТНИКОВЫХ И ДРОННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ С МОДЕЛЯМИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

В.М. Аббасов¹, Р.Э. Азизов², З.З. Агамалиев³, Э.А. Айдинсой⁴, Н.Ю. Алимадатли⁵

^{1,3,4,5} Академик Ю.Х. Институт нефтехимических процессов имени Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

² Сумгайтский государственный университет, Сумгайт, Азербайджан

³ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

АБСТРАКТ

Алгоритмы компьютерного зрения, глубокого обучения и машинного обучения позволяют обнаруживать различные динамические проблемы в природе. Танкеры, нефтепроводы, утечки и разливы углеводородов создают серьезные проблемы для морских экосистем. [1] Использование этого типа модели может помочь оперативно обнаруживать утечки нефти, определять прогнозы ученых, составлять планы очистки, вовремя принимать срочные решения, а также останавливать или уменьшать

негативные последствия этих инцидентов. По этому вопросу в последнее время проведены многочисленные научные исследования [2-7]. Незаконное загрязнение требует постоянного мониторинга, а технология дистанционного отслеживания с использованием спутников является интригующим решением для обнаружения утечек нефти [8]. В данной статье решение этой проблемы представлено с помощью недавно обновленной модели [9]. В частности, подчеркните автоматический подход к различению марок масла и других подобных знаков.

Ключевые слова: нефть, утечка нефти, искусственный интеллект, модели локализации изображений, PyTorch, YOLOv8.

SOURCES OF HELMINTH INFESTATION OF AMONG LIVESTOCK IN THE NORTHEASTERN SLOPES OF THE LESSER CAUCASUS, SOUTHERN AND NORTHEASTERN SLOPES OF THE GREATER CAUCASUS

Hasanova Amaliya

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan
amalya.hasanova59@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2196-3215>.

ABSTRACT

In the modern world, providing people with ecologically clean food products, including meat and dairy products, is an urgent issue. In the studied northeastern slopes of the Lesser Caucasus and southern and northeastern slopes of the Greater Caucasus there are favorable physical and geographical conditions for the development of animal husbandry. In recent years, the increasing impact of human economic activity has had a negative impact on the degradation of large natural landscapes and biogeocomplexes. Because of this, the ecological structure of many populations is changing and there is a real threat of destruction of certain hierarchical groups of animals. Infestation of livestock with various helminthic pathogens causes quality of milk products, live weight of animals, reduction of wool quality, weakening of fertility, delayed growth and development, low nutritional value of meat, etc. causing productivity losses, including mortality among animals. Infection of livestock with helminthic pathogens is associated with environmental conditions and anthropogenic factors. In this regard, it is necessary to study the peculiarities of distribution of helminthic pathogens common among sheep in the region by landscape-ecological zones, infection rates, population dynamics of the main and intermediate hosts, parasite-host relations in mixed invasions, population structure of helminths in the external environment and in the host organism.

Keywords: biogeocomplexes, helminth pathogens, livestock, sources of infestation.

Introduction

In 2021-2023, trematode and cestode species, which are the main pathogens of helminthic diseases that harm animal productivity, were detected in the study areas. The occurrence of these pathogens in livestock is associated with climatic conditions of the region and the distribution of intermediate hosts. The intensity of trematodes and cestodes among sheep and goats in the studied territories is different. Infection of sheep with trematodes anoplocephalates is related to the conditions of sheep keeping, dry or rainy year [1].

In order to prevent infection of animals with pathogenic helminthoses in the region, the list of preventive measures should also include the cleaning of pastures from water bodies, taking into account the presence of shell mites on pastures. If infected ticks are present in pasture areas, animals should not be allowed to enter these areas for two years.

Results and discussion

The development of livestock farms in the region and the provision of livestock products to the population in the future requires priority attention to helminth control. Therefore, the mechanism of the process of infection of animals with helminths, factors influencing infection, peculiarities of behavior of animals infected with helminths, study of epizootiology and epidemiology of the disease are of special importance. For this purpose it is important to take the following measures [2].

The common helminth fauna of sheep and goats are the main causative agents of helminthic diseases leading to a decrease in the quality of meat and dairy products. (Table 1).

Table 1: Species of trematodes and cestodes found among livestock on the northeastern slopes of the Lesser Caucasus, southern and northeastern slopes of the Greater Caucasus.

Helminths	in sheep	in goats	are common
Trematodes			
<i>Fasciola hepatica</i> Loos, 1758	+	+	+
<i>F. gigantica</i> Cobbold, 1856	+		
<i>Dicrocoelium lanceatum</i> Stiles et Hassal, 1856	+	+	+
Cestodes			
<i>Moniesia expansa</i> Rudolphi, 1810	+	+	+
<i>M. benedeni</i> (Moniez, 1879)	+		
<i>Thysaniezia giardi</i> Moniez, 1879,	+	+	+
<i>Multiceps multiceps</i> Leske, 1789, larvae	+		
<i>Echinococcus granulosus</i> Batsch, 1786, larvae	+	+	+
A total of 8 species	8	5	5

1. Studying the species composition of helminths of livestock in different landscape zones of the studied region;
2. Determination of epizootologic features of the main helminths occurring in these animals in different seasons of the year and in animals of different ages;
3. Study of the period of infection with the main helminths of livestock; 4. Investigation of the influence of anthropogenic factors on the intensity of infection;
5. Determination of the role of environmental factors and intermediate hosts in the infection of livestock;
6. Study of resistance of larvae of helminth pathogens to external environmental factors and peculiarities of development of invasive larvae of geohelminths in the external environment;
7. Determination of clinical signs of intensity of infection of an animal with different helminthic pathogens simultaneously;

Infection of animals in livestock farms located in the northeastern slopes of the Lesser Caucasus and southern and northeastern slopes of the Greater Caucasus directly depends on biotic and abiotic factors that create conditions for infection [3].

References

35. Asadov S.M. Helminth fauna of ruminants of the USSR and its ecological and geographical analysis. Publ. house ASc Azer.SSR Baku, 1960, p. 140-153.
36. Hasanova A.M., Spread of moniesiosis pathogens in livestock in the Ganja-Gazak Region of

the Republic of Azerbaijan: Bio-ecological features, Amur Zoological Journal, vol. XIV, No. 3, 2022

37. Hasanova A.M., Helminth fauna of livestock (Kazakh-Tovuz and Ganja-Dashkesan economic regions, Azerbaijan), Bulletin of Science and Practice" in No. 10 (October), 2022

KİÇİK QAFQAZIN ŞİMAL-ŞƏRQ ƏTƏKLƏRİNDE, BÖYÜK QAFQAZIN CƏNUB VƏ ŞİMAL-ŞƏRQ ƏTƏKLƏRİNDE XIRDABUYNUZLU HEYVANLARIN HELMİNTÖZ TÖRƏDİCİLƏRİ İLƏ YOLUXMA MƏNBƏLƏRİ

Həsənova Amaliya Murad qızı

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

ORCID: **0000-0002-2196-3215**

Biologiya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

amalya.hasanova59@mail.ru.

XÜLASƏ

Müasir dünyada insanların ekoloji təmiz qida ilə, o cümlədən et və süd məhsulları ilə təmin olunması aktual məsələdir. Tədqiq olunan Kiçik Qafqazın şimal-şərq ətəklərində, Böyük Qafqazın cənub və şimal-şərq ətəklərində heyvandarlıq təsərrüfatlarının inkişafı üçün əlverişli fiziki-coğrafi şərait mövcuddur. Son illərdə insanın iqtisadi fəaliyyətinin artan təsiri, böyük miqyaslı təbii landsaftların deqradasiyasına və biogeokomplekslərə mənfi təsirini göstərir. Buna görə bir çox populyasiyanın ekoloji quruluşu dəyişir, heyvanların müəyyən iyerarxik qruplarının məhv edilməsi üçün real təhlükə yaranır. Xirdabuynuzlu heyvanların müxtəlif helmintoz törədiləri ilə yoluxması süd məhsuldarlığının, heyvanın diri çəkisinin azalması, yunun keyfiyyətinin aşağı düşməsi, nəsilvernənin zəifləməsi, böyümə və inkişafda geriləmə, qısırlıq, ətin aşağı qida keyfiyyəti və s. məhsuldarlıq itkilərinə, o cümlədən heyvanlar arasında ölüm hallarına səbəb olur. Xirdabuynuzlu heyvanların helmintoz törədiləri ilə yoluxması ekoloji vəziyyətlə və antropogen faktorlarla əlaqədardır. Buna görə bölgədə qoyunlar arasında yayılmış helmintoz törədilərinin landsaft və ekoloji zonalar üzrə yayılma xüsusiyyətləri, yoluxma nisbətləri, əsas və aralıq sahiblərinin say dinamikası, qarşıq invaziyalarda parazit-sahib münasibətləri, xarici mühitdə və sahib orqanizmində helmintlərin populyasiya strukturu öyrənilməlidir.

Açar sözlər: biogeokomplekslər, helmintoz törədiləri, xirdabuynuzlu heyvanlar, yoluxma mənbələri.

ИСТОЧНИКИ ГЕЛЬМИНТОВОЙ ЗАРАЖЕННОСТИ СРЕДИ ЖИВОТНОВОДСТВА НА СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫХ СКЛОНАХ МАЛОГО КАВКАЗА, ЮЖНЫХ И СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫХ СКЛОНАХ БОЛЬШОГО КАВКАЗА

Хасанова Амалия

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку, Азербайджан
amalya.hasanova59@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2196-3215>,

АБСТРАКТ

В современном мире обеспечение населения экологически чистыми продуктами питания, в том числе мясными и молочными продуктами, является актуальным вопросом. На изученных северо-восточных склонах Малого Кавказа, южных и северо-восточных склонах Большого Кавказа имеются благоприятные физико-географические условия для развития животноводства. В последние годы возрастающее воздействие хозяйственной деятельности человека негативно сказалось на деградации крупных природных ландшафтов и биогеокомплексов. Из-за этого меняется экологическая структура многих популяций и возникает реальная угроза уничтожения отдельных иерархических групп животных. Заражение скота различными возбудителями гельминтов вызывает ухудшение качества молочной продукции, живой массы животных, снижение качества шерсти, ослабление плодовитости, задержку роста и развития, низкую пищевую ценность мяса и т. д., вызывая потери продуктивности, в том числе падеж животных. Заражение скота возбудителями гельминтов связано с условиями окружающей среды и антропогенными факторами. В связи с этим необходимо изучить особенности распространения возбудителей гельминтозов, распространенных среди овец региона по ландшафтно-экологическим зонам, показатели зараженности, динамику численности основных и промежуточных хозяев, паразито-хозяйственные отношения при смешанных инвазиях, структуру популяций гельминтов во внешней среде и в организме хозяина.

Ключевые слова: биогеокомплексы, возбудители гельминтов, домашний скот, источники заражения.

SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF AGRICULTURE IN AZERBAIJAN AND UKRAINE IN THE AGE OF DIGITALIZATION

Turkan Sheydai¹, Nurana Abdullayeva², Oleh Yatsiuk³

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

³ Ivano-Frankivsk National Technical University Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ turkan.sheydai@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-2106-7883>

² nuranabdn@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6379-0853>

³ olegstya@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3943-7352>

ABSTRACT

The article shows the necessity of applying scientifically efficient technologies and expanding innovative activities to ensure the sustainable development of agriculture. As it is known, the term agriculture means the process of production of plant and animal products, improvement of their quality and effectiveness, protection of these products under suitable conditions, development and evaluation and putting them on sale.

Agriculture is one of the sectors that form part of the economy of every country, including Azerbaijan and Ukraine. The importance of new generation technologies in accelerating the innovative development of the agricultural sector is explained. State support for agriculture, including the practice of subsidizing this field, has now become a crucial element of the global agricultural system.

This article examines the theoretical aspects of the issue of state support to agriculture and analyzes the international experience in this field. State support measures for agriculture in Azerbaijan and Ukraine, especially direct subsidies, were systematically analyzed and the efficiency of this support was evaluated based on various indicators..

Keywords: Agriculture, Sustainable Development, Innovation, Technology, Digitalization, Indicator.

Introduction

Nowadays, science, science-intensive technologies and active innovative activity should be the main driving force of agriculture. According to the general development concept of modern agriculture, the main place should be given to scientific approaches in the construction of highly productive agroecosystems and preservation of ecological safety. In order to ensure the production of food products that will meet the current and future demands of the growing population in the context of global climate changes, serious scientific research is being conducted in the developed countries of the world with the application of digital and genomic technologies. In order to ensure the sustainable development of agriculture and food security of the population in Azerbaijan [1-3].

A free trade regime operates between Ukraine and Azerbaijan. Thus, Ukraine is considering the possibility of creating logistics centers for the supply of tropical fruits from Azerbaijan. There are many opportunities for the creation of regional logistics centers for the supply of dates, figs, citrus fruits, as well as walnuts and hazelnuts from Azerbaijan to Ukraine. Also, joint tourism

between the countries can be developed. Even if we look at the months of January-November 2015, according to the statistics of the Azerbaijan State Customs Committee, the turnover of goods between Ukraine and Azerbaijan amounted to 302.47 million dollars. 283.65 million of them are imported from Ukraine [4;5].

At the same time Azerbaijan had a 63% share in Ukraine's oil and crude oil imports. This is reflected in the statistics of the State Customs Service of Ukraine. During this period, Azerbaijan exported 216.16 million US dollars of crude oil to Ukraine with a 62.68% share in Ukraine's oil imports. The United States accounted for 24.08% of imports and exported \$83.05 million worth of crude oil to the country during this period. Libya, as a country with a 13.21% share, exported \$45.56 million worth of crude oil to Ukraine. It was noted that during January-October 2020, compared to the corresponding period of 2019, Ukraine increased the import of oil and crude oil by 1.7 times or 438.33 thousand tons, reaching 1.05 million tons. During the corresponding period, the country imported crude oil in the amount of 344.85 million US dollars. This is 9.3% more than in January-October 2019 [6].

Today, the world's companies compete with each other to take advantage of a growing industry focused on reducing emissions in agriculture. But first of all, they have to prove that it is profitable to focus on agricultural fields in the current era. Looking ahead to the 21st century, farming in the modern agricultural industry is grappling with many increasingly complex challenges. These problems include: global food security, environmental pollution, Farmers today face a variety of challenges that fundamentally test the sustainability of modern agriculture, such as: depletion of valuable resources, degradation of agricultural land and underestimation of its potential, demographic changes, conversion of rural land for urban development, erosion and rupture of soil particles due to natural forces etc. can be attributed. As the backbone of humanity's food supply, farmers must adapt to change while innovating to overcome these barriers. At the same time, by implementing sustainable farming practices, new technologies, and partnering with policyholders in our communities, work must begin to create a more robust agricultural sector that benefits everyone.

Scientific Results

Indicators of Agriculture of Azerbaijan and Ukraine

The development of agricultural industries in Ukraine and Azerbaijan is aimed at achieving an optimal balance between three components – economic, social and environmental. The transition to sustainable development leads to a change in the value orientations of many countries. The internationally recognized fundamental values of sustainable development are freedom, equality, solidarity, tolerance, respect for nature, joint responsibility. The national goals of development are based on the political, economic, social, ecological, moral and cultural values specific to the society of Azerbaijan and Ukraine. They focus the strategy on taking care of the common welfare and protecting the national interests of both countries.

The main directions defined in the Sustainable Development Strategy are as follows (Fig. 1).



Fig. 1. Sustainable Development Strategy.

Source: Complied by authours.

When we say development, we mean ensuring sustainable development of the country, carrying out structural reforms, ensuring economic growth in an ecologically sustainable manner, and creating favorable conditions for economic activity. Security is ensuring the safety of the state, business and citizens, the security of investments and private property, the protection of peace and borders, the provision of fair and impartial justice, the immediate cleansing of power at all levels and the implementation of effective anti-corruption mechanisms. The priority here is the safety of human life and health, which is impossible without an effective system of public health protection, provision of appropriate medical services, protection of socially vulnerable sections of the population, safe environment and high-level health facilities. Responsibility means ensuring access to high ranks to every citizen, regardless of race, skin color, political, religious and other beliefs, gender, ethnic and social origin, property status, place of residence, language or other characteristics.

The main task of agriculture is to produce food at a high level, ensuring food security, meeting the growing demand and adhering to the principles of sustainable development. Therefore, solutions aimed at the sustainable development of agricultural activity should be focused on increasing the efficiency of resource use. The growth of agricultural production is significant. Despite the sharp decrease in the number of farmers, especially in developed countries, crop production has increased significantly. The agro-industrial sector and the food industry, which are of particular importance in Ukraine and Azerbaijan, which are developing countries, occupy a key place in the world economy. This is why investment in agriculture has recently become one of the best contributors to economic growth, food security and poverty reduction. Although food production has increased in recent years, excessive use of non-renewable resources or agrochemicals has caused considerable damage to the environment. With the application of innovative technologies, advanced knowledge, and modern and updated farm management techniques, today's farmers are able to maintain high productivity while protecting the environment. Today, scientists already admit that the sustainable development of the agro-industrial sector is an important element of "green" development. In modern times, in the context of global sustainable development, agriculture plays a leading role in developed and developing countries. The agroindustrial sector is the world's largest labor force. It also contributes more to global land use. The downside is that it endangers soils and is responsible for about a quarter of the world's greenhouse gas emissions. On the other hand, it is an important area for global food security and is vulnerable to climate change. Statistics show that global food production will increase by about 70% in the next generation. Of course, this indicator should be achieved using the same land area and less water. Climate change, energy challenges and the degradation of agricultural land complicate the task. Many agricultural development companies are developing a comprehensive agronomic knowledge base to support sustainable agricultural development [7- 9;10].

As the main contribution to the sustainable development of agriculture, they consider increasing its productivity as the highest goal, and increasing food production on existing agricultural land plays a decisive role in preventing global warming and the loss of biodiversity. These companies are developing plant nutrition concepts to reduce the carbon footprint of mineral fertilizers and thus agriculture. They advise farmers on how to apply the right product in the right amount at the right time and organize various trainings. Companies are also promoting resource efficiency through stakeholder dialogue and business partnerships to impact productivity, food

security and climate change mitigation. In accordance with the generally accepted approach to sustainable development, Ukrainian agriculture is based on the following three principles (Fig. 2).

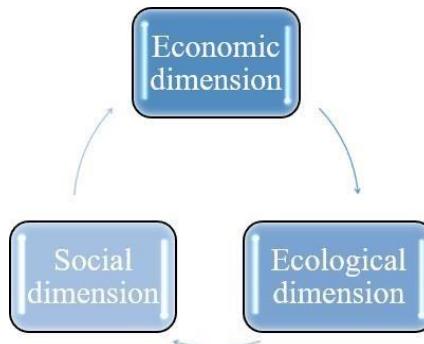


Fig. 2. Principles of agriculture.

Source: Complied by authours.

By the economic dimension, it means that agricultural fields provide financial rewards to farmers, give them a decent life, efficient cultivation of crops and environmental protection. The ecological dimension means that agriculture minimizes the use of non-renewable resources, increases depleted resources, and protects the environment and natural resources. Regarding the third principle, the social dimension, agriculture contributes to the well-being and vitality of local communities, their economic and social development, including the provision of healthy food.

International Trade Relations of Ukraine and Azerbaijan with Other Countries

Looking at Ukraine's agriculture, the planting of winter crops for 2023 was almost completed in mid-November, and about 4.1 million hectares of winter wheat were planted in government-controlled areas. In 2021, before the start of the war, about 6.1 million were planted in the entire country. up to hectare of winter wheat was planted. The 2023 corn crop, the most economically important grain, was planted on nearly 4 million hectares, compared to 4.2 million hectares planted in 2022. Land in some parts of the country has been shifted from cereals to more profitable oil crops. As a result of the smaller acreage, the 2023 wheat crop in government-held areas is estimated at 18.5 million tons, about 8 percent below the already war-torn 2022 crop.

Tables and graphs of export and import operations of Azerbaijan and Ukraine with other countries for 2023 are shown below in Tables 1-4. It should be noted that the figures are estimated in US dollars.

Table 1. Azerbaijan export by countries.

Name of countries	Thousands of US dollar
Total	17 967 952.61
including:	
Italy	8 363 512.05
Turkey	2 768 968.74
Greece	800 464.43
Spain	652 920.01
Israel	635 358.47
Russia	621 134.88
India	612 142.39
Czechia	427 444.65
Romania	413 189.23

Georgia	406 695.14
Germany	372 451.01
Ireland	316 999.99
Bulgaria	184 568.72
Croatia	180 278.65
Austria	152 802.55
Other countries	1 059 021.70

If we look at the export potential of Azerbaijan in 2023, it can be seen that 47% of the export operations are with Italy. In second place, Turkey carried out 15% export operations. It is clear from the fact that the name of Ukraine is not mentioned in the table that there are few export operations between Azerbaijan and Ukraine in 2023 (Fig. 3).

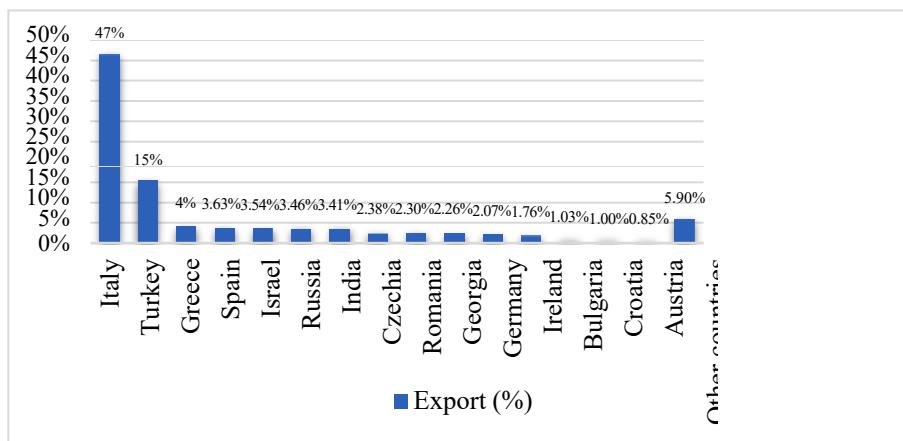


Fig. 3. Azerbaijan export by countries (%).

Source: Complied by authours.

Table 2. Azerbaijan import by countries.

Name of countries	Thousands of US dollar
Total	8 198 460.06
including:	
Russia	1 543 427.96
China	1 266 160.89
Turkey	1 147 121.77
Germany	482 652.68
Turkmenistan	439 039.67
France	290 972.31
United States of America	247 122.38
Islamic Republic of Iran	238 120.23
Italy	216 309.46
Japan	200 059.98
Korean Republic	190 838.60
Kazakhstan	157 970.40
Belarus	154 676.50
Great Britain	145 138.51
Ukraine	118 781.33
Other countries	1 360 067.38

Source: Complied by authours.

If we look at the import potential of Azerbaijan in 2023, it can be seen that 18.83% of the import operations are with Russia. In second place, 15.44% of import transactions were with China. In 2023, the import operations between Azerbaijan and Ukraine amounted to 1.00%, which is based on agricultural products (timber, semi-finished furniture, etc.) (Fig. 4).

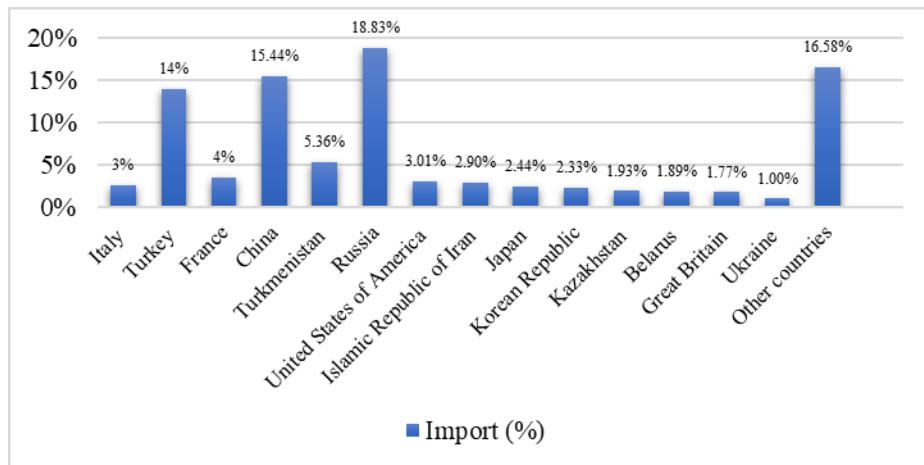


Fig. 4. Azerbaijan import by countries (%).

Source: Complied by authours.

Table 3. Ukraine export by countries.

Name of countries	Thousands of US dollar
including:	
<u>Azerbaijan</u>	2,167.7
China	303,618.3
Poland	31,875.0
Turkey	14,265.9
Russia	32,935.8
Italy	59,587.8
Germany	141,988.6
India	38,450.0
<u>Netherlands</u>	70,731.8
<u>Egypt</u>	3,209.0
<u>Spain</u>	32,607.3
<u>Hungary</u>	14,479.5
<u>United States</u>	170,015.0
<u>Romania</u>	8,895.4
<u>Belarus</u>	3,557.2
<u>Czech Republic</u>	23,404.0
<u>United Kingdom</u>	46,179.3

Source: <https://www.ceicdata.com/en/indicator/ukraine/total-exports>

If we look at the export potential of Ukraine in 2023, it can be seen that China is in the first place with \$303,618.3. In the second place, it carried out export transactions with the United States of \$170,015.0. In 2023, export operations between Ukraine and Azerbaijan amounted to \$2,167.7 [11-13].

Table 4. Ukraine import by countries.

Name of countries	Thousands of US dollar
including:	
Azerbaijan	1,638.4
China	228,278.0
Germany	119,506.7
Russia	22,203.9
Poland	31,437.3
Belarus	3,870.3
United States	257,907.0
Turkey	17,684.5
Italy	55,381.4
France	59,931.9
Switzerland	26,632.3
Hungary	12,872.6
Czech Republic	20,169.1
Lithuania	4,052.0
Japan	66,635.2
United Kingdom	69,901.3

Source: <https://tradingeconomics.com/ukraine/imports-by-country>

If we look at the import potential of Ukraine in 2023, it can be seen that the United States of America is in the first place with \$257,907.0. In the second place, it carried out import operations with China for \$228,278.0. In 2023, import operations between Ukraine and Azerbaijan amounted to \$1,638.4.

Export volume of corn worldwide in 2023/2024 (Fig. 5) shows that shows that Ukraine is a significant player in the grain market and ranks fourth in the world after Brazil, the USA and Argentina [14].

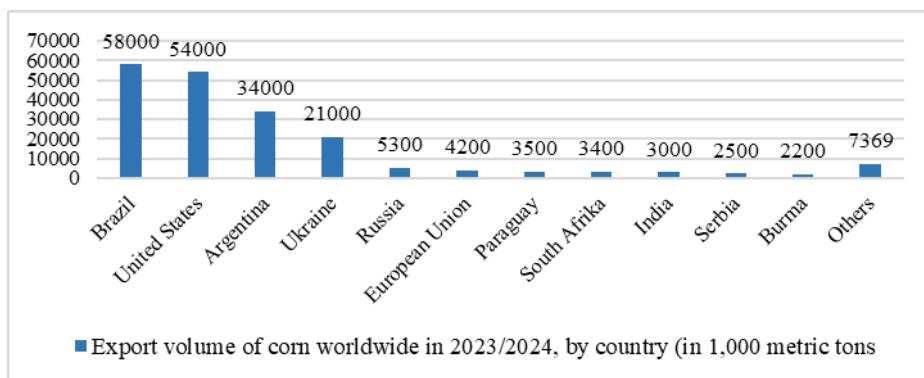


Fig. 5. Export volume of corn worldwide in 2023/2024, by country (in 1,000 metric tons).

Source: <https://www.statista.com/statistics/254299/top-global-corn-exporters/>

Corn export in Ukraine in 2023 was 26 million tons. This is 23% of the total volume of export of agricultural products of Ukraine. The income from the sale of corn reached 4.9 billion dollars (see fig.5). It should be noted that China remains the main importer of Ukrainian corn. Last year, the share of exports to this country was almost 22% and the value was slightly more than 1 billion dollars, they exported more than in 2022, but received almost the same amount. Later, due to the closure of sea routes, the share of exports to China was 17%, and the income was \$1 billion. However, in 2021, China imported more than 30% of Ukrainian corn for \$1.9 billion. Spain and Romania were also among the top three cultural importers last year. These countries bought 13.7% and 11.5% of 2023 corn exports for a total of \$1.2 billion [15].

Conclusion and suggestions

The strategic vision of the sustainable development of Ukraine and Azerbaijan is based on ensuring the national interests and fulfilling the international obligations of both countries regarding the transition to sustainable development. The implementation of the Development Strategy of the countries is aimed at eliminating poverty through effective employment of the population, high cost of labor, accumulation of human and social capital, development of entrepreneurial activity of the population, strengthening of the middle class, improvement of social standards and guarantees. In modern times, such development can include the following:

1. taking measures to eliminate the imbalance in the economic, social and environmental fields;
2. transition to "green economy" principles and transformation of economic activity;
3. ensuring the establishment of a peaceful and secure, socially united society with proper governance and inclusive institutions;
4. organization and provision of partnership mutual activity of state authorities, local self-government bodies, business, science, education and civil society organizations;
5. create conditions for full employment of the population;
6. achieving a high level of science, education and healthcare;
7. to create conditions for the environment to be in the right condition, which will ensure the quality of life and well-being of the present and future generations;
8. determination of directions for the centralization and implementation of regional policy that ensures the combination of national and regional interests;
9. protection of national cultural values and traditions across countries.

A decisive factor in the Development Strategy of both countries is the active use of knowledge and scientific achievements, the creation of a favorable investment environment, the renewal of production funds, the stimulation of innovative activities, high-tech activities and sectors of the economy, increasing the energy efficiency of production, the use of renewable energy sources, environmentally safe production. and aimed at stimulating balanced economic growth based on the attraction of investments in "green" technologies.

The economic growth of both countries will be realized not by the exploitation of natural resources, but by the wide application of "green" economic models. Thus, waste accumulated over the years will be gradually processed and disposed of, which will lead to a reduction in scale and elimination of a large number of landfills. In exports, there will be a shift from raw materials and their primary processing products to the predominance of products with high added value. On the other hand, the energy intensity of GDP will be significantly reduced due to the implementation of energy-saving measures and energy-saving practices in both countries. This process will allow

to significantly reduce the release of greenhouse gases and other pollutants into the atmosphere and contribute to the fight against climate change. All this will help improve the quality of the environment and the health of the population for both countries. Finally, it should be noted that sustainable development is primarily aimed at people and improving their quality of life in a favorable socio-economic environment and ecologically clean, healthy, diverse natural environment. As a result, the high intellectual level of human potential should ensure the country's competitiveness in the future.

References

1. Jemal, M., Genet, G. Affecting marketing of vegetable product: the case of Qewet woreda, Ethiopia, IOSR J. Bus. Manag., 21, pp. 82-93 (2019)
2. Agricultural Economic and Policy Development Institute. AEPDI. (2019). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge>
3. Ingle, V. B., Kurle, R. L. Problems of Sustainable Agricultural Development in India, Current Global Reviewer, Special Issue, Feb., P. 119 (2018)
4. Entrepreneurs (Employers) of the Republic of Azerbaijan National Confederation of Organizations. <http://ask.org.az/teqvim/az-rbaycan-sahibkarlar-konfederasiyasi-il-ukraynanin-ticar-t-v-s-naye-palatasi-arasinda-m-kdasliga-dair-anlasma-memorandumu-imzalanib/>
5. Agriculture in Ukraine. https://en.wikipedia.org/wiki/Economy_of_Ukraine
6. Shayo, A. F. Effect of entrepreneurial orientation on the Tanzanian firms' export performance: The moderating role of firm structure: A thesis submitted in the fulfilment of the requirements for degree of Doctor of Philosophy of the Open University of Tanzania (2018).
7. Osborne, J. W., Waters, E. Four assumptions of multiple regression that researchers should always test. Practical Assessment, Research, and Evaluation, 8 (2) (2019).
8. Azerbaijan. Economy. Agriculture. General information. <https://azerbaijan.az/en./information/401>
9. Azerbaijan imports oil and crude oil from Ukraine. <https://oxu.az/economy/439688>
10. Laswai, H., Kulwijila, M., Makindala, J. Grape Value Chain Mapping in Dodoma Region, Tanzania. Journal of Economics and Sustainable Development, 9 (2), 51-55 (2019)
11. Ukraine Total Exports <https://www.ceicdata.com/en/indicator/ukraine/total-exports>
12. Ukraine Imports By Country <https://tradingeconomics.com/ukraine/imports-by-country>
13. Export volume of corn worldwide in 2023/2024, by country. <https://www.statista.com/statistics/254299/top-global-corn-exporters/>
14. Sustainable development of agriculture. <https://www.yara.ua/about-yara/sustainability/commitment-and-policy/sustainable-agriculture/>
15. Agricultural exports-2023: how much and where grains and oils were sold. <https://elevatorist.com/spetsproekt/210-agrarniy-eksport-2023-skilki-i-kudi-prodali-zerna-ta-oliyi>

RƏQƏMSALLAŞMA ƏSRİNDƏ AZƏRBAYCANDA VƏ UKRAYNADA KƏND TƏSƏRRÜFATININ DAVAMLI İNKİŞAFI

Türkan Şeydai¹, Nuranə Abdullayeva², Oleh Yatsiuk³

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

³ İvano-Frankivsk Milli Texniki Neft və Qaz Universiteti, İvano-Frankivsk, Ukrayna

¹ turkan.sheydai@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-2106-7883>

² nuranabdn@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6379-0853>

³ olegsty@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3943-7352>

XÜLASƏ

Məqalədə kənd təsərrüfatının davamlı inkişafının təmin edilməsi üçün elmi cəhətdən səmərəli texnologiyaların tətbiqinin və innovativ fəaliyyətin genişləndirilməsinin zəruriliyi göstərilir. Məlum olduğu kimi, kənd təsərrüfatı termini bitki və heyvan mənşəli məhsulların istehsalı, keyfiyyətinin və səmərəliliyinin yüksəldilməsi, bu məhsulların uyğun şəraitdə mühafizəsi, işlənilib hazırlanması və qiymətləndirilməsi və satışa çıxarılması prosesi deməkdir.

Kənd təsərrüfatı hər bir ölkənin, o cümlədən Azərbaycan və Ukraynanın iqtisadiyyatının bir hissəsini təşkil edən sahələrdən biridir. Kənd təsərrüfatı sektorunun innovativ inkişafının sürətləndirilməsində yeni nəsil texnologiyaların əhəmiyyəti izah edilir. Kənd təsərrüfatına dövlət dəstəyi, o cümlədən bu sahənin subsidiyalasdırılması praktikası hazırda qlobal kənd təsərrüfatı sisteminin həllədici elementinə çevrilib.

Bu məqalədə kənd təsərrüfatına dövlət dəstəyi məsələsinin nəzəri aspektləri araşdırılır və bu sahədə beynəlxalq təcrübə təhlil edilir. Azərbaycanda və Ukraynada kənd təsərrüfatına dövlət dəstəyi tədbirləri, xüsusilə birbaşa subsidiyalar sistemi şəkildə təhlil edilmiş və bu dəstəyin səmərəliliyi müxtəlif göstəricilər əsasında qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: kənd təsərrüfatı, davamlı inkişaf, innovasiya, texnologiya, rəqəmsallaşma, göstərici

НЕПРЕРЫВНОЕ РАЗВИТИЕ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА В АЗЕРБАЙДЖАНЕ И УКРАИНЕ В ЭПОХУ ЦИФРОВИЗАЦИИ

Тюркан Шейдай¹, Нурана Абдуллаева², Олег Яцюк³

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

³ Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, Ивано-Франковск, Украина

¹ turkan.sheydai@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-2106-7883>

² nuranabdn@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6379-0853>

³ olegsty@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3943-7352>

АБСТРАКТ

В статье показана необходимость применения научно эффективных технологий и расширения инновационной деятельности для обеспечения устойчивого развития сельского хозяйства. Как известно, термин «сельское хозяйство» означает процесс производства, улучшения качества и эффективности продуктов растительного и животного происхождения, сохранение этих продуктов в подходящих условиях, разработку, оценку и маркетинг.

Сельское хозяйство является одним из секторов, которые составляют часть экономики каждой страны, включая Азербайджан и Украину. Объяснена важность технологий нового поколения в ускорении инновационного развития агропромышленного комплекса. Государственная поддержка сельского хозяйства, включая практику субсидирования этой сферы, сегодня стала важнейшим элементом мировой аграрной системы.

В данной статье рассматриваются теоретические аспекты вопроса государственной поддержки сельского хозяйства и анализируется международный опыт в этой сфере. Меры государственной поддержки сельского хозяйства в Азербайджане и Украине, особенно прямые субсидии, систематически анализировались и эффективность этой поддержки оценивалась на основе различных показателей.

Ключевые слова: сельское хозяйство, устойчивое развитие, инновации, технологии, цифровизация, индикатор.

FEATURES OF ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS Pb²⁺, Cd²⁺ AND Zn²⁺ FROM WASTEWATER IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

F.V. Yusubov¹, S.R. Namazova²

¹ Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Azerbaijan

¹ yusfax@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² <http://orcid.org/0009-0007-0835-9164>

ABSTRACT

Research work is devoted to studying the adsorption properties of heavy metal ions Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ in industrial wastewater. Natural clinoptilolite was used to adsorb heavy metal ions. Clinoptilolite belongs to the Ai-Dag deposit of Azerbaijan. The isotherm and kinetic curves of adsorption of heavy metal ions Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ were determined. The dependence of the adsorption of heavy metal ions on the pH value is also shown. It was revealed that the separation process occurs more intensely at pH values of 6,5-7. It was determined that the maximum adsorption equilibrium is achieved after 57 minutes.

It was found that maximum adsorption capacity of clinoptilolite adsorbent for the adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn^{2+ ions} was 7.51, 6.68 and 5.89 mmol/g, respectively.

Keywords: wastewater, heavy metals, adsorption, kinetics, regression model.

It is known that, currently, one of the most pressing problems of our time is the problem of environmental protection. In connection with the development of science and technology, environmental issues are becoming increasingly relevant. At the same time, engineers, scientists, and ecologists are faced with the global problem of solving these issues. Therefore, the issue of separating heavy metal ions from industrial wastewater remains relevant today. Common industrial wastewater treatment methods include chemical precipitation, membrane separation, ionexchange, evaporation and electrolysis, etc. These methods are often expensive or ineffective, especially when the amount of heavy metal ions in the solution is small. Among the traditional methods used for treating wastewater from heavy metals, the adsorption method is especially used. However, the advantages of this method are offset by the increased cost of adsorbents such as activated carbon and synthetic ion exchangers. Inexpensive and widely available adsorbents, as well as natural adsorbents such as natural zeolites, have prompted researchers to focus on them. Natural clinoptilolite, one of the natural zeolites, is widely distributed in many countries around the world. At the same time, it is known that our country has rich deposits of natural clinoptilolite. As a result, it was found that the adsorption method is more effective in matters of environmental protection and food safety and is also economically beneficial [1-5].

The purpose of this research work is to study the adsorption properties of heavy metal ions Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ from industrial wastewater (Fig. 1). Heavy metals and their compounds have a toxic effect on humans, flora and fauna. These toxic effects cannot be eliminated without restrictions. They exist only in certain chemical compounds and in certain concentrations. A large amount of lead was found in the Azerbaijani sector of the Caspian Sea, in transboundary rivers

and lakes of neighbouring countries. Zinc and cadmium are major water pollutants. The amount of lead in food consumed by the population is large [6]. From this point of view, recent attention has been paid to the prevention of environmental pollution and food safety due to their high toxicity and non-biodegradability. heavy metal ions . Studied in laboratory conditions the inetic patterns of adsorption of heavy metal ions Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} from industrial wastewater (Fig.1). It was determined that the maximum adsorption equilibrium was achieved after 57 minutes.

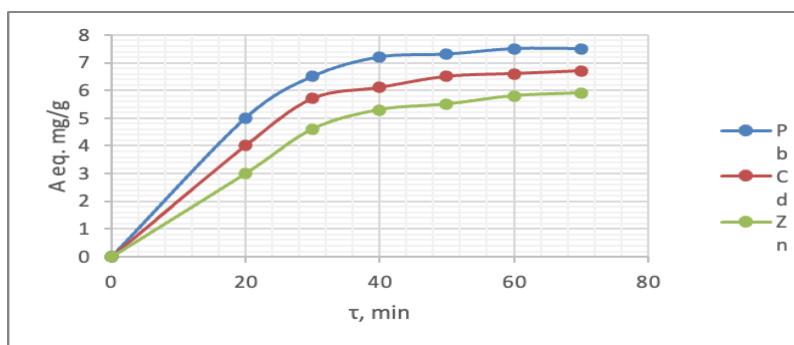


Figure 1. Kinetic patterns of adsorption of heavy metal ions Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+}

Based on data from experiments on the absorption of heavy metals Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , matrices for multifactorial experimental planning were compiled, which are presented in Table 1.

Table 1. Results of calculating the dependence after adsorption of the concentration of heavy metals Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} from water.

No.	X ₁ - adsorption temperature	X ₂ - concentration of metals mg/l	X ₃ - pH number	X ₄ - granule size	Y- Metal concentration		
					Pb^{2+} mg/l	Cd^{2+} mg/l	Zn^{2+} mg/l
1	20	1	10	0.50	0.02	0.001	1
2	20	2	5.5	0.75	0.02	0.0009	1
3	20	3	10.0	1.00	0.19	0.0009	0.9
4	40	1	5.5	1.00	0.19	0.0008	0.9
5	40	2	10.0	0.50	0.19	0.0008	0.8
6	40	3	1.0	0.75	0.18	0.0007	0.8
7	60	1	10.0	0.75	0.18	0.0007	0.8
8	60	2	1.0	1.0	0.17	0.0006	0.7
9	60	3	5.5	0.50	0.17	0.0006	0.7

As a result of calculations based on experimental planning, a regression equation was obtained
 $Y_{Pb} = 0.022324 - 0.000058Ta - 0.000500C_{Pb} + 0.000002Ph - 0.000007R$ (1)

$Y_{Cd} = 0.001216 - 0.000008Ta - 0.000050C_{Cd} + 0.000001Ph - 0.000001R$ (2)

$Y_{Zn} = 1.2324 - 0.005833Ta - 0.0500C_{Zn} + 0.000184Ph - 0.000667R$ (3)

Equations (1)-(3) constitute a regression model of the adsorption process of heavy metals.

Table 2 gives the values of the levels and ranges of variation in the parameters of the adsorption process. The output parameter of the adsorption process is the concentration of the metals Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} . It is required to find the minimum concentration value at the outlet. To analyze the results of experiments, process statistical data and interpret them, we used the software package Minitab – “Design of Experiment (DOE)” [7-9]. The concentration of heavy metals at the outlet was chosen as an optimization parameter. From an analysis of literary sources, as well as based on the results of multifactor experiments, the following factors influencing the efficiency of the adsorption process were identified for further study : adsorption temperature Ta, metal concentration C, pH number, granule size R. Based on the results of multifactor experiments, the optimal values of technological factors were found:

- adsorption temperature – $21.8^{\circ}C$, metal concentration: Pb^{2+} - 0.019, Cd^{2+} - 0.00008, Zn^{2+} - 0.7 mg/l., pH number – 6.7, granule size – 0.5 mm

Graphs of the influence of factors on the output parameter of the adsorption process are presented in Fig. 2 . An increase in the temperature of the adsorption process leads to a decrease in the absorption capacity (yield). With an increase in the concentration of Pb^{2+} metals , the absorption capacity of the adsorbent decreases. Consequently, by increasing the pH number from 1 to 5.5, the absorption capacity of the adsorbent increases, but from 5.5 to 10 it does not change. Increasing the size of adsorbent granules from 0.5 mm to 0.75 mm, the absorption capacity increases, after 0.75 mm to 1 mm it decreases. To assess the influence of a combination of factors, as well as the most significant influences (adsorption temperature, metal concentration, pH number and size of adsorbent granules), a Pareto scheme was constructed (Fig. 3.) The probability value for assessing the significance of the influences of factors is 0.95-0.98. The resulting Pareto diagram displayed the absolute value of the influence. All influence values crossing the control line are significant.

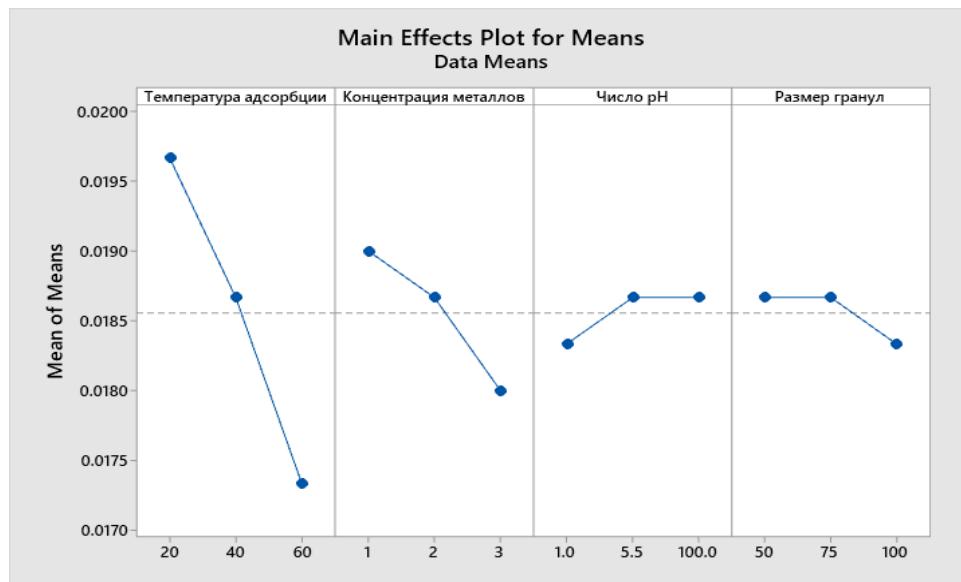


Figure 2 . Graphs of the influence of factors on the output parameter of the adsorption process

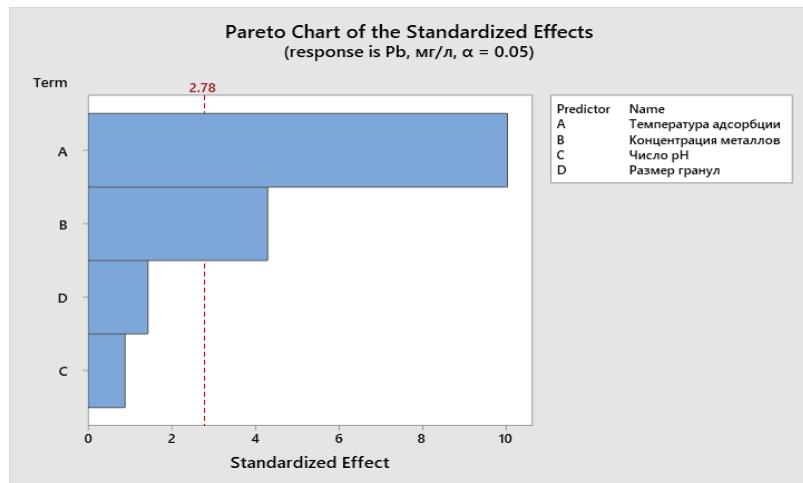


Figure 3. Probability value for assessing the significance of the influences of factors

In Fig. 4, the normal probability graph of adsorption capacity is shown. As can be seen from the figure, the error is low. Figure 5 shows the change in the adsorption capacity of the adsorbent for heavy metals depending on the adsorption temperature and the concentration of heavy metals in the solution. A surface area has been obtained that has surface area, flat surface shape.

Table 2. The meaning of levels and intervals of varying parameters of the adsorption process.

Designation of factors	Level of variation			Variation interval
	-1	0	+1	
T _a , °C	20	40	60	20
C, mg/l	1	2	3	1
pH, -	1	5.5	10	4.5
R, 1 mm	0.5	0.75	1.0	0.25

As can be seen from Fig. 5a, the maximum values of the absorbent capacity of the adsorbent are achieved at a temperature of 21.8 °C, the concentration of heavy metals in the solution is 2 mg/l.

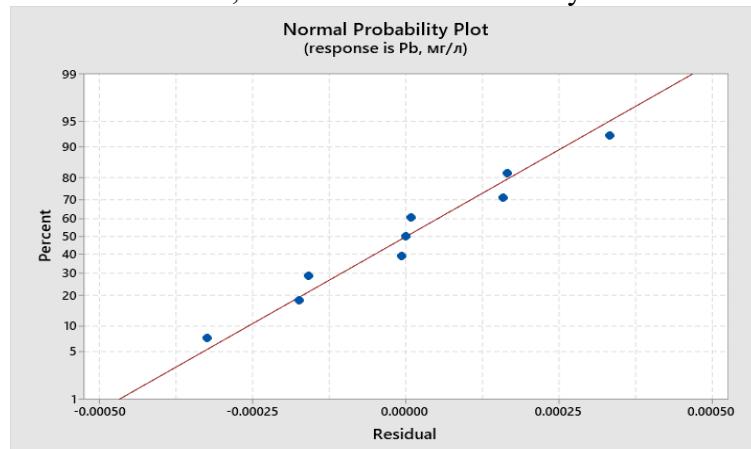


Figure 4. Normal probability plot of adsorption capacity

Fig. 5b shows the change in absorption the ability depends on the adsorption temperature and pH number. The surface area has the shape of a flat plane . The maximum value of the absorption capacity is achieved at a pH value of 6.7 . In Fig. 5b shows the change in the absorption capacity of the process absorption from the adsorption temperature and the size of the granules; the surfacearea is flat, the maximum absorption capacity is achieved at a temperature of 21.8 ° C; the size of the adsorbent granules is 0.5 mm.

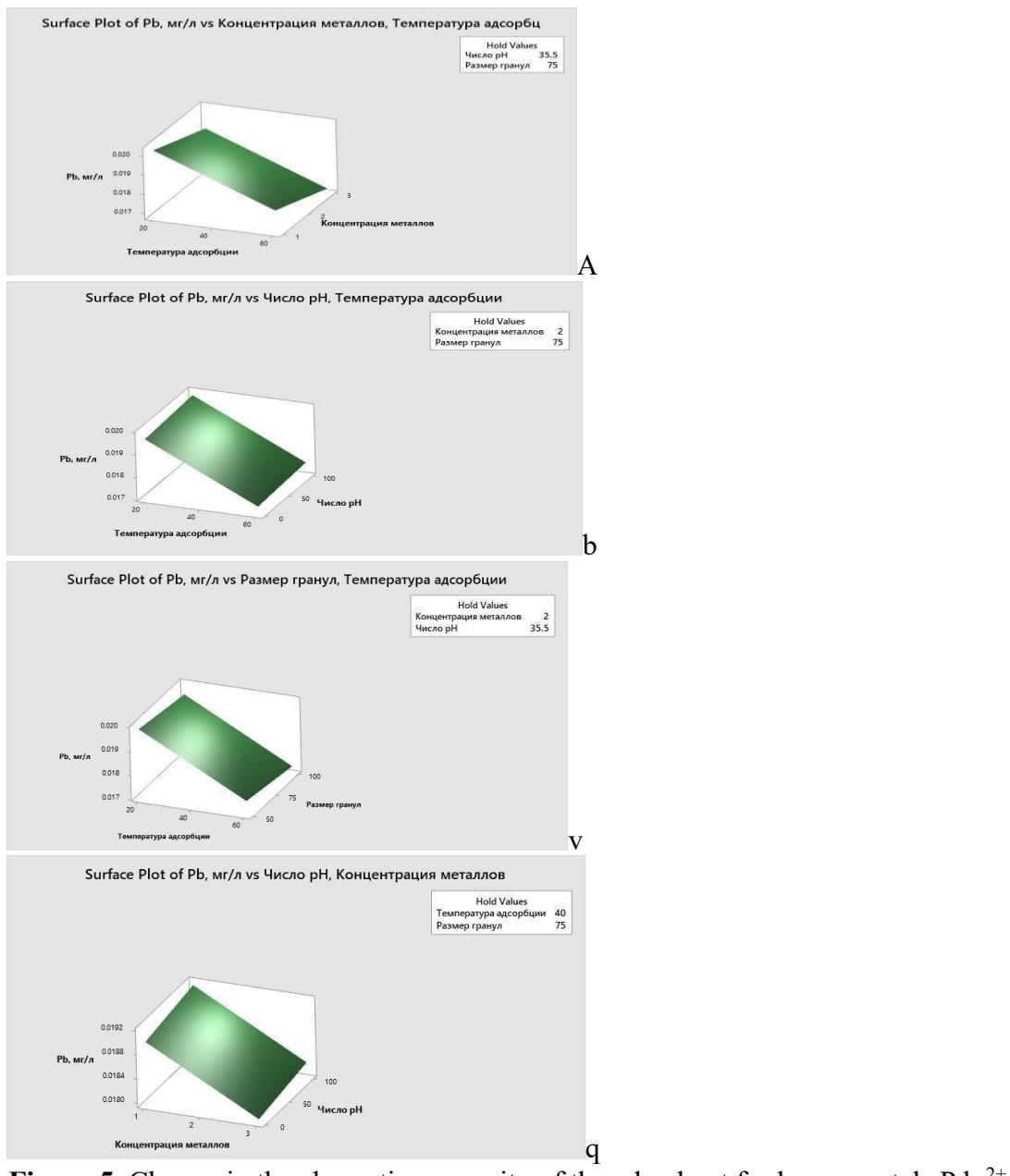


Figure 5. Change in the absorption capacity of the adsorbent for heavy metals Pb^{2+}

Fig. 5g indicates the change in the absorption capacity of the absorption process from the concentration of metals Pb^{2+} pH number. The surface area is flat. The maximum value of the absorption capacity of the absorption process at a metal concentration of $Pb^{2+} 1 \text{ mg/l}$, number 6.7.

In Fig. 6 . Contour graphs of the dependence of the yield on various parameters of the Pb^{2+} absorption process are presented . The obtained patterns for the heavy metals Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} are the same , only the numerical values of absorption change (Fig. 7, 8).

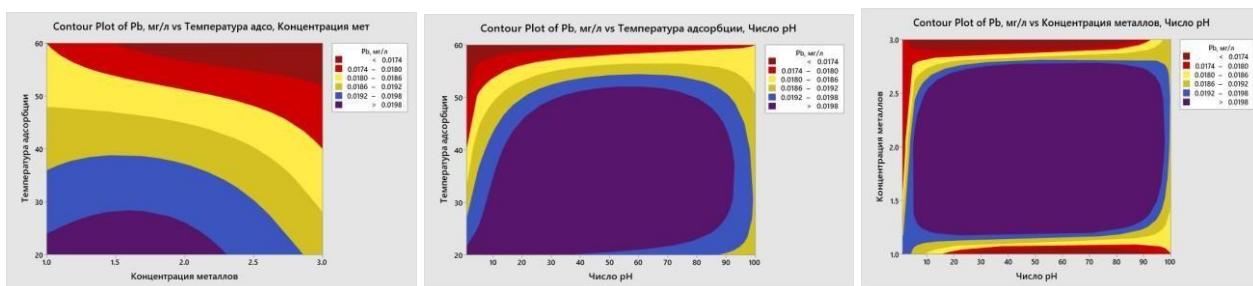


Figure 6 Contour graphs of the yield depending on various parameters of the Pb^{2+} absorption process

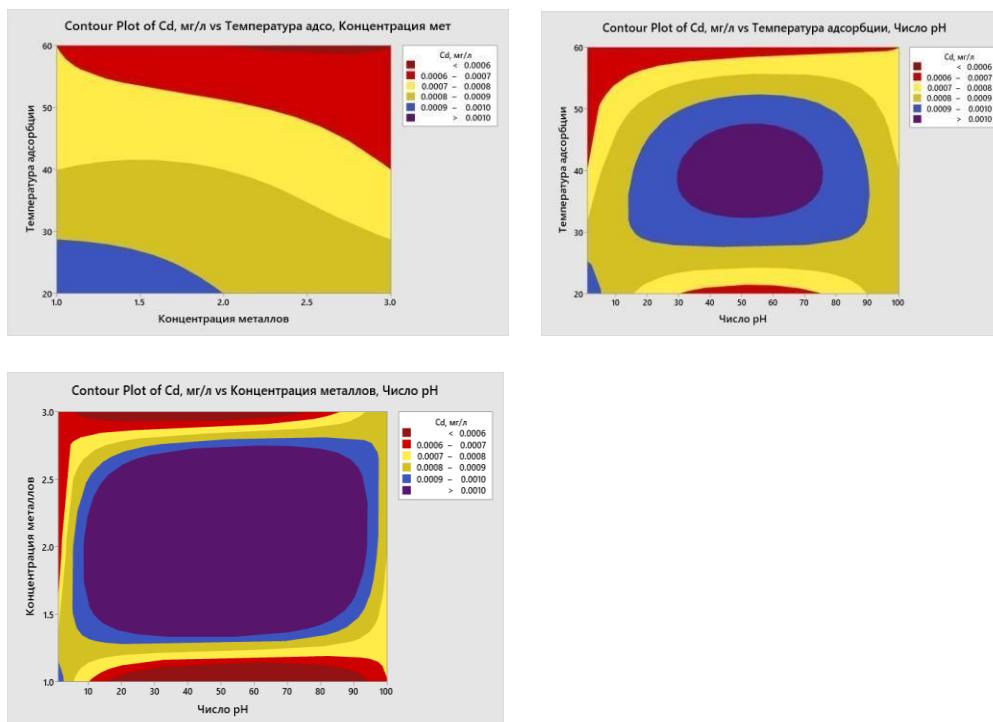


Figure 7. Contour graphs of the yield depending on various parameters of the absorption process of Cd^{2+}

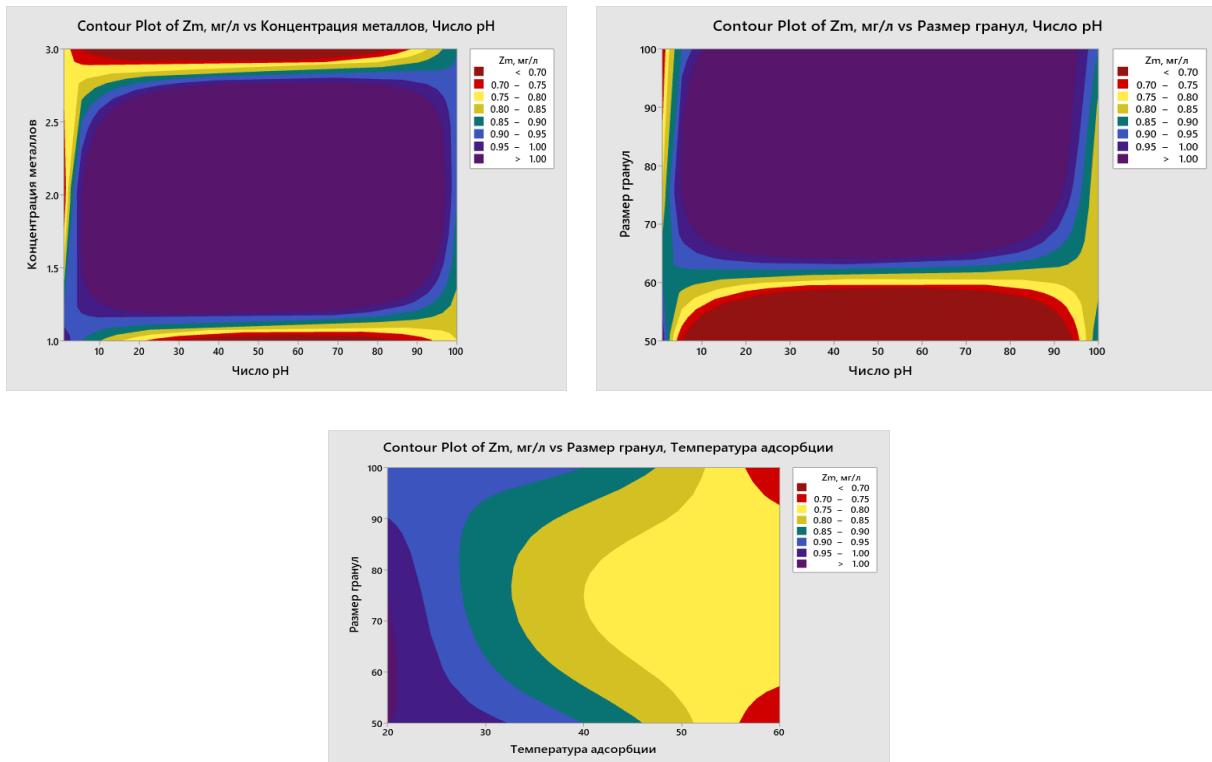


Figure 8. Contour graphs of the yield depending on various parameters of the Zn^{2+} absorption process

Conclusions

1. It was determined that the maximum adsorption equilibrium was achieved after 57 minutes.
2. Based on data from experiments on the adsorption of heavy metals Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} , a matrix for the multifactorial planning of experiments was compiled.

The following factors affecting the efficiency of the absorption process were identified: adsorption temperature, concentration of heavy metals, pH number, and granule size. A regression model of the adsorption process has been developed.

3. Based on the results of multifactor experiments, the optimal values of the technological parameters of the absorption process were found: adsorption temperature $21.8^{\circ}C$, metal concentration: Pb^{2+} - 0.019, Cd^{2+} - 0.00008, Zn^{2+} - 0.7 mg/l, pH number – 6.7, granule size – 0.5 mm

References

19. Teoh Wah Tzu, Takuma Tsuritani , Kazunori Sato Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) Toxic Metal Ions by Alginat-Bentonite Journal of Environmental Protection, 2013, 4, 51-55
20. Yusubov FVJ Water Chem and Tech. 2019, V.41, No. 1, pp.57-62
21. Sharififard H., Nabavina M., Soleimani M. // Adv. Environ . Technol. 2016. V. 2. I. 4. P. 215.
22. Saleh TA, Gupta VK // Environ. Sci. Pollut . Res. 2012. V. 19. P. 1224.
23. Jacob JM, Karthik C., Saratale RG, Kumar SS, Prabakar D., Kadirvelu K., Pugazhendhi A. // J. Environ. Manage. 2018. V. 217. P. 56

-
- 24. Abbasov R. Sanitation and Pollution Action Plan. The Republic of Azerbaijan. Global Alliance on Health and Pollution. Baku. 2021, 143 p.
 - 25. Dyakonov VP MATLAB. Complete tutorial. – M.: DMK Press, 2012. – 768 p.: ill.
 - 26. StevenI.. Gordon, Brian Guilfoos Introduction to Modeling and Simulation with MATLAB (R) and Python CRC Press, 2020 .p: 191
 - 27. George Lee Sye Minitab Statistical Analysis Handbook: A Handbook for Lean Six Sigma Professionals Paperback – May 17, 2022, RUR 163

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Pb^{2+} , Cd^{2+} И Zn^{2+} . ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ф.В. Юсубов¹, С.Р. Намазова²

¹ Азербайджанский Технический Университет, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Университет Архитектуры и Строительства, Баку, Азербайджан

¹ yusfax@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² <http://orcid.org/0009-0007-0835-9164>

АБСТРАКТ

Научно-исследовательская работа посвящена изучению адсорбционных свойств ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в промышленных сточных водах. Для адсорбции ионов тяжелых металлов использовали природный клиноптилолит. Клиноптилолит относится к месторождению Ай-Даг в Азербайджане. Определены изотермы и кинетические кривые адсорбции ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} . Также показана зависимость адсорбции ионов тяжелых металлов от значения pH. Выявлено, что процесс разделения протекает более интенсивно при значениях pH 6,5-7. Установлено, что максимальное адсорбционное равновесие достигается через 57 минут.

Установлено, что максимальная адсорбционная емкость клиноптилолитового адсорбента по адсорбции ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} составила 7,51, 6,68 и 5,89 ммоль/г соответственно.

Ключевые слова: сточные воды, тяжелые металлы, адсорбция, кинетика, регрессионная модель.

ƏTRAF MÜHİTİN MÜHAFİZƏSİNDE AĞIR METAL İONLARININ Pb^{2+} , Cd^{2+} VƏ Zn^{2+} TULLANTI SULARINDAN ADSORBSİYA XÜSUSİYYƏTLƏRİ

F.V. Yusubov¹, S.R. Namazova²

¹ Azərbaycan Texniki Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ yusfax@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² <http://orcid.org/0009-0007-0835-9164>

XÜLASƏ

Tədqiqat işi sənaye çirkab sularında ağır metal ionlarının Pb^{2+} , Cd^{2+} və Zn^{2+} adsorbsiya

xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Təbii klinoptilolit ağır metal ionlarını adsorbsiya etmək üçün istifadə edilmişdir. Klinoptilolit Azərbaycanın Ay-Dağ yatağına aiddir. Pb^{2+} , Cd^{2+} və Zn^{2+} ağır metal ionlarının adsorbsiyasının izoterməri və kinetik əyriləri müəyyən edilmişdir. Ağır metal ionlarının adsorbsiyasının pH dəyərindən asılılığı da göstərilir. 6,5-7 pH dəyərlərində ayrılma prosesinin daha intensiv getdiyi aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, maksimum adsorbsiya tarazlığı 57 dəqiqədən sonra əldə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, Pb^{2+} , Cd^{2+} və Zn^{2+} ionlarının adsorbsiyası üçün klinoptilolit adsorbentinin maksimal adsorbsiya qabiliyyəti müvafiq olaraq 7,51, 6,68 və 5,89 mmol/q olmuşdur.

Açar sözlər: tullantı suları, ağır metallar, adsorbsiya, kinetik, regressiya modeli.

BƏRPA OLUNAN ENERJİ – DAHA TƏHLÜKƏSİZ GƏLƏCƏYƏ GÜC VERİR

V.F. Rzayeva¹, Ş.Z. Gøyüşov²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ vusaler264@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

² <http://orcid.org/0000-0001-9828-9524>

XÜLASƏ

Dünyada bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadə artmaqda davam etdikcə, əsas məqsəd Azərbaycanın elektrik şəbəkəsini modernləşdirmək, onu daha ağıllı, təhlükəsiz və regionlar arasında daha yaxşı integrasiya etmək qarşıya qoyulan məqsədlərdən biridir.

Yer üzünü bürüyən və günəşin istiliyini özündə saxlayan istixana qazlarının böyük bir hissəsi elektrik və istilik yaratmaq üçün, qalıq yanacaqların yandırılması ilə enerji istehsalı ilə əmələ gəlir. Kömür, neft və qaz kimi qalıq yanacaqlar qlobal iqlim dəyişikliyinə ən böyük töhfə verənlərdir və qlobal istixana qazı emissiyalarının 75 %-dən çoxunu və bütün karbon qazı emissiyalarının təxminən 90 %-ni təşkil edir.

Iqlim dəyişikliyinin ən pis təsirlərindən qaćmaq üçün emissiyalar 2030-cu ilə qədər demək olar ki, yarıya qədər azaldılmalı və 2050-ci ilə qədər xalis sıfırı çatmalıdır.

Günəş, külək, su, tullantılar və Yerdən gələn istiliklə təmin edilən, ətrafımızda çox miqdarda mövcud olan bərpa olunan enerji mənbələri təbiət tərəfindən doldurulur, bunun nəticəsində havaya az miqdarda istixana qazları və ya çirkəndiricilər buraxılır.

Qalıq yanacaqlar hələ də qlobal enerji istehsalının 80 %-dən çoxunu təşkil edir. Hazırda elektrik enerjisinin təxminən 29 %-i bərpa olunan mənbələrdən əldə edilir.

Açar sözlər: bərpa olunan enerji, yanacaq sənayesi, külək enerjisi, günəş enerjisi, çirkli enerji, geotermal.

Giriş

Tez-tez təmiz enerji adlandırılaraq bərpa olunan enerji təbii mənbələrdən və ya daim doldurulan proseslərdən əldə edilir. Məsələn, günəş işığı və külək, onların mövcudluğu zaman və hava şəraitində asılı olsa belə, parlayır və əsməyə davam edir.

Bərpa olunan enerji tez-tez yeni texnologiya hesab edilsə də, təbiətin gücündən istifadə uzun müddətdir ki, istilik, nəqliyyat, işıqlandırma və sair üçün istifadə olunur. Külək dənizlərdə üzmək üçün qayıqları və taxıl üyütmək üçün yel dəyirmanlarını gücləndirir. Günəş gündüzləri isitmə ilə təmin etdi və odların axşama qədər yanmasına kömək etdi. Ancaq son 500 il ərzində insanlar vaxt keçdikcə daha aşağı, çirkənmiş enerji ehtiyatlarına, məsələn, kömür və parçalanmış qaza daha çox ehtiyac duyular.

Hal-hazırda külək, günəş enerji mənbələrini əldə saxlamaq üçün innovativ və daha ucuz yollarımız olduğundan, bərpa olunan mənbələr ABŞ-da enerji istehsalının 12 faizindən çoxunu təşkil edərək daha vacib enerji mənbəyinə çevrilir. Bərpa olunan enerji mənbələrində genişlənmə, nəhəng dəniz külək fermalarından tutmuş evlərdəki damdakı günəş panellərinə qədər böyük və

kiçik miqyasda baş verir ki, bu da elektrik enerjisini yenidən şəbəkəyə sata bilər. Hətta bütün kənd icmaları (Alyaska, Kanzas və Missuridə) isitmə və işıqlandırma üçün bərpa olunan enerjidən istifadə edirlər.

Təmiz enerjiyə keçidin sürətləndirilməsinin bu gün və gələcək nəsillər üçün sağlam, yaşana bilən planetə aparan yol olmasının beş səbəbi bunlardır:

1. Əldə etdiyimiz enerji ehtiyatları bizim əhatəmizdədir

Yer kürəsi əhalisinin qismən 80 faizi qalıq sayılan yanacaqların rəsmi idxalçıları hesab olunan ölkələrdə yaşayırlar. Bu da başqa ölkələrdən geri qayidian əlavə yanacaqlardan asılı olaraq təxmini 8 milyard əhali hesab edilir ki, bu öz növbəsində onları geosiyasi hadisələrə və böhran vəziyyətinə qarşı həssas edir.

Bunun əksinə olaraq, bərpa olunan enerji ehtiyatları müəyyən edilmiş ölkələrdə mövcud edilir, hətta onların gücündən hələdə tam formada istifadə edilməmişdir. Beynəlxalq hesab edilən IRENA-hesablamalarına görə, dünya elektrik enerjisinin 90 faizi 2050-ci ilə qədər bərpa olunan enerjidən əldə edilə bilər və olmalıdır.

Bərpa edilən enerji mənbələri idxal formasından asılı olaraq çıxış yolu təqdim edir, ölkələrə müəyyən olunmuş iqtisadiyyatlarını yaymağa və onları qalıq qalan yanacaqların gözlənilmədən qiymət dərəcəsinin dəyişilməsindən qorumağa imkan yaradır, iqtisadi artımı, yeni iş yerlərini və yoxsulluğun azaldılmasını təmin edir.

2. Bərpa edilən enerji ehtiyatları daha aşağı qiymətədir.

Bərpa edilən enerji hal-hazırda dünyadan bir çox yerlərində ən aşağı enerji variantı hesab edilir. Bərpa edilən enerji texnologiyalarının da qiymətləri ciddi formada aşağı enir. Günəş enerji ehtiyatında əldə olunan elektrik enerjisinində dəyəri 2010/2020-ci illərdə 85 faiz aşağı enib. Quruda, dənizdə külək enerjisi xərcləri demək olar ki, 56-48 faiz ucuzlaşır.

Düşən qiymətlər bərpa olunan enerjini hər yerdə- aşağı, orta gəlirlili ərazilər üçün daha da cəlbədici edir. Xərc hissələrinin aşağı enməsilə yaxın illər ərzində yeni enerji ehtiyatlarının böyük bir hissəsinin aşağı C-lu mənbələr hesabına təmin edilməsi üçün real imkan yaranır.

Bərpa edilən mənbələrdən əldə olunan ucuz elektrik enerjisi 2030-cu ilə qədər dünyadan ümumi elektrik təchizatının 65 %-ni təmin edə bilər. 2050-ci ilədək enerji sektorunun 90 faizini karbonsuzlaşdırıra, C emissiyalarını kütləvi formada azalda, iqlim dəyişikliyinin aşağı düşməsinə kömək edir.

Beynəlxalq Enerji Agentliyi bildirir ki, 2022 və 2023-cü illərdə günəş və külək enerjisi xərclərinin ümumi yüksəlmiş əmtəə və yük qiymətləri səbəbindən pandemiyadan əvvəlki səviyyələrdən daha yüksək səviyyədə qalacağı gözlənilir, ancaq onların rəqabət qabiliyyəti qaz, kömür qiymətlərində daha kəskin formada artımlar səbəbindən faktiki olaraq yaxşılaşır[1].

3. Bərpa olunan enerji daha sağlamdır

ÜST-ün məlumatına görə, dünyada insanların təxmini 99 faizi havanın keyfiyyət həddini aşan və onların sağlamlıqlarını təhdid edən havaya nəfəs alır, hər il Yer kürəsində 13 milyondan artıq insanın ölümünün qabağı alına bilən ekoloji problemlər hava ilə bağlıdır.

İncə hissəciklərin, azot dioksidin sağlam olmayan səviyyələri, əsasən əlavə yanacaqların yanması nəticəsində əmələ gəlir. 2018-ci ildə əlavə yanacaqlardan havanın şirkli olmas 2,9 trilyon dollar sağlamlıq və iqtisadi xərclərə səbəb yaranır ki, bu da gündə təxmini 8 milyard dollar olub.

Bələliklə, külək, günəş kimi təmiz enerji ehtiyatlarına keçid tək iqlim dəyişikliyinə görə yox, havanın şirkənməsi və sağlamlığın qorunmasına kömək olur.

4. Bərpa olunan enerji sahələrində iş yerləri yaradır

Bərpa olunan enerjiyə qoyulan istənilən hər investisiya mədən yanacaq sənayesindən demək

olar ki, üç dəfə çox iş yeri yaradır. IEA hesab edir ki, xalis sıfır emissiyaya keçid enerji sahəsində olan ümumi iş və tələbatın artmasına səbəb olacaq: demək olar ki, 2030-cu ilə qədər olacaq qalıq yanacaq istehsalında təxminən 5 milyona qədər iş yerləri itirilə bilər, təmiz enerjidə isə təxminən 14 milyona qədər yeni iş yerləri yaradılacaq. Ümumiyyətlə, bir çox ərazilərdə xalis qazanc əldə edilmişdir.

Bundan əlavə, enerji ehtiyatlatı ilə əlaqəli sənayelər daha 16 milyona qədər işçi tələb edəcək, məsələn, elektrikli nəqliyyat vasitələrinin və yüksək səmərəli cihazların istehsalında və yaxud hidrogen kimi innovativ texnologiya sahələrində yeni rollar yaranır. Bu o deməkdir ki, 2030-cu ilədək təmiz enerji, səmərəlilik, aşağı emissiyalı texnologiyalar sahəsində ümumilikdə 30 milyondan artıq sayda iş yerləri yaradıla bilər.

Ədalətli keçidi təmin etmək üçün, insanların ehtiyaclarını, hüquqlarını enerji keçidinin mərkəzində yerləşdirmək heç kəsin geridə qalmamasını təmin etməklə, mühüm formada əhəmiyyət kəsb edəcək.

5. Bərpa olunan enerji ehtiyatları iqtisadi mənə daşıyır

2022-ci ildə qalıq yaranan yanacaq sənayesinin subsidiyalasdırılmasına, o cümlədən açıq formalı subsidiyalar, vergi güzəştləri əlavə yaranan yanacaqların qiymətinə daxil olunmayan sağlamlığa və ətraf mühitə dəyən ziyanlar hesabına təxminən 7 trilyona qədər pul xərclənib.

Müqayisə etdikdə, 2050-ci ilədək investisiyaları xalis sıfırda endirmək üçün texnologiya, infrastruktur investisiyalarda daxil olmaqla, 2030-cu ilə qədər bərpa olunan enerji ehtiyatlarına ildə təxminən 4 trilyona dollara qədər sərmayə qoyulmalıdır.

İllkin xərclər məhdud resursları olan bir çox ölkələr üçün qorxulu ola bilər və çoxlarının keçidi həyata keçirmək üçün maliyyə və texniki dəstəyə ehtiyacı olacaq. Amma bərpa olunan enerjiyə investisiyalar öz bəhrəsini verəcək. Təkcə çirkənmənin və iqlim təsirlərinin azaldılması 2030-cu ilə qədər dünyaya ildə 4,2 trilyon dollar qədər qənaət edə bilər.

Bundan əlavə, səmərəli, etibarlı bərpa olunan texnologiyalar bazar qiymətlərinə daha az meylli bir sistem yarada və enerji təchizatı variantlarını şaxələndirməklə davamlılığı və enerji təhlükəsizliyini yaxşılaşdırıa bilər.

Iqlim dəyişikliyi ilə bağlı hər hansı müzakirədə bərpa olunan enerji, adətən, yüksələn temperaturun ən pis təsirlərinin qarşısını almaq üçün dünyanın həyata keçirə biləcəyi dəyişikliklər siyahısına başçılıq edir. Bunun səbəbi - günəş, külək kimi bərpa edilən enerji mənbələrinin karbon qazı və qlobal istiləşməyə töhfə verən digər istixana qazları buraxmamasıdır[2].

Təmiz enerjinin yalnız yaşıl olmaqdan daha çox tövsiyə edəcəyi şeylər var. Artan sektor iş yerləri yaradır, elektrik şəbəkələrini daha dayanıqlı edir, inkişaf etməkdə olan ölkələrdə enerjiyə çıxışı genişləndirir və enerji xərclərini azaltmağa kömək edir. Bütün bu amillər son illərdə külək və günəş elektrik enerjisi istehsalı üzrə yeni rekordlar qoyaraq bərpa olunan enerji intibahına töhfə verib.

Təxminən 150 il ərzində insanlar elektrik lampalarından tutmuş avtomobillərə, fabriklərə qədər hər şeyi enerji ilə təmin etmək üçün kömür, neft və digər qalıq yanacaqlara etibar ediblər. Qalıq yanacaqlar demək olar ki, etdiyimiz hər şeyə daxil edilmişdir və nəticədə bu yanacaqların yandırılması nəticəsində yaranan istixana qazları tarixən yüksək səviyyələrə çatmışdır.

İstixana qazları atmosferdəki istiliyi tutduqca, əks halda kosmosa qaçacaq, səthdə orta temperatur yüksəlir. Qlobal istiləşmə iqlim dəyişikliyinin bir əlamətidir, elm adamları indi planetimizin hava və iqlim sistemlərinə təsir edən mürəkkəb dəyişiklikləri təsvir etməyə üstünlük verirlər. Iqlim dəyişikliyi təkcə orta temperaturun yüksəlməsini deyil, həm də ekstremal hava hadisələrini, vəhişti təbiətin populyasiyalarının və yaşayış yerlərinin dəyişməsini, yüksələn

dənizləri və bir sıra digər təsirləri əhatə edir.

Bərpa olunan enerji mənbələrinin növləri

Hidroenergetika: Əsrlər boyu insanlar su axınına nəzarət etmək üçün bəndlərdən istifadə edərək çay axınlarının enerjisindən istifadə ediblər. Hidroenergetika dünyanın ən böyük bərpa olunan enerji mənbəyidir, Çin, Braziliya, Kanada, ABŞ və Rusiya aparıcı hidroenergetika istehsalçılarıdır. Hidroenergetika nəzəri cəhətdən yağış və qarla doldurulan təmiz enerji mənbəyi olsa da, onun bir sıra çatışmazlıqları da var.

Böyük bəndlər çay ekosistemlərini və ətrafdakı icmaları poza, vəhşi təbiətə zərər verə və sakinləri köçürə bilər. Hidroenergetika istehsalı lil yiğilmasına həssasdır və bu, tutumu poza bilər və avadanlıqlara zərər verə bilər. Quraqlıq da problemlər yarada bilər. 2018-ci ildə aparılan araşdırmağa görə, ABŞ-ın qərbində 15 il ərzində karbon dioksid emissiyaları normal yağıntı səviyyələri ilə müqayisədə 100 meqaton yüksək olub, çünkü kommunal xidmətlər quraqlıq nəticəsində itirilən su enerjisini əvəz etmək üçün kömür və qaza müraciət edib. Su anbarlarında çürüyən üzvi material metan buraxdıqından, hətta tam gücü ilə işləyən hidroenergetika da öz emissiya problemlərini daşıyır.

Külək enerjisi: Küləyi enerji mənbəyi kimi istifadə etmək 7000 ildən çox əvvəl başlamışdır. İndi elektrik enerjisi istehsal edən külək turbinləri bütün dünyada yayılır və Çin, ABŞ və Almaniya dünyanın aparıcı külək enerjisi istehsalçılarıdır. 2001-ci ildən 2017-ci ilə qədər dünya üzrə məcmu külək gücü 23,900 meqavatdan 539,000 meqavata qədər artıb.

Külək enerjisinin əksəriyyəti qurudakı turbinlərdən alınsa da, ən çox Böyük Britaniya və Almaniyada olan dəniz layihələri də ortaya çıxır. ABŞ-ın ilk dəniz külək stansiyası 2016-ci ildə Rod-Aylenddə açıldı və digər dəniz layihələri getdikcə genişlənməkdədir. Külək turbinləri ilə bağlı başqa bir problem onların quşlar və yarasalar üçün təhlükə olmasına, hər il yüz minlərlə insanı öldürür, şübhə toqquşmalardan və yaşayış yerlərinin itirilməsi və invaziv növlər kimi digər təhlükələrdən deyil, lakin kifayət qədərdir ki, mühəndislər bunu etmək üçün həll yolları üzərində işləyirlər. Vəhşi təbiətin uçması daha təhlükəsizdir.

Biz köhnə külək dəyirmanlarından çox uzaqlaşmışıq. Bu gün göydələnlər qədər hündürlüyü malik turbinlər - diametri təxminən bir o qədər geniş olan turbinlər bütün dünyada diqqət çəkir. Külək enerjisi bir elektrik generatorunu qidalandıran və elektrik enerjisi istehsal edən bir turbinin qanadlarını çevirir.



Şəkil 1. Külək enerjisi

Azərbaycan respublikası küləklər şəhəri olduğu halda ən az küləkli zona Zaqatala sayılır ki, bu bölgədə də küləyin illik orta sürəti 4-6 m/saniyədir. Bu da külək enerjisindən istifadəyə imkan verir. Deməli respublikamızın bütün bölgələrində külək enerjisindən istifadə edilməsi mümkündür.

ABŞ-da elektrik enerjisi istehsalının 9,2 faizini təşkil edən külək ölkədə ən ucuz enerji mənbələrindən birinə çevrilib. Ən yaxşı külək enerjisi ştatlarına Kaliforniya, Ayova, Kanzas, Oklahoma və Texas daxildir, baxmayaraq ki, turbinlər yüksək külək sürəti olan hər yerdə, məsələn, təpələrin zirvələri və açıq düzənliliklərdə və ya hətta açıq suda dənizdə yerləşdirilə bilər.

Günəş enerjisi: Evin damlarından tutmuş kommunal miqyaslı fermalara qədər günəş enerjisi bütün dünyada enerji bazarlarını yenidən formalasdırır. 2007-ci ildən 2017-ci ilə qədər olan onillikdə dünyada fotovoltaik panellərdən əldə edilən ümumi quraşdırılmış enerji tutumu 4300 faiz artıb.

Günəş işığını elektrik enerjisinə çevirən günəş panellərinə əlavə olaraq, günəş enerjisi (CSP) və istiliyini cəmləşdirmək üçün güzgülərdən istifadə edir və bunun əvəzinə istilik enerjisi alır. Çin, Yaponiya və ABŞ günəş transformasiyasına rəhbərlik edirlər, lakin günəş enerjisinin hələ çox yolu var, 2017-ci ildə ABŞ-da istehsal edilən ümumi elektrik enerjisinin təxmini 2 faizini təşkil edirdi. Günəş istilik enerjisi bütün dünyada isti enerji üçün də istifadə olunur.

Günəş panellərinin hazırlanmasında bir çox metallardan o cümlədən Cd, Te, Cu, İn qiymətli kimi qiymətli metalların istifadəsi onun həm iqtisadi cəhətdən əlverişli olmadığını, həm dəistismar müddəti başa çatdıqdan sonra panellərin utilizasiyasında müəyyən problemlər əmələ gəldiyini qeyd edə bilərik. Buna görə də külək enerjisindən istifadə əsasən də Azərbaycanın Abşeron ərazisi üçün çox əlverişlidi.



Şəkil 2. Günəş enerjisi

İnsanlar min illərdir ki, günəş enerjisindən məhsul yetişdirmək, isti qalmaq və quru qidalara hazırlamaq üçün istifadə edirlər. Milli Bərpa Olunan Enerji Bu gün biz günəş şüalarından bir çox şəkildə istifadə edirik - evləri və iş yerlərini qızdırmaq, suyu isitmək və cihazları gücləndirmək.

Günəş və ya fotovoltaik (PV) hüceyrələr günəş işığını birbaşa elektrik enerjisinə çevirən silikon və ya digər materiallardan hazırlanır. Paylanmış günəş sistemləri ya dam panelləri və ya bütün məhəllələrə enerji verən icma layihələri vasitəsilə evlər və bizneslər üçün yerli olaraq elektrik enerjisi istehsal edir. Günəş enerjisi təsərrüfatları minlərlə ev üçün kifayət qədər enerji istehsal edə bilər, günəş işığını hektar günəş hüceyrələrinə cəmləşdirmək üçün güzgülərdən istifadə edir. Üzən günəş fermaları ekoloji cəhətdən həssas olmayan çirkab su obyektlərindən və su obyektlərindən səmərəli istifadə ola bilər.

Günəş enerjisi ABŞ-in elektrik enerjisi istehsalının təxminən 3 faizini təmin edir (bəzi mənbələr onun 2022-ci ildə təxminən 4 faizə çatacağını təxmin edir). Lakin 2021-ci ildə bütün yeni generasiya gücünün 46 faizi günəş enerjisindən əldə edilib.

Günəş enerjisi sistemləri hava çırkləndiriciləri və ya istixana qazları istehsal etmir və onlar məsuliyyətlə yerləşdirildiyi müddətcə, əksər günəş panelləri istehsal prosesindən kənar ətraf mühitə az təsir göstərir.

Daha kiçik miqyasda, günəş şüalarından bütün evi enerji ilə təmin etmək üçün istifadə edə bilərik - istər PV hüceyrə panelləri, istərsə də passiv günəş ev dizaynı vasitəsilə. Passiv günəş evləri cənuba baxan pəncərələr vasitəsilə günəsi qarşılıqla və sonra beton, kərpic, plitələr və istilik saxlayan digər materiallar vasitəsilə istiliyi saxlamaq üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Bəzi günəş enerjisi ilə işləyən evlər kifayət qədər elektrik enerjisi istehsal edir ki, bu da ev sahibinə artıq enerjini yenidən şəbəkəyə satmağa imkan verir. Batareyalar həm də artıq günəş enerjisini gecə saatlarında istifadə etmək üçün, saxlamaq üçün iqtisadi cəhətdən cəlbedici bir üsuldur. Alımlar günəş pəncərələri və dam örtüyü kimi forma və funksiyani birləşdirən yeni nailiyyətlər üzərində çox çalışırlar.

Biokütlə: Biokütlə enerjisine etanol və biodizel, ağac, ağac tullantıları, poligonlardan çıxan bioqaz və bərk məişət tullantıları kimi bioyanacaqlar daxildir. Günəş enerjisi kimi, biokütlə də çevik enerji mənbəyidir, nəqliyyat vasitələrini yanacaqla təmin etmək, binaları qızdırmaq və elektrik enerjisi istehsal etmək qabiliyyətinə malikdir. Lakin biokütlə ciddi problemlər yarada bilər.

Qarğıdalı əsaslı etanolun tənqidçiləri, məsələn, qarğıdalı üçün ərzaq bazarı ilə rəqabət apardığını və zəhərli yosunların çıxırlıməsinə və digər ekoloji təhlükələrə səbəb olan eyni zərərlə kənd təsərrüfatı təcrübələrini dəstəklədiyini söyləyirlər. Eynilə, elektrik enerjisi yandırılmaq üçün ABŞ məşələrindən Avropaya odun qranullarının göndərilməsinin yaxşı bir fikir olub-olmaması ilə bağlı mübahisələr baş verdi. Bu arada, elm adamları və şirkətlər qarğıdalı sobasını, çirkab su çamurunu və digər biokütlə mənbələrini daha səmərəli şəkildə enerjiyə çevirmək yolları üzərində işləyirlər, əks halda tullantılar gedəcək materialdan dəyər əldə etməyi hədəfləyirlər.

Biokütlə bitki və heyvanlardan əldə edilən və bitkilər, tullantı ağacları və ağacları əhatə edən üzvi materialdır. Biokütlə yandırıldıqda kimyəvi enerji istilik kimi buraxılır və buxar turbininin köməyi ilə elektrik enerjisi istehsal edə bilir.

Biokütlə tez-tez səhvən təmiz, bərpa olunan yanacaq və elektrik enerjisi istehsalı üçün kömür və digər qalıq yanacaqlara daha yaşıl alternativ kimi təsvir edilir. Bununla belə, son elmlər göstərir ki, biokütlənin bir çox formaları, xüsusən də məşələr, qalıq yanacaqlardan daha yüksək karbon emissiyaları istehsal edir. Bioloji müxtəlifliyə mənfi təsirləri də var. Yenə də biokütlə enerjisinin bəzi formaları düzgün şəraitdə aşağı karbonlu seçim kimi xidmət edə bilər. Məsələn, mişar dəyirmanlarından çıxan yonqar və çiplər, əks halda karbonu tez parçalayacaq və buraxacaq, aşağı karbonlu enerji mənbəyi ola bilər.

Biokütlə enerjisini əldə etmək üçün Azərbaycanda kifayət qədər xammal olmadığını nəzərə alsaq hal-hazırda bu enerji növündən istifadənin səmərəli olmadığını qeyd etmək lazımdır.

Geotermal: Bəzi ölkələrdə yemək bişirmək və isitmək üçün minlərlə ildir istifadə edilən geotermal enerji. Yerin daxili istiliyindən əldə edilir. Geniş miqyasda, yeraltı buxar və isti su anbarları elektrik enerjisi istehsal etmək üçün iki kilometr və ya daha çox dərinliyə gedə bilən quyulardan istifadə edilə bilər. Daha kiçik miqyasda, bəzi binalarda istilik və soyutma üçün yerin bir neçə metr altında temperatur fərqlərindən istifadə edən geotermal istilik nasosları var.

Əgər nə vaxtsa isti bulaqda dincəlmisinizsə, geotermal enerjidən istifadə etmisiniz. Planetin mərkəzindəki süxurlardakı radioaktiv hissəciklərin yavaş-yavaş çürüməsi səbəbindən Yerin nüvəsi günəşin səthi qədər istidir. Dərin quyuların qazılması hidrotermal resurs kimi çox istiyeraltı suları səthə çıxarıır və daha sonra elektrik enerjisi yaratmaq üçün turbin vasitəsilə vurulur. Geotermal qurğular istifadə etdikləri buxarı və suyu yenidən rezervuara vurduqları halda, adətən aşağı emissiyalara malikdirlər. Yeraltı su anbarları olmayan yerlərdə geotermal qurğular yaratmağın yolları var, lakin onların artıq geoloji qaynar nöqtələr hesab edilən ərazilərdə zəlzələ riskini artırı biləcəyi ilə bağlı narahatlıqlar var.



Şəkil 3. Geotermal enerji mənbələri

Bərpa Olunan Enerjinin Artırılması Yolları

Dünyadakı şəhərlər, ştatlar və federal hökumətlər bərpa olunan enerjinin artırılmasına yönəlmış siyasətlər qururlar. Ən azı 29 ABŞ ştatı bərpa olunan enerji portfel standartlarını - bərpa olunan mənbələrdən enerjinin müəyyən faizini tələb edən siyasətlər müəyyən etmişdir. Hazırda dünyada 100-dən çox şəhər enerjisinin ən azı 70 faizini bərpa olunan mənbələrdən əldə etməklə öyür, digərləri isə 100 faizə çatmaq üçün öhdəlik götürür. Bərpa olunan enerji artımını təşviq edə biləcək digər siyasətlərə karbon qiymətləri, yanacaq qənaəti standartları və binanın səmərəliliyi standartları daxildir. Korporasiyalar da 2018-ci ildə rekord miqdarda bərpa olunan enerji əldə edərək fərq yaradırlar.

Bərpa olunan enerji sürətlə inkişaf edir, çünkü innovasiyalar xərcləri aşağı salır və təmiz enerji gələcəyi vədini yerinə yetirməyə başlayır. Amerika günəş və külək istehsalı rekordlar qırır və etibarlılığı xələl gətirmədən milli elektrik şəbəkəsinə integrasiya olunur.

Bu o deməkdir ki, bərpa olunan enerji sektorundakı çirkli qalıq yanacaqları getdikcə sıxışdıraraq karbon emissiyalarının və digər çirkənmə növlərinin daha az faydasını təklif edir. Lakin bərpa olunan kimi bazara çıxarılan bütün enerji mənbələri ətraf mühit üçün faydalı deyil. Biokütlə və böyük su elektrik bəndləri vəhşi təbiətə, iqlim dəyişikliyinə və digər məsələlərə təsirini nəzərdən keçirərkən çətin mübadilələr yaradır.

Çirkli enerji

Bərpa olunmayan və yaxud da çirkli enerjiyə enerji mənbələrindən neft, qaz və kömür kimi qalıq yanacaqlar da daxildir. Bərpa olunmayan enerji ehtiyatları yalnız məhdud sayda mövcuddur. Stansiyaya qaz vurduqda, biz tarixdən əvvəlki zamanlardan bu vaxta kimi mövcud olan xam neftdən təmizlənən məhdud resursdan istifadə edirik.

Bərpa olunmayan enerji mənbələri də adətən dünyanın müəyyən yerlərində olur ki, bu da onları bəzi ölkələrdə digərlərindən daha çox edir. Əksinə, hər bir ölkənin günəş işığına və küləyə çıxışı var. Bərpa olunan enerjiyə üstünlük vermək həm də ölkənin qalıq yanacaqla zəngin olan ölkələrdən ixracata olan asılılığını azaltmaqla milli təhlükəsizliyi yaxşılaşdırı bilər.

Bir çox bərpa olunmayan enerji mənbələri ətraf mühitə yaxud da insan sağlığına ziyan yarada bilər. Məsələn, neft qazması üçün Kanadanın boreal meşəsinin zolaqdan çıxarılması tələb edilir; frakinqlə əlaqəli zəlzələlərə və suyun kirlənməsinə səbəb olur; kömür elektrik stansiyaları havanı çırkləndirir. Bütün bu baş verən proseslər qlobal istiləşməyə kömək edir.

Digər Alternativ Enerji Mənbələri

Su elektrik enerjisi.

Hidroenergetika ABŞ-da elektrik enerjisi üçün ən böyük bərpa edilən enerji mənbəyidir, baxmayaraq ki, külək enerjisinin tezliklə liderliyi ələ keçirəcəyi gözlənilir. Hidroenergetika suya əsaslanır və generatorun turbin qanadlarını fırlatmaqla həmin suyun gücünü elektrik enerjisinə çevirir.

Milli və beynəlxalq səviyyədə böyük su elektrik stansiyaları və ya meqa bəndlər çox vaxt bərpa olunmayan enerji hesab olunur. Meqa-bəndlər təbii axınları yönləndirir və azaldır, buçaylara arxalanan heyvan və insan populyasiyalarının çıxışını məhdudlaşdırır. Diqqətlə idarəolunan kiçik su elektrik stansiyaları (quraşdırılmış gücü təxminən 40 meqavattdan azdır) ətraf mühitə o qədər də böyük ziyan vurmağa meylli deyillər, çünki onlar axının yalnız bir hissəsini yönləndirirlər.

Ölkəmizin ərazi bütövülüyünün bərpa edilməsini və bərpa olunmuş torpaqlarımızda kifayət qədər bol sulu çayların olması su elektrik stansiyalarından istifadənin genişləndirilməsini vurğulamaq yerinə düşər[3].



Şəkil 4. Su elektrik stansiyası

Okean

Gelgit və dalğa enerjisi hələ də inkişaf mərhələsindədir, lakin okean həmişə ayın cazibə qüvvəsi ilə idarə olunacaq, bu da onun gücünü istifadə etməyi cəlbedici bir seçim edir. Bəzi gelgit enerjisi yanaşmaları vəhşi təbiətə zərər verə bilər, məsələn, bəndlər kimi işləyən və okean körfəzində və ya laqunda yerləşən gelgit barajları. Gelgit gücü kimi, dalğa gücü də suyun səthində və ya onun altındakı bənd kimi strukturlara və ya okean dibinə lövbərlənmiş cihazlara əsaslanır.

Geotermal istilik nasosları

Geotermal texnologiya tanınan bir prosesə yeni bir yanaşmadır - soyuducunuzun arxasındaki rulonlar yeməkləri təzə və sərin saxlamaq üçün içəridən istiliyi çıxaran mini istilik nasosudur. Evdə geotermal və ya geomübadilə nasosları yayda evləri sərindəmək və qışda evləri isitmək və hətta suyu qızdırmaq üçün yerin sabit temperaturundan (səthdən bir neçə fut aşağıda) istifadə edir.

Geotermal sistemlərin quraşdırılması əvvəlcə bahalı ola bilər, lakin adətən 5-10 il ərzində öz bəhrəsini verir. Həm də ənənəvi kondisionerlərdən daha səssizdirlər, daha az texniki xidmət problemi var və daha uzun müddət xidmət edirlər[4].

Kiçik külək sistemləri

Həyətdəki külək sistemi Qayıqlar, fermerlər və hətta mobil telefon şirkətləri müntəzəmolaraq kiçik külək turbinlərindən istifadə edirlər. Dilerlər indi də ev sahibləri üçün külək turbinlərinin quraşdırılmasına, quraşdırılmasına və saxlanmasına kömək edir, baxmayaraq ki, bəzi DIY həvəskarları turbinləri özləri quraşdırırlar. Elektrik ehtiyaclarınızdan, küləyin sürətindən və ərazinizdəki rayonlaşdırma qaydalarından asılı olaraq, külək turbini sizin elektrik şəbəkəsinə olan etibarınızı azalda bilər.

Topladığınız enerjinin satışı

Külək və günəş enerjisi ilə işləyən evlər ya tək dayana bilər, ya da enerji provayderi tərəfindən təmin edilən daha böyük elektrik şəbəkəsinə qoşula bilər. Əksər ştatlarda elektrik xidmətləri ev sahiblərinə yalnız istehlak etdikləri şəbəkə ilə təchiz edilmiş elektrik enerjisi ilə istehsal etdikləri arasındakı fərqi ödəməyə imkan verir - bu, xalis ölçmə adlanan prosesdir. Əgər istifadə etdiyinizdən daha çox elektrik enerjisi istehsal etsəniz, provayderiniz bu gücün pərakəndə satış qiymətini sizə ödəyə bilər.

Bərpa olunan enerji və siz

Bərpa olunan enerji mənbələrini təbliğ etmək və ya onlardan evinizdə istifadə etmək təmiz enerji gələcəyinə keçidi sürətləndirə bilər. Hələ günəş panellərini quraşdırma bilməsəniz belə, təmiz enerji mənbəyindən elektrik enerjisini seçə bilərsiniz. Əgər kommunal xidmətinizdə bərpa olunan enerji mövcud deyilsə, istifadənizi kompensasiya etmək üçün bərpa olunan enerji sertifikatları ala bilərsiniz.

Nəticə

1. Azərbaycan ərazisində küləyin orta illik sürətinin kifayət qədər olması, külək enerjisindən istifadənin artırılmasına təkan vermiş olur.

2. Azərbaycanda potensial axar suların olması, yeni su elektrik stansiyalarının inşasının vacib olduğunu göstərir.

Ədəbiyyat

1. Alternativ enerji mənbələri (http://ecosoil.bsu.edu.az/az/news/alternativ_enerji_mnblri) Arxivləşdirilib (https://web.archive.org/web/20211022071341/http://ecosoil.bsu.edu.az/az/ne ws/alternativ_enerji_mnblri) 2021-10-22 at the Wayback Machine Bakı Dövlət Universiteti Ekologiya və Torpaqşunaslıq Fakültəsi
2. Əliyev R.N. Alternativ enerji və ekologiya. 2015, s. 93-94
3. Qasımlı V., Vəliyev Z., Hümbətov M., Hacıyev Ş., Nəsibova G. Enerji səmərəliliyi və alternativ mənbələr. 2014, s. 61-62.
4. Мирзоева С.М., Мирзоев Р. К. Развитие возобновляемой энергетики и перспективы трансформации тэк в азербайджане. Проблемы энергетики. № 4, 2022, с. 2-3

RENEWABLE ENERGY – POWERING A SAFER FUTURE

V.F. Rzayeva¹, Sh.Z. Goyushov²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ vusaler264@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

² <http://orcid.org/0000-0001-9828-9524>

ABSTRACT

As the use of renewable energy sources in the world continues to grow, the main goal is to modernize Azerbaijan's electricity grid, making it smarter, safer and better integrated between regions.

A large part of the greenhouse gases that cover the earth and retain the sun's heat are produced by burning fossil fuels to generate electricity and heat.

Fossil fuels such as coal, oil and gas are the largest contributors to global climate change, accounting for more than 75% of global greenhouse gas emissions and nearly 90% of all carbon dioxide emissions.

To avoid the worst effects of climate change, emissions must be cut in half by 2030 and reach net zero by 2050.

Solar, wind, water, waste, and heat from the Earth, the abundant renewable energy sources around us are replenished by nature, releasing little greenhouse gases or pollutants into the air.

Fossil fuels still account for more than 80% of global energy production. Currently, about 29% of electricity is obtained from renewable sources.

Keywords: renewable energy, fuel industry, wind energy, solar energy, dirty energy, geothermal.

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГИЯ – ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОГО БУДУЩЕГО

В.Ф. Рзаева¹, Ш.З. Гоюшов²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ vusaler264@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

² <http://orcid.org/0000-0001-9828-9524>

АБСТРАКТ

Поскольку использование возобновляемых источников энергии в мире продолжает расти, основной целью является модернизация электросети Азербайджана, делая ее более умной, безопасной и лучше интегрированной между регионами.

Большая часть парниковых газов, покрывающих Землю и сохраняющих солнечное тепло, образуется в результате сжигания ископаемого топлива для выработки электроэнергии и тепла.

Ископаемые виды топлива, такие как уголь, нефть и газ, вносят наибольший вклад в глобальное изменение климата: на их долю приходится более 75% глобальных выбросов парниковых газов и почти 90% всех выбросов углекислого газа.

Чтобы избежать наихудших последствий изменения климата, выбросы необходимо

сократить вдвое к 2030 году и достичь чистого нуля к 2050 году.

Солнечная энергия, ветер, вода, отходы и тепло Земли — обильные возобновляемые источники энергии вокруг нас пополняются природой, выделяя в воздух небольшое количество парниковых газов или загрязняющих веществ.

Ископаемое топливо по-прежнему составляет более 80% мирового производства энергии. В настоящее время около 29% электроэнергии получают из возобновляемых источников.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, топливная промышленность, ветроэнергетика, солнечная энергетика, грязная энергетика, геотермальная энергия.

İQLİM DƏYİŞMƏSİ, EKOLOJİ AMİLLƏR VƏ SAĞLAM QIDA

H.H. Əsədov¹, K.Ə. Sadıqova²

^{1,2} Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Dendrologiya İnstitutu, Azərbaycan, Bakı

² kemale.sadiqova1960@mail.ru

XÜLASƏ

Məqalədə Abşeron yarımadasında iqlim dəyişgənliyi, ekoloji amillər, Ənginar bitkisinin insan sağlamlığına müsbət təsiri haqqında məlumat verilir. Müasir dövrdə iqlim dəyişmələri nəticəsində ekoloji amillərdən istilik və işıqlanmanın, atmosfer havasında karbon qazının (CO_2) artması öz təbii miqdarını 0,03%-dən 0,042%-ə çatması və planetimizin temperatur göstəricisini isə xeyli artırılmışdır. Bu artım bütün başqa coğrafi ərazilərdə olduğu kimi, Abşeron yarımadasında orta illik temperatur $+4 - +5^\circ\text{C}$ -dək yüksəlmışdır. Abşeronda işıqlanma nisbətən yüksək, temperatur, nisbi rütubət çox azdır. Buranın təbii suyu (dəniz suyu və quyu sularıdır). Ərazinin atmosfer havası xeyli qarışıq, iri sənaye şəhərlərdə oksigenin miqdarı isə 18,0 və 18,4%, olub normativdən xeyli aşağıdır. İqlim dəyişmələri bütün canlılar kimi bitkilərə də öz təsirini göstərməkdədir. Odur ki, onların qorunması əsas prioritet tədqiqatlardan biri hesab edilməlidir.

İnsan cəmiyyətinin sağlam gələcəyi üçün keyfiyyətli qidalanma əsas şərtlərdir. Sağlam qida peosesində tərəvəzlərin istifadə edilməsi çox faydalıdır. Vitamin, mineral və antioksidant maddələr baxımından Ənginar bitkisi çox zəngindir. Bu bitkinin respublikamızda daha geniş becərilmə və istifadə olunması, elmi əsasda ətraflı öyrənilməsi məqsədə uyğundur.

Açar sözlər: Abşeron yarımadası, abiotik təsirlər, tərəvəz, əginar, tibbi əhəmiyyəti.

Giriş

Son illər bəşəriyyəti narahat edən əsas problemlərdən biri iqlim dəyişmələri nəticəsində yer kürəsində baş verən ciddi dəyişgənliklərdir. Buraya temperaturun artması, su qötlüyü, havanın texnogen çirkənməsi və s. aiddir. Məlumdur ki, iqlim dəyişmələrinə səbəb olan ekoloji mühit şərait, ekoloji amillərin əsas göstəricisi isə abiotik təsirlərdir. Son vaxtlar torpaq, su, hava, temperatur və s. xeyli dəyişkəndir. Bildiyimiz kimi, təbii şəraitdə maddələrin və elementlərin dövranı mövcuddur. Lakin hal-hazırda təbii dövranda mövcud olan tənzimləmə prosesi tam icra edə bilmir. Əvvəllər okean və dənizlər təbii dövranı tənzim edərdilər. Amma müasir dövrdə baş verən mühəribələr, kosmik uçuşlar və hərbi sınaqlar, müxtəlif nəqliyyat vasitələrinin sürətləartması, sənaye müəssisələrin geniş miqyaslı fəaliyyəti və s. bizi əhatə edən biosfer, atmosfer və stratosferi belə təsir etdiyindən su, hava və torpağın tərkibini müxtəlif zəhərli komponentlərlə xeyli zənginləşdirmişdir. Yer kürəsində iqlim dəyişmələri ilə əlaqədər olaraq, bir çox ölkələrdə su qılığının yaranmışdır. İnsanlar şirin su üçün mühəribələr belə aparılır. Su olmadiqda isə heç bir kənd təsərrüfatı işləri aparılması mümkün deyildir. Bu istiqamətdə BMT həyacan təbili calmaqdadır.

Son illər dünyada qida təhlükəsizliyi məsələlərinin ön plana çəkilməsi insan cəmiyyətinin sağlam gələcəyi üçün aktuallıq məqsəd kəsb edir. Azərbaycan Respublikasının bitki florası müxtəlif çeşidli meyvələrlə zəngindir. Meyvəçilik kənd təsərrüfatının ən qədim sahələrindən biridir. Yerli əhali meyvələrdən qida məhsulu kimi istifadə edir. Eyni zamanda çox qədimdövrdən xalq arasında meyvələrin əksəriyyəti müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş istifadə

etmişlər. Təzə meyvələr vitaminlərin zəngin mənbəyidir. Qeyd edəkki, həm də insanların müxtəlif dərman bitkiləri vasitəsilə müalicə edildiyi hamimizə məlumdur. Tərəvəzlər həyatımızda yalnız qida deyil, həm də müalicəvi təsirə malik dərman vasitəsidir [1, 2]. İnsanların sağlamlığına müsbət təsirini və bir sıra xəstəliklərin müalicəsində faydalılığını nəzərə alaraq Abşeron yarımadasında becərilən Cynara L. — Ənginar bitkisi haqqında məlumat verməyi məqsədə uyğun hesab edirik.

Material və metodika

Tədqiqat işi 2022-2023-cü illərdə Dendrologiya İnstitutunun eksperimental sahəsində Əkin ənginari - (*Cynara scolymus L.*) növü üzərində aparılmışdır. *Cynara L.* cinsi növlərinə aid bir sıra ədəbiyyat mənbələri araşdırılmış və tədqiqatın yerinə yetirilməsi üçün müxtəlif metodlara istinad edilmişdir. Apardığımız tədqiqatda növün taksonomik tərkibi A.Enqlər-Prantl və 2016-ildə qəbul edilmiş APG IV (Angiosperm Phylogeny Group IV) sistemlərinə istinad edilmişdir [3]. Tədqiq olunan növ üzərində fenoloji müğahidələr Botanika bağlarında istifadə olunan standart metodlar əsasında aparılmışdır [4]. Toxumlarından alınan yağıñ fotokimyəvi tərkibi “Kristal” 2000 Mmarkalı qaz-maye xromatoqrafiya cihazı vasitəsilə öyrənilmişdir [5].

Nəticələr və müzakirələr

Əkin ənginari hündürlüyü 2,5-m-ə qədər boy atan, yerüstü hissəsi göy-yaşıl rəngdə olan çoxillik ot bitkisidir. Vətəni Aralıq dənizi ölkələridir. Azərbaycanda Lerik, Şamaxı, Abşeron rayonlarında becərilir. Gövdə və yarpaqları sıx tükcüklərlə örtülmüşdür. Gövdəsi düzdur, ətli, yoğun çoxlu sayıda (1-15) budaqlanan olur. Mil kök sisteminə malikdir, çoxlu sayıda yan köklər əmələ gəlir.

Əkin ənginari (*Cynara scolymus L.*) növünün toxumları Abşeron ərazisindən yiğilmişdir. Tədqiqat zamanı toxumlar torpağa səpilməmişdən 15 gün əvvəl 1-2°C temperaturda nəmlı qumun içərisində 10-15 gün saxlanılmış, fefral ayının II ongönlüyündə Dendrologiya İnstitutunun istixana və açıq şəraitində əkilmişdir.

Cədvəl 1. Tədqiq olunan növün toxumlarının torpaqda cüçərmə qabiliyyəti

Növ	istixana şəraitində			açıq sahədə		
	səpin vaxtı	cüçərmə vaxtı	cüçərmə %	səpin vaxtı	cüçərmə vaxtı	cüçərmə %
<i>Cynara scolymus L.</i>	05.03.2023	25.04.2023	80-95	07.03.2023	01.04.2024	60-65



Şəkil 1. *Cynara scolymus* L. növünün çiçəkləməsi

Yarpaqları iri dilimli, xırda, lələkvari bölümlü, səthi açıq mavi, alt hissəsi gümüşü rəngli, six tüklü olub, uzunluğu 120 sm-ə, eni isə 50 sm-ə qədər artır. Ciçəkləri göy, bənövşəyi, bəzən ağ rəngli olur, şarvari, yarımdairəvi, iri səbət ciçək qrupunda çarpez toplanır. Qönçələməsi may, çiçəkləməsi iyun, toxumun yetişməsi iyul-avqust ayına təsadüf edir (Şək. 1).

Aparduğumiz fenoloji müşahidələrə əsasən Abşeron şəraitində əkin ənginəri növünün 1 il ərzində hündürlüyü 70-90 sm, çətirin diametri 80-100 sm olmuşdur. Səbət ciçək qrupunun diametri 10-20 sm-dir. Gövdənin üzərində 4-5 ədəd səbət ciçəyi müşahidə olunmuşdur. Avqust ayında toxumlar yetişir. Bir meyvənin içərisində 100-150 ədəd toxum olur. Toxumları qara rəngli, 5-8 sm uzunluqda, yumurtavarıdır. Toxumlarında 30%-ə qədər yağ vardır. 1000 ədəd toxumunun çəkisi 45-55 qramdır.

Cədvəl 2. Əkin ənginəri növündən alınan yağı “Kristal” 2000M markalı qaz-maye xromatoqrafiyasında aparılan analizinin nəticələri 1 sayılı cədvəldə göstərilmişdir.

Vaxt dəqiqə ilə	Aşkar edilən komponent	Sahə m ²	Hündürlük sm-lə	Sahə %	Maddənin miqdarı (ml)
8,401	a - pinen	374,188	79,153	3,009	0,0060
9,899	Carene-3	3,952	2,677	0,032	0,00006
10,151	a-terpinen	808,949	322,736	2,506	0,0050
13,147	terpinolen	335,262	54,661	2,696	0,0053
13,330	Cyclohexanae 5-m	738,221	211,068	5,937	0,0118
14,087	linaool	1218,240	244,392	9,797	0,0195
14,614	cariophyllene	305,079	83,663	3,156	0,0063
15,007	bornyl acetate	240,346	50,766	1,933	0,0038
15,149	citronellol	392,458	59,311	3,156	0,0063
16,117	a-terpineol	177,300	40,135	1,426	0,0028
16,186	estragole	276,615	60,818	2,225	0,0044
16,275	kamfen	228,872	59,099	1,841	0,0036
16,417	mirtenol	175,457	46,988	1,411	0,0028
16,559	nerol	1158,361	294,193	9,316	0,0186
16,890	geraniol	74,121	22,316	0,596	0,0011
16,969	camphor	31,506	10,647	0,253	0,0005
17,197	citronelly butyrate	1441,283	338,260	11,591	0,0238

17,595	a-terpenilacetat	11,141	4,547 0	0,090	0,00018
17,303	geranyl oleate	110,528	4,020	0,889	0,0017
19,705	neril acetat	34,297	19,705	0,276	0,00055
	citronellyl tiglate	9,637	27,184	0,078	0,00015
20,234	geranilacetat	31,955	9,859	0,257	0,0005
21,375	cedrol	91,725	15,409	0,738	0,0014
23,638	1 H Cycloprop [E] azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trim-4m	29,524	7,644	0,237	0,00047
24,015	Thymol	175,514	19,110	1,412	0,0028

Ənginar istilik və işiq sevən bitki olduğundan Abşeron şəraitində günəşli ərazilərdə öz inkişafını yaxşı davam etdirir, çiçəkləməsini normal keçirir və yaxşı toxum verir, uzun müddət (30-40 il) eyni yerdə inkişafını davam etdirir. Gövdəsi, yarpaqları qalın olduğundan güclü külək bu bitkiyə ziyan vura bilmir. Quraqlığa davamlı, istilik və işiqsevəndir. Ekoloji cəhətdən davamlı, xüsusi qayğıya ehtiyac duymayan bitkidir. Xəstəlik və ziyanvericilərə qarşı davamlıdır [6].

Ənginarın müalicəvi xüsusiyyətləri qədim zamanlardan məlumdur. Tərkibində sinarin qlikozidi, aşı maddələri, şəkər, piyli və qatranlı maddələr, üzvü turşular, provitamin, A, C və B qrupu vitaminləri və digər maddələr vardır. Xalq təbabətində və tibdə ənginarın yarpaqları, çiçəkləri, meyvələri və kökləri müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində tətbiq olunur. Onun gülünün dibi və yarpaqlarının lətli hissəsi yeməlidir. Ən ləzzətli hissəsi gülünün dibi hesab olunur. Bitkinin yarpaqlarının ləti sousa batırılaq, gülünün dibi isə salatlara qatılıraq yeyilir. Tərkibində inulin maddəsi olduğundan onun şəkər xəstəliyi olan insanların rasionunda istifadəsi faydalıdır. Ənginar qanda xolesterin və triqlitseridlərin səviyyəsini aşağı salan dərman preparatlarının hazırlanmasında istifadə edilir. Ənginar hazırlanan dərman preparatları, əczaçılıq baxımından, qaraciyərə müsbət təsir göstərir. Safra əmələ gəlməsini və çıxmasını stimullaşdırır. İnsan orqanizmindən toksinləri, ağır metal duzlarını, radionuklidləri çıxarır. Qaraciyərin antitoksik qabiliyyətini gücləndirir və intokasiya əleyhinə təsir göstərir, həzmi yaxşılaşdırır və həddindən artıq yemək xoşagelməz hissələrini asanlıqla aradan qaldırır. Sidikqovucu təsir göstərir və bədəndən artıq mayenin çıxarılmasını sürətləndirir, yağ hüceyrələrindən yağ çıxarılmasını təşviq edir və buna görə də hər hansı bir pəhrizin əsas tərkib hissəsidir. O cümlədən, ürəkbulanma, ağırliq hissi, şişkinlik və zəif qaraciyər funksiyasından qaynaqlanan ağrılar üçün faydalıdır [7, 8]. Ənginar dərmanları öd daşı olan xəstələr üçün yaxşı hesab olunur. Ənginarın ağrıksıcı, antivirus və antiallerqik xüsusiyyətləri də mövcuddur. Ondan kosmetik məhsulların istesalında da istifadə edilir. O, kosmetik, krem, süd, tonik və üz maskaların tərkibində dəyərli inqrediyent kimi istifadə olunur. Dərini müdafiə edir, təmizləyici, dizinfeksiya edici və dərini dartma effektini verir. Yaxşı bal verən bitkidir, lif, sabun istehsalında rəng almaq məqsədilə istifadə olunur.

Nəticə

İqlim dəyişmələri nəticəsində bitkilərin istiliyə və quraqlığa davamlılığı, müasir dövrümüzdə zəhərli qazlara və tullantılara davamlı olan növlərin müəyyən edilməsi və onların qorunması prioritet tədqiqatlardan biri hesab edilməlidir.

Cynara L. Ənginar vitamin, mineral, antioksidant maddələr, flavanoidlər baxımından zəngin olmaqla bərabər, olduqca faydalıdır. Bildiyimiz kimi, artıq bir neçə ildir ki, dünyada koronavirusla mübarizə aparılır. Xəstəliyin müalicəsi zamanı çoxlu sayıda dərman preparatlarından istifadə olunur, bu zaman qaraciyərdə funksional pozğunluqlar baş verir. Bu kimi hallarda Ənginar cinsi növlərinin tərkibində synarin, nerol və neril asetat olduğundan

ekstraktlarının istifadəsi qaraciyər toxumasının zədələnməsinin qarşısını alaraq funksiyasını bərpa etməsinə kömək edir. Göründüyü kimi, ənginar çox qiymətli bitkidir, lakin respublikamızda çox az tanınır. Onun respublikamızda çox geniş becərilməsi və tibbi məqsədlər üçün istifadəsi, eləcə də elmi əsasda öyrənilməsi şox vacibdir. Ənginar - (*Cynara L.*) çoxsahəli xüsusiyyətlərə malik, qiymətli və faydalı olduğundan xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində dərman, qida, tərəvəz, heyvanlar üçün yem və s. bitki kimi tətbiq olunması məqsədyönlüdür.

References

1. Mayis Qasımov, Tofiq Məmmədov. Fitoterapiya. Bakı, "Elm", 2014, s. 4-7.
2. Meyvə və tərəvəz bitkilərinin müalicə əhəmiyyəti. Bakı.: "Marif", 1990 s. 126.
3. T.S. Məmmədov, Ə.S. İbrahimov, F.X. Nəbiyeva. Abşeron florasının taksonomik spektri. Bakı, nəş. "Elm", 2021, s. 254.
4. Методика фенологических наблюдений в ботанический садах СССР // Бюлл. Гл. ботан. Сада АН СССР, 1979 , вып. 113, с. 3-8.
5. T.S.Mammadov, K.A.Sadiqova, Sh. Albaliyeva. Botanical Deserption and Phytoshemical Composition of Globe Artichoke (*Cynara scolymus L.*) -Lntrduced in Absheron - Bulletin of Science and Practice, 2022, T. 8. №5, c.79-86.
6. T.S.Məmmədov, H.H.Əsədov. Bitki ekologiyası. Bakı – «Elm», 2014, s. 169-174.
7. Asif Mehraliyev. Bağbanın konspekti. «Vektor» Beynəlxalq nəşrlər ev. Bakı, 2017, s. 121- 127.
8. Elman Rzayev. Bəzi xəstəliklərin müalicəsində bitkilərin şəfaverici rolu. Bakı: Qanun Nəşriyyatı, 2013, s. 11-12.

CLIMATE CHANGE, ENVIRONMENTAL FACTORS AND HEALTHY FOOD

H.H. Asadov¹, K.A. Sadygova²

^{1,2} Dendrology Institute of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
² kemale.sadigova1960@mail.ru

ABSTRACT

The article provides information on climate variability, ecological factors, and the positive effect of the artichoke plant on human health in the Absheron peninsula. In modern times, as a result of climate changes, the increase of heat and light, carbon dioxide (CO₂) in atmospheric air from environmental factors has reached its natural amount from 0.03% to 0.042%, and the temperature of our planet has increased significantly. This increase, as in all other geographical areas, the average annual temperature on the Absheron Peninsula has increased to +4 - +5°C. In Absheron, illumination is relatively high, temperature and relative humidity are very low. Natural water here (sea water and well water). The atmospheric air of the area is very mixed, and the amount of oxygen in large industrial cities is 18.0 and 18.4%, which is much lower than the norm. Climate changes affect plants as well as all living things. Therefore, their protection should be considered one of the main research priorities.

Quality nutrition is the main condition for a healthy future of the human population. It is very beneficial to use vegetables in a healthy diet. Artichoke plant is very rich in vitamins, minerals

and antioxidants. Wider cultivation and use of this plant in our republic, detailed study on a scientific basis is appropriate.

Keywords: Absheron peninsula, abiotic effects, vegetable, aginar, medical importance.

ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЗДОРОВОЕ ПИТАНИЕ

Асадов Х.Х.¹, К.А. Садыгова²

^{1,2} Институт Дендрологии Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

² kemale.sadigova1960@mail.ru

АБСТРАКТ

В статье представлены сведения об изменчивости климата, экологических факторах и положительном влиянии растения артишока на здоровье человека на Апшеронском полуострове. В современное время, в результате изменения климата, увеличения тепла и света, содержание углекислого газа (CO₂) в атмосферном воздухе от факторов внешней среды достигло естественного количества от 0,03% до 0,042%, а температура нашей планеты значительно возросла. . В результате этого повышения, как и во всех других географических районах, среднегодовая температура на Апшеронском полуострове выросла до +4 – +5оС. На Апшероне освещенность относительно высокая, температура и относительная влажность очень низкие. Вода здесь природная (морская и колодезная). Атмосферный воздух района очень перемешан, а количество кислорода в крупных промышленных городах составляет 18,0 и 18,4%, что значительно ниже нормы. Климатические изменения влияют как на растения, так и на все живые существа. Поэтому их защиту следует считать одним из главных приоритетов исследований.

Качественное питание – главное условие здорового будущего человечества. Очень полезно использовать овощи в здоровом питании. Растение артишок очень богато витаминами, минералами и антиоксидантами. Целесообразно более широкое выращивание и использование этого растения в нашей республике, детальное изучение на научной основе.

Ключевые слова: Апшеронский полуостров, абиотические эффекты, овощ, артишок, медицинское значение.

ƏTRAF MÜHİT VƏ İNSANLARIN SAĞLAM QİDALANMA PROBLEMI

T.H. İsgəndərova

Gəncə Dövlət Universiteti, Azərbaycan, Gəncə
isgandarova65@mail.ru

XÜLASƏ

Texnogen sivilizasiya əsri olan müasir dövrdə insanların sağlam qidalanması çox aktual problemlərdən biridir. Belə ki, düzgün qidalanma - orqanizmin sağlamlığını şərtləndirən ən zəruri amillərdəndir. Problemin həll edilməsi üçün əhalini ekoloji təmiz qida məhsulları ilə təmin etmək çox vacibdir. Bunun üçün ölkəmizdə bir sıra real imkanlar vardır. Belə ki, Respublikamızın ərazisində təbii yayılmış meşələrdə 1536 cinsə aid olan 150 növ yabanı meyvə və giləmeyvə bitkilərinə təsadüf etmək mümkündür. İşğaldan azad olunmuş ərazilərin bu baxımdan böyük potensiala malik olduğunu da xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır. Həmin ərazilərdə təbii yayılmış meşələrdə min bir dərdin dərmanı olan çoxlu sayıda meyvə və giləmeyvələr rast gəlmək olar. Onlar əhalinin ekoloji təmiz və orqanizm üçün tamamilə təhlükəsiz məhsullardan istifadə etməklə sağlam qidalanması üçün çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Respublikamızın hüdudları daxilində ən müxtəlif ərazilərdə təbii yayılmış meşələrdə bitən belə meyvə və giləmeyvələri tədarük etmək, onların müvafiq qaydada satışını təşkil etmək əhalinin sağlam qidalanmasında böyük rol oynaya bilər. Məqalədə bütün bu məsələlər haqqında məlumatlar verilmişdir.

Açar sözlər: ətraf mühit, sağlamlıq, qidalanma, ksenobiotiklər, pestisid, meyvə, giləmeyvə.

Giriş

Elm və texnologiyanın sürətli inkişafı, bizi bütünlüklə əhatə edən və min bir tellərlə bağlı olduğumuz ətraf mühitin aramsız çirkənməsi, eləcə də getdikcə daha sürətlənməkdə olan urbanizasiya prosesləri müasir dövrdə insanların sağlam qidalanmasına ciddi şəkildə mənfi təsir etmiş, öldürücü rol oynamışdır. Coxsayılı ekoloji problemləri ilə xarakterizə edilən yaşadığımız müasir dövrdə dünya əhalisinin təqribən 2,5 milyardı su çatışmazlığı və ya suyun çirkənməsi, eləcə də qeyri-sanitar ətraf mühit şəraitinin arzuolunmaz təsirlərinin nəticəsində meydana gələn müxtəlif xəstəliklərdən əziyyət çəkir. Danılmaz faktdır ki, müasir dövrümüz üçün xarakterik olan texnogen sivilizasiya insanların daha da rahat yaşamları ilə bağlı çoxsaylı üstünlükləri meydana gətirsə də, onları bir sıra mühüm həyatı əhəmiyyətli məsələlərdən məhrum etmiş, ciddi sosial- ekoloji problemlərlə üz-üzə qoymuşdur. Hazırda Planetimizin sakinlərinin böyük əksəriyyəti sağlam qidalanmaq üçün ekoloji təmiz qida məhsullarını əldə etməkdə çox böyük çətinliklər çəkirlər.

Aparılan araşdırmların nəticələri göstərir ki, hazırda dünya əhalisinin çoxu düzgün qidalanmir. Belə ki, bizə təbiətin bəxş etdiyi təbii məhsulları "öldürücü texnologiya" ilə məhv edir, onları bişirir, qızardır, konservləşdirirlər. Nəticədə isə, biz insanlar orqanizmə demək olar ki, lazımsız müəyyən bir qida məhsulu alırıq ki, bu da sağlamlıq üçün çox təhlükəli və yolverilməzdir. Əhalinin sağlamlıq səviyyəsinin get-gedə aşağı düşməsi, uzunömürlüyün nəzərəçarpan həddə qısalması, müalicəsi çox çətin, bəzən isə, hətta mümkünsüz olan təhlükəli xəstəliklərin artması və onların cavanlaşması keyfiyyətsiz qida məhsullarının düzgün olmayan

qəbulu ilə bağlıdır. Ona görə də əhalinin ekoloji təmiz və sağlamlıq üçün tamamilə təhlükəsiz olan, vitaminlərlə, mineral maddələrlə zəngin məhsullarla sağlam qidalanması müasir dövrün ən aktual problemlərindən biridir.

Nəticələr və onların təhlili

Qidalanma - orqanizmin sağlamlığını şərtləndirən ən mühüm amillərdəndir. Qəbul edilən hər bir qidanın orqanizmə bioloji təsirinin xüsusiyyətlərinə görə hazırda insanlar üçün 4 qidalanma növü vardır (cədvəl 1).

Cədvəl 1. İnsanlar üçün qidalanma növləri

Sıra sayı	Qidalanmanın növü	Qidalanmanın əsas mahiyyəti və qidanın orqanizmə bioloji təsirinin xüsusiyyətləri
1	Profilaktik	Sağlam insanlar üçün profilaktik qidalanmadır, qeyri-infeksiyon xəstəliklərin - ateroskleroz, hipertoniya, şəkərli diabet, həzm sisteminin xəstəlikləri və s. inkişafının qarşısını alır.
2	Müalicəvi - profilaktik	Orqanizmin kimyəvi, fiziki və bioloji amillərin təsirlərinə qarşı müqavimətini gücləndirən qidalanın qoruyucu təsirlərinə əsaslanan əlverişsiz istehsalat şəraitində çalışan sağlam insanların qidalanmasıdır. Xüsusi pəhrizlər, vitaminlər, eləcə də süd, fermentləşdirilmiş süd məhsulları və pektin geniş istifadə olunur.
3	Müalicəvi	Pəhriz, qidanın farmakoloji təsirinə əsaslanan, müəyyən xəstəliklə pozulmuş homeostazi bərpaya malik olan xəstə insanın qidalanmasıdır.
4	Rasional	Müxtəlif xəstəliklərin baş verməsinin qarşısını almaq üçün qidanın xüsusi qabiliyyətinə əsaslanan sağlam insanların qidalanmasıdır. Cins, yaş, əmək fəaliyyətinin xarakteri, yaşayış yerlərinin iqlim xüsusiyyətləri nəzərə alınmaqla fizioloji cəhətdən tam müvafiq qidalanmadır və homeostazı təmin etməlidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, qida məhsulları kimyəvi maddələrin, o cümlədən qidalandırıcı, qidalanma əleyhinə və yad maddələrin (ksenobiotiklərin) kompleksidir.

Qida maddələri - qida (zülallar, yağlar, karbohidratlar, vitaminlər, mineral duzlar, su) və dadverici (üzvi turşular, ketonlar, efirlər, boyalar, tanninlər və s.) maddələrdir. Qida maddələri orqanizmin maddələrə və enerjiyə olan bioloji tələbatını, dad maddələri isə, qida məhsulunun müəyyən orqanoleptik xüsusiyyətlərini təmin edir.

Antiqida maddələrinə antiminerallar, antivitaminlər və s. aid edilir. Onlar qidanın təbii tərkib hissəsi olmaqla, müvafiq qida maddələrinin orqanizmə tərəfindən mənimşənilməsi prosesini əngəlləyir və onun bioloji əhəmiyyətini azaldır (məsələn, antivitamin askorbinaz askorbin turşusunu məhv edir).

Yad kimyəvi maddələrə pestisid qalıqları, radioaktiv maddələr, ağır metal duzları, mikotoksinlər, alkaloidlər, hormonlar (heyvan yemində onların böyüməsi üçün əlavə edilən estrogenlər), antibiotiklər və s. aid edilir. Onlar orqanizmə mənfi təsir edir Belə maddələr ciddi fəsadlara yol açır və müasir dövrün mühüm ekoloji problemlərindən hesab olunur.

Aparılan araşdırımaların nəticələrindən məlum olur ki, insan orqanizminə daxil olan bütün ksenobiotiklərin 70%-i qida, 20%-i hava, 10%-i isə, su vasitəsi ilə keçir. Qida ilə orqanizmə düşən yad kimyəvi maddələrin mümkün olan patogen təsir dairəsi kifayət qədər böyükdür:

- qida maddələrinin həzminə və mənimşənilməsinə mənfi təsir edir;

- orqanizmin mühafizə qabiliyyətini azaldır və immun sistemini zəiflədir;
- orqanizmin hıssaslığını artırır;
- toksiki təsir göstərir;
- qocalma prosesini sürətləndirir;
- reproduktiv funksiyaları pozur və s.

Bu halların baş verməsinin qarşısının maksimum səviyyədə alınması üçün sağlam qidalanmaya daim ciddi fikir verilməli, ekoloji təmiz və təhlükəsiz qida məhsullarından geniş istifadə olunmalıdır. Bu məqsədə nail olmaq üçün ekoloji kənd təsərrüfatı daha da inkişaf etdirilməlidir.

Ekoloji kənd təsərrüfatının əsas məqsədi - istehsalda ekoloji təhlükəsiz (ekoloji təmiz) ərzaq məhsulu prinsipini əsas tutaraq həm iqtisadi, həm də sosial baxımdan tarazlaşdırılmış davamlı təsərrüfatçılıq missiyasını yerinə yetirməkdən ibarətdir[1].

Azərbaycanda əhalinin ekoloji təmiz və təhlükəsiz məhsullarla sağlam qidalanmasını təmin etmək üçün geniş imkanlar vardır. Belə ki, Respublikamızın ərazisində təbii yayılmış meşələrdə çoxlu sayıda meyvə və giləmeyvə bitkilərinə rast gəlmək mümkündür (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Təbii meşələrdə rast gəlinən meyvə və giləmeyvələr

Sıra sayı	Meyvə və giləmeyvələr	
1	Adi qoz	<i>Juglans regia</i> L.
2	Şərq alması	<i>Malus orientalis</i> Uglitzk.
3	Meşə armudu	<i>Pyrus communis</i> L.
4	Zoğal	<i>Cornus mas</i> L.
5	Adi alça	<i>Prunus cerasifera</i> L.
6	Adi göyəm	<i>Prunus spinosa</i> L.
7	Adi findiq	<i>Corylus avellana</i>
8	Adi şabalıd	<i>Castanea sativa</i> Mill.
9	Adi nar	<i>Punica granatum</i> L.
10	Tünd bənövşəyi böyürtkən	<i>Rubus caesius</i> L.
11	Qırmızı qarağat	<i>Ribes rubrum</i> L.
12	Qara qarağat	<i>Ribes nigrum</i> L.
13	Şərq yemişanı	<i>Crataegus orientalis</i> Pall.
14	İynəcikli itburnu	<i>Rosa acicularis</i> Lindl.
15	Ətirli Sumaq	<i>Rhus aromatica</i>
16	Adi əzgil	<i>Mespilus germanica</i> L.
17	Adi gilas	<i>Cerasus avium</i> L.
18	Qafqaz xurması	<i>Diospyros lotus</i> L.
19	Murdarçayabənzər çaytikanı	<i>Hippophae rhamnoides</i> L.

Aparılan araşdırmlardan bizə məlum olur ki, Respublikamızın ərazisində təbii yayılmış meşələrdə 1536 cinsə aid olan 150 növ yabanı meyvə və giləmeyvə bitkilərinə təsadüf edilir. Bu bitkilərdən min tonlarla yabanı meyvə və giləmeyvə məhsulu əldə etmək mümkündür (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Meşələrimizdəki meyvə və giləmeyvələrin ehtiyatı

Təbii yayılmış meşələrimizdə olan meyvə və giləmeyvələrin ümumi ehtiyatı (ton)	Tumluların ehtiyatı (ton)	Qərzəklilərin ehtiyatı (ton)	Subtropik meyvələrin ehtiyatı (ton)
86700	22880	21870	4230

Azərbaycan ərazisində təbii yayılmış meşələrdə rast gəlinən bütün meyvə və güləməyvələr ekoloji baxımdan təmiz və təhlükəsiz olduğu üçün onların tədarük edilməsi və satışının təşkil olunması mühüm əhəmiyyətli məsələlərdəndir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Pəspublikamızın hüdudları daxilində yayılmış təbii meşələrdə təsadüf edilən yabanı meyvə və güləməyvələrin təqribən 30 faizi istismar əhəmiyyətinə malikdir.

Bir kiloqram meyvə-güləmeyvə texminən 440 kalori əmələ gətirir ki, bu da orqanizmdə sutkada qəbul olunmuş qidanın əmələ gətirdiyi kalorinin 15 %-ni təşkil edir. Nəticədə bir tərəfdən orqanizmin ətə, çörəyə, südə, tərəvəzə və başqa qida maddələrinə tələb azalır, digər tərəfdən meyvə və gilənin tərkibində olan karbohidrat, zülal, turşular, vitaminlər, mineral maddələr orqanizmdə asan və qısa müddətdə mənimşənilir, qana asanlıqla sızır, maddələr mübadiləsini nizamlayır [2].

Bioloji fəal maddələrlə zəngin, yüksək qidalılıq və müalicəvi əhəmiyyətli meyvə-güləmeyvələrdən hazırlanmış emal məhsullarının, daxili və xarici bazara çıxarılması üçün müvafiq qurumlar qarşısında vəsadət qaldırılması və d. təşkilatı məsələlərin həlli günün aktual problemləri səviyyəsinə qaldırılmalıdır [3;4].

Qeyd etmək lazımdır ki, xüsusü ilə də uşaq orqanizmi ekoloji təmiz qida məhsulları ilə daha çox təmin olunmalı, onların sağlam qidalanmasına ciddi fikir verilməlidir.

Uşaq və pəhriz qidalarında (süd, yerkökü, güləmeyvələr (çiyələk, moruq, qara qaragilə) geniş istifadə məhsullarında toksik maddələrin olması yol verilməzdir [5].

Onu da bildirmək lazımdır ki, sağlam qidalanmaq üçün olan məhsulların qiymətikifayət qədər yüksəkdir. Ona görə də belə məhsulları əldə etmək sosial qayğıların artmasına yol açır. Belə məhsulların daha çox istehsal edilməsi mövcud problem və qayğıların azaldılmasına səbəb olacaqdır. Bunun üçün bir sira mühüm əməli tədbirlər həyata keçirilməli, ekoloji təmiz məhsul yetişdirilməsi ilə bağlı fermer təsərrüfatlarına müvafiq qaydada lazımı köməklik göstərilməlidir.

Nəticə və təkliflər

Ətrafımızdakı dünya, bizi əhatə edən ətraf mühit yemək vərdişlərimizin formalaşmasında, eləcə də sağlam qidalanmağımızda əvəzsiz rol oynayır. Ətraf mühit qidalanmağımıza bu və ya digər səviyyədə müəyyən təsir göstərir:

Sağlam qidanın, ekoloji təmiz məhsulların olması: Mağazalarda, marketlərdə yeməkxanalarda, kafelərdə və başqa yemək yerlərində sağlam qidanın olması bizim hər birimizin qida ilə bağlı seçim etməyimizə mühüm təsir göstərir. Ekoloji təmiz və sağlamlıq üçün təhlükəsiz qidanı əlcətan münasib qiymətə asanlıqla əldə etmək mümkündür, bizim hər birimizin onu alıb yemək ehtimalımız daha böyükdür.

- Sağlam qidanın qiyməti: Sağlam qidanın qiyməti bizim yemək vərdişlərimizə də təsir edir. Sağlam qida qeyri-sağlam qidanın bahadırısa, onu almaq ehtimalımız şübhəsiz ki, daha az olur.

- Reklam və marketinq: Reklam və marketinq ilə bağlı məsələlər də yemək vərdişlərimizin formalaşmasında çox mühüm rol oynayır. Əgər davamlı şəkildə zərərli qidaların reklamlarına rast gəliriksə, ondan istifadə ehtimalımız daha yüksək həddə olur.

- Mədəniyyət və adət-ənənələr: Mədəniyyət və mövcud adət-ənənələr bizim yemək vərdişlərimizə, sağlam qidalanmağımıza güclü təsir göstərir. Məsələn, bəzi mədəniyyətlərə əsasən insanlar çoxlu miqdarda ət yeməyə meyl edirlər. Bundan fərqli olaraq, digərləri daha çox meyvə-tərəvəz yeyirlər.

- Təhsil və maarifləndirmə: Sağlam qidalanma haqqında olan təlim-təhsil və maarifləndirmə işləri də yemək vərdişlərimizin formallaşmasında kifayət qədər mühüm rol oynayır. Sağlam qidalanmanın faydalarını və qeyri-sağlam qidalanmanın zərərlərini yetərinçə bilsək, qidalanmaqla bağlı sağlam seçimlər etmək ehtimalımız daha bir o qədər yüksək olar.

Beləliklə, ətrafımızdakı dünya bizi getdikcə sağlam qidalanmaya diqqət yetirməyə, onun həyatımızda rolunu dərk etməyə çağırır. Qidaları şüurlu şəkildə seçmək və özünüzü müxtəlif, sağlam pəhriz ilə təmin etmək bacarığı sağlam gələcəyə doğru şox mühüm addımlardır.

Ədəbiyyat

1. Babayev A.H., Babayev V.A. Ekoloji kənd təsərrüfatının əsasları. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı. "Qanun" nəşriyyatı, 2011, 383 s.
2. Həsənov Z. M., Əliyev C.M. Meyvəçilik.Dərslik. "MBM" nəşriyyatı. 2010. 496 s.(aqronomluq ixtisası verən ali təhsil müəssisələri üçün dərslik).
3. Həsənov Z., İbrahimov Z., Sərdarova D. Kiçik Qafqaz ərazisində bəzi giləmeyvə bitkilərinin təbii şəraitdə yayılması qanuna uyğunluğu, morfoloji və həyat fəaliyyəti göstəriciləri ADAU-nun Elmi Əsərləri №1, Gəncə 2017, s. 4-8.
4. Sərdarova D.İ. -"Kol tipli yabani giləmeyvə bitkiləri və onlardan səmərəli istifadə yolları" // Tövsiyə, Gəncə, ADAU nəşriyyatı 2016, 38 s.
5. Məmmədov Q.Ş., Xəlilov M.Y., Məmmədova S.Z. Aqroekologiya. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı - "Elm" 2010.552 s.

ENVIRONMENT AND PEOPLE'S HEALTHY NUTRITION PROBLEM

T.H. Iskanderova

Ganja State University, Azerbaijan, Ganja
isgandarova65@mail.ru

ABSTRACT

In the modern era, which is the century of man-made civilization, healthy nutrition of people is one of the most urgent problems. Thus, proper nutrition is one of the most necessary factors that determine the health of the body. To solve the problem, it is very important to provide the population with ecologically clean food products. There are a number of real opportunities for this in our country. Thus, it is possible to find 150 types of wild fruit and berry plants belonging to 1536 genera in the natural forests of our Republic. It should be especially noted that the territories freed from occupation have great potential in this regard. In the natural forests in those areas, you can find a large number of fruits and berries that cure a thousand ailments. They are of great importance for the healthy nutrition of the population using products that are ecologically clean and completely safe for the body. Supplying such fruits and berries, which grow naturally in forests in the most diverse areas within the borders of our republic, and organizing their sale in an appropriate manner can play a major role in the healthy nutrition of the population. The article provides information about all these issues.

Keywords: environment, health, nutrition, xenobiotics, pesticide, fruit, berries.

ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И ПРОБЛЕМА ЗДОРОВОГО ПИТАНИЯ ЛЮДЕЙ

Т.Х. Искендерова

Гяндзинский Государственный Университет, Азербайджан, Гянджа
isgandarova65@mail.ru

АБСТРАКТ

В современную эпоху, век рукотворной цивилизации, здоровое питание людей является одной из наиболее актуальных проблем. Таким образом, правильное питание является одним из самых необходимых факторов, определяющих здоровье организма. Для решения проблемы очень важно обеспечить население экологически чистыми продуктами питания. В нашей стране для этого есть ряд реальных возможностей. Таким образом, в естественных лесах нашей республики можно встретить 150 видов дикорастущих плодовых и ягодных растений, относящихся к 1536 родам. Особо следует отметить, что освобожденные от оккупации территории имеют в этом отношении большой потенциал. В естественных лесах этих мест можно найти большое количество фруктов и ягод, излечивающих тысячу недугов. Они имеют большое значение для здорового питания населения с использованием экологически чистых и полностью безопасных для организма продуктов. Снабжение такими фруктами и ягодами, естественным образом произрастающими в лесах в самых различных районах в пределах нашей республики, и соответствующая организация их реализации могут сыграть важную роль в здоровом питании населения. В статье представлена информация обо всех этих вопросах.

Ключевые слова: окружающая среда, здоровье, питание, ксенобиотики, пестициды, фрукты, ягоды.

STUDY OF PREPARATION OF QUALITY POMEGRANATE WINE THROUGH ADJUSTMENT OF SOME COMPOSITION INDICATORS

Konul Vugar gizi Baloglanova¹, Vugar Shahbaba oglu Mikayilov², Aghayeva Tarana Safar³

^{1,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Cooperation University, Baku, Azerbaijan

¹ konul.baloglanova@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0008-6902-4293>

² zvugar@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0000-9283-2952>

ABSTRACT

Cultivated pomegranate plants consist of bushes 2-3 m high, and in some warm regions, larger trees. Almost all parts of the pomegranate plant, i.e. fruit, flower, leaf and stem as well as the root, are used for various purposes. Fruits are used both fresh and in the form of processed products. Conducted researches show that the peel, rind, seed, and inter-partial membranes are very valuable in addition to the juice of the fruit due to its chemical composition.

Keywords: pomegranate, antioxidant, variety, grape, alkaloid, juice, wine, coupage.

Introduction

Pomegranate belongs to the Punicaceae Horan family, from the genus *Punica* L. There are two species: *Punica granatum* L. and *Socotra protopunica* Belf.

Normal pomegranate (*P.granatum* L) is found wild in our country. There are several varieties of pomegranate that are ornamental and widely used in ornamental gardening. Pomegranate is cultivated today in many different microclimate zones in subtropical and tropical areas around the world. As it easily adapts to different climatic and soil conditions, it is a fruit that is grown in a wide range of areas, from Australia to South Africa, from the United States to China. Although some sources consider the territories of Iran, the Caucasus and North India to be the home of the pomegranate, the pomegranate has been grown in Anatolia and all the Mediterranean basins for a long time.

4,500,000 tons of pomegranate production is done in the world. In pomegranate production, India's share is 45%, Iran's share is 28.2% and share of China is 28%. Turkey is at the forefront of pomegranate production and export among the Turkic World and neighboring countries. Tunisia, Morocco, Israel in the Mediterranean basin, Azerbaijan, Georgia in the Caucasus, Tajikistan, Kyrgyzstan in Central Asia, Argentina, Australia, South Africa and Peru in the southern hemisphere are leading countries engaged in pomegranate production. There are about 500 varieties of pomegranate in the world (60 of them are commercial varieties), 70 of them grow in Azerbaijan. Azerbaijan ranks first in the world in terms of pomegranate variety and quantity of pomegranate varieties. These varieties differ from each other in terms of morphological and biological characteristics, fruit quality, and growing time. Among the economic regions that produce pomegranates in Azerbaijan, pomegranate varieties are distributed as follows:

In Ganja-Kazakh region “Çəhrayı gülöyşə”, “Bala Mürsəl”, in Lankaran “Çəhrayı gülöyşə”,

“Azərbaycan gülöyşəsi”, “Nazik qabiq”, “Vələs”, “Oleq”, “İrigilə” species are spreaded more. In the Guba-Khachmaz economic region, there are more varieties of “Azərbaycan gülöyşəsi” and “Nazik qabiq nar”.

In the Aran economic region and in Shirvan region, “Çəhrayı gülöyşə”, “Bala Mürsəl”, “Azərbaycan gülöyşəsi”, “Nazik qabiq nar”, “Vələs”, “Oleq”, “İrigilə”, etc. cultivars are cultivated [1].

Literature summary

Research shows that environmental conditions affect fruit color, taste, and antioxidant capacity [2]. Pomegranate is reflected in the holy books of almost all religions and has been used for the treatment of various diseases for centuries. The traditional importance of pomegranate as a medicinal plant is linked to the fact that the fruit has important antioxidant, anti-inflammatory and anti-carcinogenic properties, and new scientific data has emerged to prove this [3]. Pomegranate is a rich source of hydrolyzed tannins or ellagitannins, catechins, gallic acid and anthocyanins. The combination of different types of polyphenols makes pomegranate antioxidants different from other antioxidants (such as Vitamin A or C). Thus, these antioxidants have a broader effect against several types of free radicals rather than just one [4]. (Figure 1).

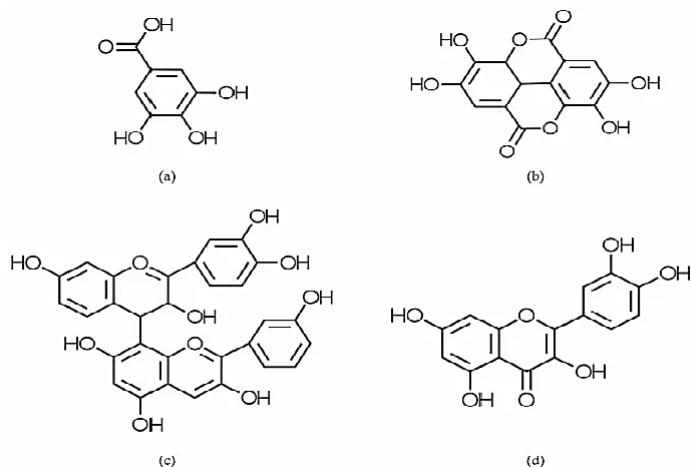


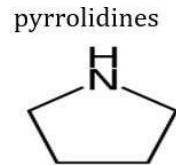
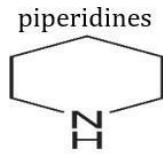
Figure 1. a) Gallic acid, b) Ellagic acid, c) Tannin d) Flavonoidin .

From the analysis of literature materials, it was found that sucrose is present in a small amount - between 0.18÷0.31% in pomegranate juice. The quality of pomegranate is mainly characterized by its acidity. It is known from the researches of Professor A.S. Garasharli that pomegranate juice contains 1.72÷2.60% total acidity, and about 90% of it is composed of citric acid [5].

Anthocyanidins in pomegranate usually exist as glycosides with the aglycones of delphinidin, cyanidin, and pelargonidin, while the flavan-3-ols found in this plant exist only in the non-glycosidic form, including catechin, epicatechin, epigallo-catechin, and their derivatives. Flavones and flavonols are the major flavonoids of the pericarp (bark) and leaves, often present as glycosides with the aglycones of luteolin, kaempferol, quercetin, apigenin, and naringin [6].

The peel of pomegranate varieties grown in Azerbaijan differs from fruits grown in other zones in that it contains a high amount of tannins (up to 33.12%) [5].

Alkaloids were mainly found in the bark of pomegranate branches and in pomegranate juice. These are of two types:

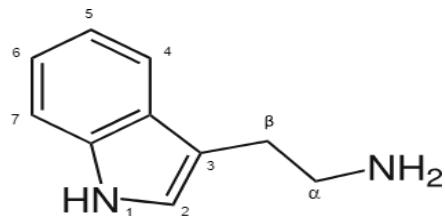


Typically, the skeleton of piperidines has a six-membered ring, while the skeleton of pyrrolidines has a five-membered ring. Both types and composition of piperidines are more than pyrrolidines. Piperidines are the main alkaloids of stem bark in both stem and root bark, such as isopelletierine, pseudopelletierine, and N-methylisopelletierine [7],

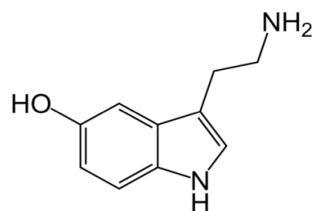
Lysine is first converted to tetrahydropyridine through a series of reactions including oxidation, decarboxylation. Then with aceto-acetyl-coenzyme A to isopelletierine condensation is being Isopelletierine this your way arm is the point . Isopelletierine of their products methylation of N-methylisopelletierin more after this in the plant various to piperidines becomes , isopelleterin else one of tetrahydropyridine molecule with condensation other plant in typesanapherine gives.

In pomegranate juice which is alkaloids

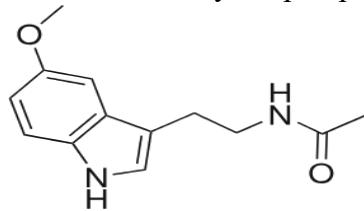
1. Tryptamine



2. Serotonin has an antioxidant effect



3. Melatonin antioxidant has anti- inflammatory , hepatoprotective effect



The antioxidant activity of pomegranate juice is significantly higher than the well-known antioxidants red wine and green tea and is attributed to its polyphenol content. A number of compounds have been identified in the bark, mesocarp and arils, including anthocyanins,

gallotannins, ellagitannins, gallacyl esters, hydroxybenzoic acids, hydroxycinnamic acids and dihydroflavonol. -hexoside has only recently been reported. Ellagittannins are the predominant phenolics, and punicalagin, the typical ellagittannin of pomegranate, has concentrations of 11–20 g/kg in the mesocarp and peel, and 4–565 mg/l in the juice.

Research object and methodology

Pomegranates, grapes, juice, wine, crushed grapes, dried grapes and various technological methods are taken as research objects. The research is carried out according to the methodology according to the following sequence:

Pomegranate is washed, checked in the conveyor and cleaned of rotten pomegranates. Then it is mainly separated from the top shell in roller crushers. Separated pomegranate seeds are fed to a belt press together with partitions. Here, in order not to damage the pomegranate seeds, compression is done in a soft mode between two tapes. The obtained pomegranate juice is passed through a vacuum filter and rinsed. The sugar content of dry pomegranate juice is raised to 20- 22% with powdered sugar and fermented by adding yeasts used for fermentation of grape juice. Fermentation is carried out at a temperature of 14-16°C. After 15 days of fermentation, pomegranate wine samples are mixed with grape wine samples in the following proportions: option I - 90% pomegranate wine and 10% grape wine; option II - 80% pomegranate wine and 20% grape wine; Option III 70% pomegranate wine and 30% grape wine. The obtained samples are mixed well and left to rest in cold conditions for 24 hours. Then the composition is analyzed. At the Azgranata enterprise, the modern German production line and the laboratory equipped with modern equipment have created a favorable basis for research.

Analysis of research results

Since most of the phenolic compounds in pomegranate fruits are thought to be located in the skin and in the septa that separate the seeds (pericarp), pomegranate juices produced by a process in which the whole fruit is pressed contain high amounts of punicalagin, gallic acid, and ellagic acid. Pomegranate wines produced from such juice are expected to have high total acidity. Research has confirmed this thesis and the acidity of the pomegranate wine samples we prepared fluctuated between 1.2-1.5%. As a result of our research and surveys, it became clear that the main reason why pomegranate wine is not drunk by consumers at the level it deserves, as well as the low sales volume, is related to their composition. Thus, pomegranate wines produced in our country are usually characterized by high extract and especially sharp acidity.

It is known that pomegranate contains less sugar than grapes. Therefore, the wine material obtained from such raw materials has a density of 7-8% h. Powdered sugar, which is used to increase the sugar content of pomegranate juice and thus the darkness of the wine to be made, leads to a weakening of the exactness and fullness of the wine. At the same time, in addition to these, the high acidity of pomegranate wine has resulted in this wine not being well received by consumers. It is for this purpose that we conducted our research in Azgranata, one of the most modern enterprises of Azerbaijan. The availability of modern equipment required for making pomegranate juice at the enterprise allowed us to successfully conduct our research work. During our preliminary research, it became clear that the amount of pomegranate seeds added to pomegranate juice is reflected in its quality. In the research process, 3; We used 5 and 7% refined and unrefined pomegranate seeds. In all variants with the addition of tum, the acidity did not decrease, although the extractivity increased very little. Organoleptic analysis showed that we

cannot get high-quality pomegranate wine by increasing extractivity in this way. The reason for this was the process of further increase in taste. That is, hunger increased as the amount of unrefined dust increased. This allows us to say that one of the main reasons for the increase in bitterness is the solid particles located in the membranes between the berries and the juicy seeds inside the fruit. With this in mind, we have continued the research by removing the tumor.

The results of analyzes of the mixture of pomegranate wine and grape wine mixed in different proportions are shown in the table below.

Table 1. Composition indicators of wine material mixed in certain proportions.

Composition	Pomegranate wine	Grape wine	Pomegranate + Grape Wine 90 : 10%	Pomegranate + Grape Wine 80 : 20%	Pomegranate + Grape Wine 70 : 30%
Ethanol, in %	12,26	12.84	12,28	12.4	12.46
Sugar, grams/dm ³	6.3	1.7	5.8	5.4	5.0
Titratable acidity, gram/dm ³	15.7	5.2	14.0	12.8	11.2
Volatile acidity, grams/dm ³	0.1	0.68	0.1	0.0	0.31
pH	2.54	3.96	2.67	2.8	2.94
Extractability, gram/dm ³	29.6	19.0	26.3	26.9	25.6
Density, kg/dm ³	0.9934	0.9923	0.9933	0.9930	0.9934
Citric acid, gram/dm ³	2.25	0.01	2.01	1.82	1.54
Fructose, grams/dm ³	0.00	0.2	0.0	0.0	0.00
Gluconic acid, gram/dm ³	3.92	0.34	3.45	3.07	2.53
Glycerin, gram/dm ³	12.4	8.2	11.9	11.5	10.8
Glucose, gram/dm ³	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Lactic acid, gram/dm ³	1.5	2.2	1.5	1.5	1.6
Malic acid, gram/dm ³	8.1	0.3	7.4	6.8	5.8
Methanol, mg/dm ³	0	0	0	0	0
Tartaric acid, gram/dm ³	3.5	3.7	3.5	3.5	3.6

In the results of the analysis, the change of ethyl alcohol changed according to the law. The change in titratable acidity in all variants when mixed with grape wine has a certain deviation when the acidity decreases by 0.1-0.3 grams/dm³, an excessive decrease occurs. This allows us to say that as a result of the decrease in acidity, there is probably a certain process of apple milk acidification, which is the reason why the acidity decreases a little more.

According to the table, it can be said that in the coupage material with more grape wine added, the hydrogen indicator of the environment is lower. That is, the pH is closer to 3, which is more appropriate than the pH indicator of pomegranate wine, pH=2.54. That is, it is closer to stomach acid and makes the wine more drinkable.

Pomegranate wine contains 10 times more gluconic acid than grape wine. So, while in botrytis-infected grapes it is max 2, in our sample of pomegranate wine, this indicator is 3.92 grams/ dm³. In the wine material obtained from the coupage with 30% pomegranate wine, this indicator approaches the indicator of grape wines.

Malic acid is one of the sharp acids that give pomegranate its main bitterness. While the malic acid in pomegranate wine in the table is 8.1 grams/ dm³, it drops to 5.8 grams/ dm³ after coupage with 30% red wine material. It is for this reason that the hardness of the coupling material decreases.

Based on the conducted research, the following conclusions can be reached.

Conclusion

1. When pomegranate wines are blended with grape wines in any proportion, it increases the taste and aroma of the newly blended pomegranate wine.
2. The wine obtained by mixing pomegranate wines with red grape wines is dyed in a darker and intense red color, enhancing the appearance of the product.
3. The reduction of titratable acidity up to 20% makes the obtained wines more harmonious, and enables them to be used in the future for the production of new wines.
4. As a result of the reduction of malic acid in cupping, and at the same time a certain amount of malic acidification (reduces by 0.1-0.3 grams/dm³), the bitterness in wine decreases and it becomes a fuller wine.
5. As a result of coupage, the pH approach to the pH of stomach acid leads to an increase in the quality of the wine.

References

1. T.Q.Hüseynova "Nar meyvələrinin ikinci dərəcəli sənaye email məhsullarından yüksək metoksilli qida pektini alınması texnologiyasının işlənilib hazırlanması" Azərbaycan Aqrar Elmi jurnalı, I cild, 2019
2. Schwartz E, Tzulker R, Glazer I, Bar-Ya'akov I, Wiesman Z, Tripler E, Bar-Ilan I, Fromm H, Borochov-Neori H, Holland D, Amir R. Environmental conditions affect the color, taste, and antioxidant capacity of 11 pomegranate accessions' fruits. *J. Agr. Food Chem.* 2009; 57(19): 9197–209. [PubMed: 19725542]
3. Syed DN, Afaq F, Mukhtar H. Pomegranate derived products for cancer chemoprevention. *Semin. Cancer Biol.* 2007; 17(5):377–85. [PubMed: 17613245]
4. Aviram M, Kaplan M, Rosenblat M, Fuhrman B. Dietary antioxidants and paraoxonases against LDL oxidation and atherosclerosis development. *Handbook of Exp. Pharmacol.* 2005; (170): 263–300.
5. M.S. Aslanova, Ə.Ə. Nəbiyev "Nar sortlarının müxtəlif üsullarla saxlanması tədqiqi. Monoqrafiya Bakı 2023, 164 səh.
6. Gil MI, Tomas-Barberan FA, Hess-Pierce B, Holcroft DM, Kader AA. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *J. Agr. Food Chem.* 2000; 48(10):4581–9. [PubMed: 11052704]
7. Food Applications and Potential Health Benefits of Pomegranate and its Derivatives Panagiotis Kandylis and Evangelos Kokkinomagoulos Laboratory of Oenology and Alcoholic Beverages, Department of Food Science and Technology, School of Agriculture, Aristotle University of Thessaloniki, P.O. Thessaloniki, Greece; 21 January 2020.

TƏRKİBİNİN BƏZİ GÖSTƏRİCİLƏRİNİN TƏNZİMLƏNMƏSİ YOLU İLƏ KEYFİYYƏTLİ NAR ŞƏRABININ HAZIRLANMASININ TƏDQİQİ

Könül Vüqarqızı Baloğlanova¹, Vüqar Şahbabaoğlu Mikayilov², Ağayeva Təranə Səfər³

^{1,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Kooperasiya Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ konul.baloglanova@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0008-6902-4293>

² zvugar@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0000-9283-29523>

XÜLASƏ

Mədəni şəkildə becərilən nar bitkisi 2-3 m hündürlüyündə kollardan, bəziisti rayonlarda isə daha iri ağaclarlardan ibarətdir. Nar bitkisinin demək olar ki, bütün hissələrindən, yəni, meyvə, çiçək, yarpaq və gövdə, həmçinin kökündən müxtəlif məqsədlər üçün istifadəedilir. Meyvələrdən həm təzə halda, həm də emal edilmiş məhsullar şəklində istifadə olunur. Aparılmış tədqiqatlar göstərir ki, kimyəvi tərkibinə görə meyvənin şirəsi ilə yanaşı qabıqlığı, giləsi, tumu, həmçinin bölməarası pərdələri çox qiymətlidir.

Aşar sözlər: nar, antioksidant, sort, üzüm, alkoloid, şirə, şərab

ИЗУЧЕНИЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ГРАНАТОВОГО ВИНА ЧЕРЕЗ РЕГУЛИРОВКУ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА

Конуль Вугар кызы Балогланова¹, Вугар Шахбаба оглы Микаилов², Тарана Сафар кызы Агаева³

^{1,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Университет Кооперации, Баку, Азербайджан

¹ konul.baloglanova@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0008-6902-4293>

² zvugar@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0000-9283-29523>

АБСТРАКТ

Культурные растения граната представляют собой кусты высотой 2-3 м, а в некоторых теплых регионах и более крупные деревья. Почти все части растения граната, то есть плоды, цветы, листья и стебли, а также корень, используются для различных целей. Плоды используются как в свежем виде, так и в виде переработанной продукции. Проведенные исследования показывают, что кожура, кожура, семена и межчастичные оболочки имеют большую ценность, помимо сока плодов, благодаря своему химическому составу.

Ключевые слова: гранат, антиоксидант, сорт, виноград, алкалоид, сок, вино, купаж.

YUMŞAQ BUĞDA SORTLARINDA 1B XROMOSOMLARININ QLİADINKODLAŞDIRAN ALLEL BLOKLARININ PAYLANMASI

Q.M.Həsənova¹, S.M.Məmmədova², J.R.Zeynallı³

^{1,2,3} Əkinçilik Elmi-Tədqiqat İstututu, Azərbaycan, Bakı

¹ qqasanova53@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-1717-2311

² sevka_m@yahoo.com, http://orcid.org/0000-0002-8278-3234

³ jale.zynll@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-8136-4919

XÜLASƏ

Tədqiqat obyekti kimi 34 sortnüğünə götürülmüşdür. Tədqiqat elektroforez üsulu ilə aparılmış sortların elektroforeqramının oxunması və yazılıması F.A. Popereyanın modifikasiya olunmuş metoduna əsasasən aparılmışdır.

Tədqiqat zamanı (34 ümumi) on yeddi sortnüğündə Gld 1B3, digər on yeddi nümunədə isə GLd 1B1 allell blok komponentləri aşkar olunmuşdur. Son yaradılan sortlarda Gld1B3 blok komponentlərinin getdikcə artlığı müşahidə olunur.

GLd 1B1 və GLd 1B3 allel bloklara malik sortların keyfiyyət göstəricilərinin analizi aparılmışdır. Analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, genotipində GLd 1B3 allel bloklara malik sortların keyfiyyət göstəriciləri, yəni qlüten miqdarı, sedimentasiya göstəricisi, çörəyin həcmi və keyfiyyəti yüksək deyil. GLd 1B1 blok komponentləri daşıyan sortlarda adı çəkilən bütün göstəricilər isə yüksəkdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Əkinçilik ETİ-nin seleksiyasına aid olan sortlarında adətən Gld1B3 blokları Gld 1A4 və ya Gld 1A5 blok komponentləri ilə birləşdirir.

Bildiyimiz kimi, seleksiyaçılar seleksiya prosesində bir qayda olaraq elə genotipləri seçməlidirlər ki, onlar yüksək məhsuldar, yüksək zülala malik və bir sıra xəstəlikləri davamlı olsunlar. Bu nöqtəyi nəzərdən, bizim sortlarda Gld 1A4 və Gld 1A5 bolklara rast gəlinən sortlardan donor kimi istifadə edilməsi məqsədə uyğun olardı. Belə ki, yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi Gld 1B3 blok komponentləri ilə Gld 1A4 və Gld 1A5 blok komponentləri daşıyan sortların keyfiyyət göstəriciləri nisbətən daha yüksək nəticələr nümaş etdirirlər.

Açar sözlər: blok komponentlər, genotip, allell, qlüten, gliadin.

Giriş

Payızlıq yumşaq buğda Azərbaycanda ən önəmli kənd təsərrüfat bitkisi olmaqla strateji əhəmiyyətlidir. Əhalinin gündəlik qida rasionundakı yerinə görə dənli taxıl bitkiləri istehsalında buğda ən mühüm bitkidir. Bu baxımdan yeni məhsuldar və yüksək texnoloji keyfiyyət göstəricilərinə malik buğda sortlarının yaradılması xüsusi rola malikdir. Ətraf mühitin dəyişməsi, torpaq deqradasiyası buğda bitkisinin məhsuldarlığının artırılmasını məhdudlaşdırır. Ona görə də yeni təsərrüfat əhəmiyyətli əlamətlərə malik sortların yaradılması zamanı seleksiya prosesində onların ətraf mühitə adaptasiya qabiliyyəti və plastikliyi olduğu müəyyən edilməlidir. Müasir dövrə bu istiqamətdə seleksiya prosesinə köməkçi üsullardan biri də ehtiyat zülalların polimorfizmin tədqiqidir. Ehtiyat zülalları seleksiya prosesində müvəffəqiyətlə istifadə edilir [1;2]. Bu zülal markerləri buğda genotiplərinin genetik müxtəlifliyini yəni polimorfizmini üzə

çıxarmaqla hər bir sortun “genetik pasport”unu əldə etməyə imkan yaradır. Bu üsuldan sortların və xəttlərin seleksiya prosesi zamanı identifikasiyasıyası məqsədi ilə istifadə edilir. Nəticə etibarilə toxumçuluqda sort və xətlərin genetik təmizliyinin təyinində mühüm əhəmiyyət kəsb etdiyinə görə geniş yayılmışdır.

Məlumdur ki, ətraf mühitin təsirindən məhsuldarlıq və dən keyfiyyəti nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Nəzərə alsaq ki, ətraf mühit amilləri ehtiyat zülalların quruluşuna təsir etmir eyni zamanda, hər bir qliadin blok komponentlərinin keyfiyyət göstəricisi və məsuldarlıqla əlaqəsi mövcuddur o zaman bu üsuldan seleksiyada müvəffəqiyyətlə istifadə edilməsi məqsədə uyğundur. Seleksiyaçı dəyişən mühit amillərinin təsiri nəticəsində seçmə aparmağa çətinlik çəkdikdə bu üsul sayəsində asanlıqla istənilən sort və xətti seçmək imkanına malik olur. Məhsuldarlıq 20% iqlim şəraitində asılıdır [3]. Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün ehtiyat züllələrin elektroforetik analizində geniş istifadə edilir.

Məqsəd

Tədqiqatın əsas məqsədi ehtiyat züllələrindən olan qliadinin allel bloklarından 1B xromosomunun hansı allellerindən və hansı istiqamətdə daha çox istifadə edilməsinin məqsədə uyğun olduğunu təyin etmək olmuşdur.

Material metodika

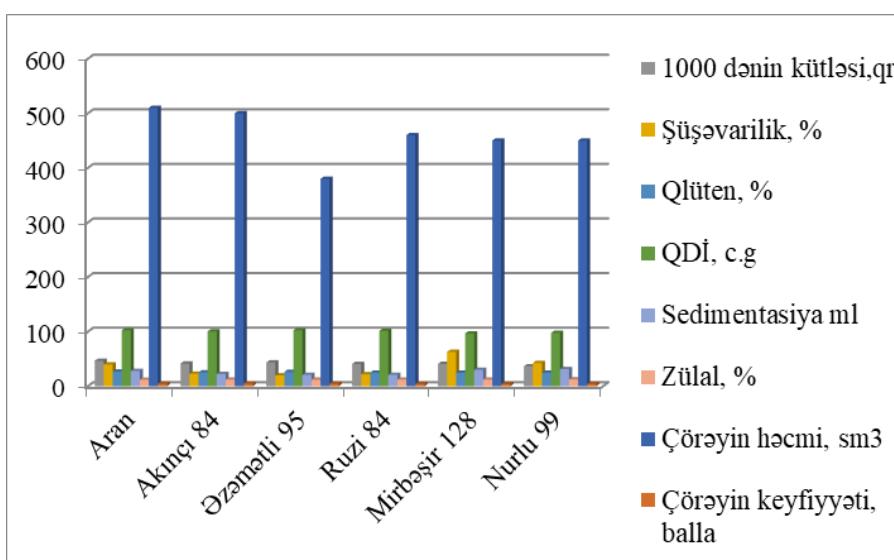
Tədqiqat obyekti kimi 34 sortnüğünə götürülmüşdür. Tədqiqat elektroforez üsulu ilə aparılmış sortların elektroforeqramının oxunması və yazılıması F.A. Popereyanın [4] metoduna əsasən aparılmışdır. Keyfiyyət analizi DÜST qaydalarına aid həyata keçirilmişdir.

Müzakirə

Tədqiqat zamanı müəyyən edilmişdir ki, 34 sortnüğündən on yeddisində GLd 1B1 blok komponentlərinə, digər onyeddisində isə Gld 1B3 blok komponentlərinin allellerinə rast gəlinir. Son yaradılan sortlarda Gld1B3 blok komponentlərinin getdikcə arttığı müşahidə olunur. Hələ XX əsrin ortalarında bu komponentlər blokunun (1B/1R) çövdardan translokasiya olduğu aşkar olunmuşdur. Bu komponentlər blokunun bugdanın genotipində mövcudluğu, keyfiyyətin aşağı düşməsinə səbəb olur, yəni xəmirin yapışqanlığının həddindən artıq artmasına, fermentasiyanın zəifləməsinə və nəhayət keyfiyyətsiz çörək məhsullarının əldə edilməsinə gətirib çıxarıır [7]. Bu haqda məlumat hələ Sovetlər dönməndə bir çox elmi əsərlərdə qeyd edilmişdir.

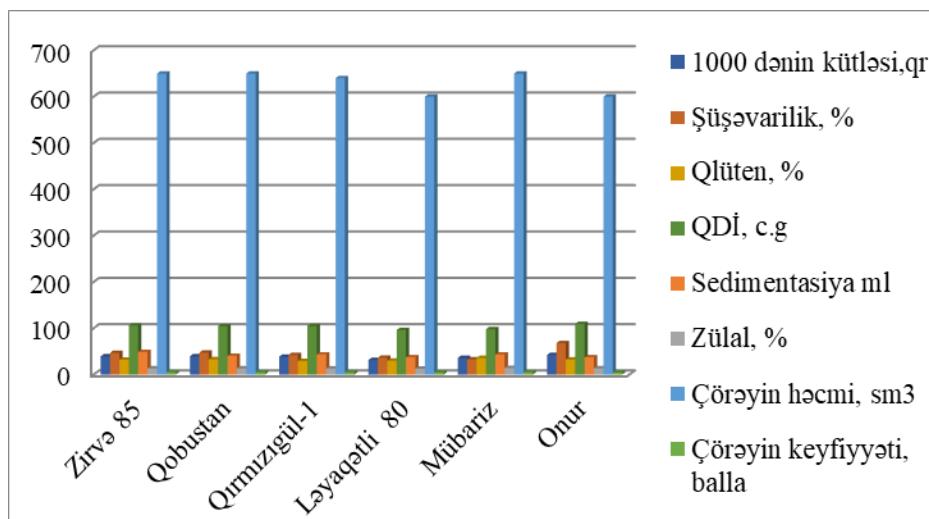
Qeyd etmək lazımdır ki, Gld 1B3 qliadin komponentlər bloku mövcudluğu yalnız mənfi təsir etmir belə ki, bu komponentlər bloku bugdaya müxtəlif streslərə davamlı genlərin olması, bunun adaptiv genlərlə ilişikli keçməsi və bəzi xəstəliklərə davamlılığının təmin olunması deməkdir. Lakin bu qliadin blokunun genotipdə iştirakı zülalın miqdarının yüksək olması və çörək bişirmə qiymətinin aşağı olması ilə fərqlənir [1;6].

Məsələyə aydınlıq gətirilməsi üçün tərəfimizdən GLd 1B1 və GLd 1B3 allel bloklara malik sortların keyfiyyət göstəriciləri analizi aparılmışdır. Analiz nəticələrində məlum olmuşdur ki, genotipində GLd 1B3 allel blok komponentlərinə malik sortların keyfiyyət göstəriciləri yüksək deyil. 1-ci şəkildə göründüyü kimi sortlar keyfiyyət göstəricilərinə görə 2-ci şəkildə verilən nümunələrdən daha aşağıdır.



Şəkil 1. Genotipində GLd 1B3 qliadin blok komponentləri olan yumşaq buğda sortlarının keyfiyyət göstəriciləri

Şəkildən göründüyü kimi, genotipində GLd 1B3 blok komponentləri olan sortlarda qlüten miqdarı, sedimentasiya göstəricisi, çörəyin həcmi və keyfiyyəti aşağı olmuşdur. Lakin GLd 1B1 blok komponentləri daşıyan sortlarda adı çəkilən bütün göstəricilər yüksək olmuşdur.



Şəkil 2. Genotipində GLd 1B1 qliadin blok komponentləri olan yumşaq buğda sortlarının keyfiyyət göstəriciləri

Yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi, genotipində GLd 1B1 qliadin blok komponentləri olan sortlar bir qayda olaraq yüksək keyfiyyətə malik olurlar.

Keyfiyyətin pişləşməsi isə GLd 1B3 qliadin blok komponentlərin rast gəlmə tezliyindən asılıdır, yəni bu mənfi xüsusiyətini aradan qaldırılması üçün elə sortlar seçilməlidir ki, genotipində bu blokla yanaşı həm də GLd 1A4 və ya GLd 1A5 qliadin komponentlər blokları iştirak etsin. Bu bloklar keyfiyyət göstəricilərinin yüksək olmasına cavabdeh olmaqla GLd 1B3

blokunun keyfiyyət göstəricilərinə mənfi təsirini azaldır. Lakin digər qliadin allel blokları GLd 1A3, GLd 1A6, GLd 1A1, GLd 1A2 ilə GLd 1B3 blokları ilə birgə olduqda dən və çörəkbişirmə keyfiyyəti aşağı düşmüş olur. Əkinçilik ETİ-nin seleksiyasına aid olan sortlarında adətən GLd1B3 blokları GLd 1A4 və ya GLd 1A5 blok komponentləri ilə genotipləridə birgə aşkar edilmişdir ki, bunun da gələcək seleksiyada tətbiqi məqsədə uyğun olardı.

Bildiyimiz kimi, seleksiyaçılar seleksiya prosesində bir qayda olaraq elə genotipləri seçməlidirlər ki, onlar yüksək məhsuldar, yüksək zülala malik və bir sıra xəstəlikləri davamlı olsunlar.

Nəticə

Əkinçilik ETİ-nin seleksiyasına aid olan sortlarında GLd1B3 blok komponentləri GLd 1A4 və ya GLd 1A5 blok komponentləri ilə birgə olduğu aşkar edilmişdir. Bu nöqtəyi nəzərdən, bizim sortlarda GLd 1A4 və GLd 1A5 bolklara rast gəlinən sortlardan donor kimi istifadə edilməsi məqqəsədə uyğun olardı. Yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi GLd 1B3 blok komponentləri ilə GLd 1A4 və GLd 1A5 blok komponentləri daşıyan sortların keyfiyyət göstəriciləri nisbətən dəhəyüksək nəticələr nümaşı etdirirlər.

References

1. Гасанова Г.М. Гусейнов С.И., Зейналли Д.Р., Рагимли С.К. Взаимосвязь показателей качества зерна сортов мягкой пшеницы, электрофоретического анализа глиадина. Бюллетень науки и практики. 2022, т.8. с. 156-161
2. Крупнов В.А., Крупнова О.В. Подходы по улучшению качества зерна пшеницы: селекция на число падения// Вавиловский журнал генетики и селекции- 2015;19(5):604-612. DO110.18699/VJ15.077
3. Поморцев А.А., Кудрявцев А.М., Конарев В.Г.и др. Методика проведения лабораторного сортового контроля по группам сельскохозяйственных растений. М. Росминформагротех.2004, 96с.)
4. Попереля Ф.А. Полиморфизм глиадина и его связь с качеством зерна, продуктивностью и адаптивными свойствами сортов мягкой озимой пшеницы.// Селекция и семеноводство и интенсивные технологии возделывания озимой пшеницы. М. Агропромиздат, 1989, с.138-150
5. Тищенко В.Н., Чекалин Н.М. Панченко И.А., Усова З.В. Глиадины зерна как маркеры хозяйственно-полезных признаков у озимой пшеницы Aqromage.com.2019,c.1-5. htths:\agromagt.com\stat_id.php.id. 22
6. Упелниек В.П., Новосельская-Драгович А.Ю., Трифонова А. [и др.]. От фенотипа – к генотипу: двухуровневая паспортизация сортов пшеницы // Селекция, семеноводство и генетика. – 2016. – № 5 (11). – С. 25–29
7. Payne P. Genetics of wheat storage proteins and the effect of allelic variation on bread-making quality // Annu. Rev. Plant Physiol. –1987. – V. 38. – P. 41–153. doi:10.1146/annurev.pp.38.060187.00104

DISTRIBUTION OF GLIADIN-ENCODING ALLEL BLOCKS OF CHROMOSOME 1B IN COMMON SOFT WHEAT

Q.M. Hasanova¹, S.M. Mammadova², J.R. Zeynalli³

^{1,2,3} Agricultural Scientific Research Institute, Azerbaijan, Baku

¹ qqasanova53@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1717-2311>

² sevka_m@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-8278-3234>

³ jale.zynll@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8136-4919>

ABSTRACT

34 variety samples were taken as research object. Reading and writing of the electrophorogram of varieties conducted by the research electrophoresis method F.A. It was mainly carried out according to the modified method of Poperella.

During the study, Gld 1B3 allele block components were detected in seventeen cultivar samples (34 total), and GLd 1B1 allele block components were detected in other seventeen samples. It is observed that the Gld1B3 block components are increasing in the recently created varieties.

Analysis of quality indicators of varieties with GLd 1B1 and GLd 1B3 allelic blocks was carried out. The results of the analysis showed that the quality indicators of varieties with GLd 1B3 allele blocks in their genotype, i.e. gluten content, sedimentation index, volume and quality of bread are not high. All the mentioned indicators are high in varieties carrying GLd 1B1 block components. It should be noted that Gld1B3 blocks are usually combined with Gld 1A4 or Gld 1A5 block components in the varieties selected by the Agricultural Research Institute.

As we know, in the breeding process, breeders should generally select such genotypes that are high yielding, high protein and resistant to a number of diseases. Considering this point of view, it would be appropriate to use the varieties that are found in our varieties Gld 1A4 and Gld 1A5 as donors. So, as we mentioned above, the quality indicators of varieties carrying Gld 1B3 block components and Gld 1A4 and Gld 1A5 block components show relatively higher results.

Keywords: block components, genotype, allele, gluten, gliadin..

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИАДИН-КОДИРУЮЩИХ АЛЛЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ХРОМОСОМЫ 1B У СОРТОВ ПШЕНИЦЫ МЯГКОЙ

К.М. Гасанова¹, С.М. Мамедова², Дж.Р. Зейналлы³

^{1,2,3} Научно-Исследовательский Институт Сельского Хозяйства, Азербайджан, Баку

¹ qqasanova53@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1717-2311>

² sevka_m@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-8278-3234>

³ jale.zynll@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8136-4919>

АБСТРАКТ

В качестве объекта исследования было взято 34 сортообразца. Чтение и запись электрофорограммы сортов проводили методом исследовательского электрофореза Ф.А. В основном осуществляли по модифицированному методу Попереллы.

В ходе исследования компоненты аллельного блока Gld 1B3 были обнаружены в семнадцати образцах сортов (всего 34), а компоненты аллельного блока GLd 1B1 были

обнаружены в других семнадцати образцах. Замечено, что компоненты блока Gld1B3 увеличиваются в недавно созданных сортах.

Проведен анализ качественных показателей сортов с аллельными блоками GLd 1B1 и GLd 1B3. Результаты анализа показали, что качественные показатели сортов с блоками аллеля GLd 1B3 в их генотипе, то есть содержание клейковины, индекс седиментации, объем и качество хлеба, невысоки. Все указанные показатели высоки у сортов, несущих блочные компоненты GLd 1B1.

Следует отметить, что блоки Gld1B3 обычно комбинируются с компонентами блоков Gld 1A4 или Gld 1A5 в сортах, отобранных НИИСХ.

Как известно, в селекционном процессе селекционерам, как правило, следует отбирать такие генотипы, которые являются высокоурожайными, высокобелковыми и устойчивыми к ряду заболеваний. Учитывая эту точку зрения, в качестве доноров было бы целесообразно использовать сорта, встречающиеся у наших сортов Gld 1A4 и Gld 1A5. Так, как мы упоминали выше, показатели качества сортов, несущих блочные компоненты Gld 1B3 и блочные компоненты Gld 1A4 и Gld 1A5, показывают сравнительно более высокие результаты.

Ключевые слова: компоненты блока, генотип, аллель, глютен, глиадин.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ПРОДУКТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕРМИКУЛЬТУРЫ

Н.А.Ширинова¹, Р.Э.Мамедова²

¹ Азербайджанский Технический Университет, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ naciba.shirinova@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-1321-5260>

² resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

АННОТАЦИЯ

Обсуждаются важные особенности использования биогумуса в отличие от синтетических минеральных удобрений. Использование органических удобрений, особенно биогумуса, имеет важное значение в производстве качественных, экологически чистых пищевых продуктов. Независимо от количества, внесенного в почву, при использовании биогумуса удобрение полностью усваивается в почве и не происходит избыточного накопления. Повышает устойчивость растений к болезням и вредителям. Кроме того, в отличие от минеральных удобрений биогумус не содержит соли тяжелых металлов, радиоактивные соединения и т. п. различных вредных смесей, а потому эти вещества накапливаются в почве и растениях и не становятся источником загрязнения окружающей среды. Биогумус, попадая в почву, придает ей более зернистую структуру. Использование вермикультуры решает задачу обеспечения почвы экологически чистым гумусом, а также предотвращения загрязнения окружающей среды от загрязнения отходами. В компостирование можно использовать все промышленные и бытовые отходы, кроме металлов. Указаны способы приготовления и применения биогумуса. Отмечены преимущества использования биогумуса, а также экономический эффект, получаемый от применения этого метода. Использование биогумуса не только в растениеводстве, но и в животноводстве и птицеводстве создает условия для приобретения экологически чистой пищевой продукции.

Ключевые слова: окружающая среда, вермикультура, биогумус, продуктивность, капролит, продукты здорового питания.

Введение

Сельское хозяйство основано на землепользовании и его основных характеристиках. В промышленном производстве земля используется как вспомогательный ресурс, а в сельском хозяйстве земля используется как основное средство производства. Особенno ценится его производительность. Плодородие почвы особенно важно для сельхозпроизводителей, поскольку благодаря гумусному слою почвы можно получать продукцию растительного и животного происхождения. Многие ученые проводят исследования продуктивности почвы, других ее физических и химических свойств и пришли к выводу, что повышение эффективности сельскохозяйственного производства напрямую связано с содержанием в почве гумусовых веществ. Содержание органики в почве напрямую влияет на урожайность растения. Снижение гумуса в почве происходит из-за недостаточного внесения органических удобрений. Следует отметить, что при уборке

значительная часть почвы выносится вместе с урожаем, а гумусовые вещества не возвращаются в почву в достаточной степени. При этом почва подвергается различным видам эрозии (ветровой, водной и др.) и влиянию антропогенных факторов [1]. В будущем для восстановления продуктивности почвы потребуются более значительные материальные затраты и инвестиции, чем сегодня. Причина этого в том, что, несмотря на длительный период образования органического вещества в почве, оно быстро разлагается. Хотя применение минеральных удобрений эффективно влияет на рост растений, эти виды удобрений являются чужеродными веществами и использование синтетических минеральных удобрений может нанести большой вред окружающей среде. Кроме того, минеральные удобрения не участвуют в образовании гумуса почвы [8].

Количество вносимых органических удобрений и урожайность сельскохозяйственных культур находятся в прямой зависимости. Состав органического вещества почвы напрямую зависит от количества внесенных органических удобрений. В настоящее время многие хозяйства испытывают дефицит органических удобрений из-за отсутствия финансов и недостаточной оценки положительных качеств этих удобрений, что отрицательно сказывается на объемах внесения органических удобрений.

С помощью минеральных удобрений мы можем частично компенсировать недостаток питательных веществ в растениях. Интенсивный рост растений требует внесения минеральных удобрений из-за дефицита питательных веществ. Совместное применение минеральных и органических удобрений поможет повысить плодородие почвы. Это позволит получить более высокий урожай. Длительное применение некоторых видов минеральных удобрений может отрицательно повлиять на агрофизические свойства почвы. При постоянном внесении минеральных удобрений повышается кислотность почвы, в плодородном слое почвы накапливаются нитраты, в связи с чем снижается водоемкость тканей растений. Эти негативные последствия влияния минеральных удобрений указывают на необходимость соблюдения норм и требований по применению удобрений. Несоблюдение норм и требований может привести к загрязнению грунтовых вод различными химическими веществами. Минеральные удобрения могут воздействовать на растения только в течение сезона их внесения и не эффективны в течение нескольких лет. Органические удобрения благодаря своим свойствам являются неотъемлемой частью плодородной почвы и оказывают более длительный эффект, чем минеральные удобрения.

Органические удобрения ценные тем, что содержат питательные вещества в форме, которая может быть легко использована растениями и полезными для почвы микроорганизмами. При разложении органических удобрений благодаря улучшению физико-химических свойств почвы становится легче подкармливать растения, а также улучшается воздушный и водный режим почвы. Это позволяет растениям увеличить вегетативную массу. Приобретение разных видов органических удобрений зависит от технологий, используемых в хозяйстве. При переработке отходов животноводства с ферм можно решить следующие вопросы: утилизация отходов животноводства и птицы, закупка органических удобрений. Накопление масс отходов животноводства, а также их хранение в нарушение нормативных правил приводят к загрязнению почвенных вод и атмосферы. Этую проблему решают путем утилизации отходов животных и птиц [11]. Использование биогумуса уже применяется в мировой практике и это направление развивается с каждым годом.

Главная часть

Компостирование является одним из полезных органических средств поддержки экологически чистой системы сельскохозяйственного производства биоразлагаемых отходов. Многие полезные организмы и микроорганизмы действуют как химические разлагатели в процессе образования стабильных органических конечных продуктов (компоста) во время компостирования. Среди них дождевые черви играют важную роль в стимулировании процесса компостирования, в образовании конечного органического продукта. Процесс вовлечения червей в приготовление компоста называется вермикомпостированием [6]. Черви потребляют биомассу (разлагающееся органическое вещество) и выделяют переваренную форму, называемую капролитами, в виде навоза червей. Вермикомпост улучшает трехмерное здоровье почвы (физические, химические и биологические свойства). При внесении биогумуса улучшаются физико-химические и биологические свойства почвы, повышается ее качество. Дождевые черви изменяют гидротермический и аэрационный режимы почвы, обеспечивая свободное движение воздуха, проникновение воды в более глубокие слои почвы для лучшего профилирования процессов восполнения влаги и поглощения корневой воды [7].

В настоящее время известно более 3000 видов дождевых червей, но люди используют 15 видов для вермикультуры [3]. Наиболее распространенными видами червей, используемых в вермикультуре, являются: компостные черви (*Eisenia fetida*) и дождевые черви (*Lumbricus terrestris*).

Чтобы ускорить процесс биогумусирования, были выведены дождевые черви «Красная Калифорния». Калифорнийский дождевой червь — это новый род дождевых червей семейства *Eisenia Fetida*, который был создан в Калифорнии в 1959 году путем гибридизации других родов дождевых червей. Длина червя достигает 10 см, диаметр 3-5 мм, масса тела около 1 г. Потомство двух червей может достигать 1,5 тысяч особей в год, а через 40 дней популяция этих червей удваивается. Калифорнийский дождевой червь живет 16 лет, достигает половой зрелости за 90–120 дней и наиболее активен при 15–25° С [2].

Успешный пример процесса вермикомпостирования имеется в городе Капри: из 60 000 тонн бытовых и 25 000 тонн сточных вод было получено около 30 000 тонн биогумуса. Метод биогумуса позволяет быстро превратить бытовые, сельскохозяйственные и некоторые промышленные отходы в ценные органические удобрения. Бытовые отходы необходимо предварительно отсортировать, освободить от различных неорганических веществ, измельчить и довести до оптимального состояния. Канализационные отходы используются для процесса гидратации [9]. Для утилизации нефтесодержащих и масляных отходов необходимы специально спроектированные полигоны, что требует дополнительных затрат. Исследования показывают, что смешивание нефтяных отходов с канализационными отходами благоприятно для выращивания промышленных червей. Но в то же время биогумус, полученный в такой ситуации, содержит большое количество тяжелых металлов, поэтому его можно использовать только для декоративных растений. Калифорнийский дождевой червь потребляет в день еды в два раза больше своего веса, и для интенсивного размножения ему необходим уровень pH 6,5-7,5. Основная причина использования обычных дождевых червей, таких как красные гибридные или красные калифорнийские дождевые черви, *Eisenia foetida*, *Lombricus Rubellus*, заключается в том, что они работают быстрее и более продуктивны, чем дождевые черви [10].

Следует отметить, что дождевые черви могут питаться всеми видами отходов,

поддающихся ферментации (за исключением остатков цитрусовых растений). Все виды отходов перед утилизацией должны подвергаться ферментации. В противном случае черви не смогут использовать отходы. Например, если мы хотим сделать навоз пригодным для употребления червями в пищу, то нам придется подождать 6-7 месяцев. Чтобы ускорить этот процесс и удалить из навоза газ метан, необходимо несколько раз в день переворачивать навоз. В результате навоз становится пищей для червей уже через 45-60 дней. При кормлении червей следует учитывать один важный факт: при сокращении их питания на 70% необходимо добавлять такой же корм. В противном случае старые черви убивают себя, чтобы сохранить пищу для молодого поколения. По этой причине ему следует уделять особое внимание в хозяйстве, где производят биогумус [5].

В почве, обогащенной капролитами, являющимися продуктом жизнедеятельности дождевых червей, увеличивается количество гумуса, снижается кислотность и увеличивается показатель поглощенных оснований. Недавно было обнаружено, что дождевые черви улучшают почву, а также удаляют радиоактивные изотопы [4]. В капролите содержится в 5 раз больше биологического азота, в 7 раз больше фосфора и в 11 раз больше калия, чем в верхнем слое плодородной бахчевой почвы. Накопление большого количества кальция в капролитах создает водостойкую структуру почвы, повышая ее водоудерживающую способность. В то же время кальций снижает кислотность среды и создает защитные условия для растений от болезней (например, фузариоза, бактериоза, ржавчины и др. болезней). Биогумус, или червячный навоз, представляет собой гранулированную массу, вырабатываемую дождевыми червями, перерабатывающими органические отходы. По размеру зерен биогумус разделяют на следующие виды:

- Мог (размер частиц 0,7...1 мм) - считается самой крупной фракцией биогумуса. Его используют в садоводстве, в растениеводстве, огородничестве и садоводстве. При посеве его отдают в рядки, гнезда и кадки;

- Модер (размер частиц 0,3...0,7 мм) - мягкая фракция биогумуса. Используется в подкормке бахчевых, тепличных и оранжерейных растений.

- Мул (размер частиц до 0,1 мм) – мельчайшие фракции биогумуса (или перегнойной муки). При внесении в почву он быстро растворяется и усваивается растением. «Лечение» растений, находящихся в состоянии стресса при пересадке и посадке, применяется также для получения быстрого эффекта от культурного растения [10].

Способы приготовления биогумуса без вреда для окружающей среды. Вермикомпост получают путем превращения органических отходов в компост с помощью червей. Дождевые черви могут питаться многими типами органических отходов, таких как сельскохозяйственные, лесные, бытовые отходы и т. д. Попадая в пищеварительный тракт дождевых червей, органические отходы претерпевают некоторые химические изменения [13]. Вермикомпостирование осуществляется разными способами. Среди них большее распространение получили грядочный и ямный способы.

Этапы грядочного метода:

1. Сбор мусора – включает в себя механическое отделение металла, стекла и других неорганических материалов и складирование органических отходов.

2. Органические отходы предварительно ферментируют путем складирования или захоронения с навозом крупнорогатого скота в течение двадцати дней. Этот процесс частично расщепляет материал и делает его пригодным для использования дождевыми червями.

3. Подготовка червячной грядки. Для утилизации отходов вермикомпостирования в основном требуется бетон. Рыхлая почва позволит червям проникнуть в почву во время полива, а вместе с водой все питательные вещества растворятся и попадут в почву.

4. На дно грядки на 15-20 сантиметров ниже следует уложить слой измельченной сущеной листово-травной смеси.

5. Грядки должны быть размером 2x0,6x0,6 метра. На каждую грядку должно приходиться 1,5-2,0 м³ сырья, при этом количество грядок может быть увеличено в зависимости от наличия и потребности сырья.

6. Червей (350-360 червей на 1 м³ объема грядки) следует оставлять на верхнем слое грядки.

7. Опрыскивать воду следует сразу после того, как черви будут выпущены на грядку.

8. Грядки следует поддерживать влажными, опрыскивая водой (ежедневно) и накрывая полиэтиленом.

9. Грядку следует переворачивать каждые 30 дней, чтобы обеспечить аэрацию и правильное разложение.

10. Компост готов через 45-50 дней.

11. Вес готового продукта составляет около 75% от использованного сырья.

Этапы ямного метода:

1. Яму размером 3x1,2x0,6 метра следует зацементировать. Длину и ширину можно увеличивать или уменьшать в зависимости от наличия материала, но глубину менять нельзя, так как активность червей ограничивается после глубины 0,6 метра.

Яма должна состоять из следующих слоев:

1-й слой – мягкие листья; 2-й слой из слоя органических остатков; 3-й слой должен состоять из высушенного навоза.

Эти слои следует продолжать в том же порядке, пока отверстие не будет закончено.

2. Лунку следует оставить в покое в течение 25 дней и через 25 дней выпустить в нору 795-820 червей (350-360 червей на м³ объема).

3. Влажность и тепло поддерживаются частым поливом и переворачиванием.

4. Выход компоста составляет 75% (если общий объем материала, помещенного в яму, составляет 1000 кг, выход составит 750 кг).

Компостирование производится в яме или грядке с помощью шагов, описанных выше в методах ям-подстилок.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что существует пять стадий вермикомпостирования [14]:

I. Сбор мусора.

II. Ферментация.

III. Создание червячной грядки или ямы, компостирование.

IV. Сбор биогумуса и дождевых червей.

V. Упаковка и хранение биогумуса.

Способы заготовки червей из биогумуса.

Ручной метод. Обычно используется мелкими производителями. Дополнительные возможности включают сортировку или сбор червей вручную прямо из компоста.

Ситовой метод. Компост просеивают.

Метод шариков из коровьего навоза. На подстилку кладут комок коровьего навоза и выдерживают около 24 часов. К нему прикрепляются все черви и на следующий день

шарик из коровьего навоза вынимают. Червей можно отделить, поместив комок коровьего навоза в ведро с водой. Собранных червей можно использовать для следующей партии компоста.

Поскольку биогумус является полностью безопасным для окружающей среды удобрением, его применение в избыточном или малом количестве не оказывает негативного влияния на природу и здоровье человека.

Качественные показатели биогумуса:

- Обогащает почву питательными веществами;
- Увеличивает продуктивность растений на 30%-70%;
- Ускоряет срок созревания продукта на 10-15 дней;
- Дает возможность выращивать экологически чистую продукцию;
- Эффективность внесения биогумуса в почву сохраняется в течение 4-7 лет;
- Преобразует труднорастворимые питательные вещества в почве в легкорастворимые формы;
- Максимизировать потребность растения в питательных веществах;
- Повышает устойчивость растений к болезням и вредителям;
- Биогумус, попадая в почву, придает ей более зернистую структуру;
- Снижает количество нитратов, тяжелых металлов и радиоактивных веществ в продукте [10].

Дозировка биогумуса.

При приготовлении почвенной смеси для выращивания рассады: для овощей и цветов - одну часть биогумуса смешивают с 4 частями почвы (например, 1 кг биогумуса смешивают с 4 кг почвы); - для цветочных горшков – одну часть биогумуса смешивают с 3-5 частями почвы.

При посадке зелени грядками: на 1м² площади высевают 1,5-2 кг биогумуса, смешивают с землей, высевают семена, затирают и поливают.

При посадке рассады томатов, огурцов, перца, капусты и картофеля: перед посадкой рассады в гнездо в каждое гнездо насыпают по 150-200 г биогумуса, смешивают с почвой, поливают и сажают.

При посадке плодовых деревьев, кустарников и саженцев винограда: в каждую посадочную яму насыпают 2-3 кг биогумуса и смешивают с почвой. Для подкормки многолетних плодовых деревьев вокруг пристольного круга рассыпают 3-4 кг биогумуса, сгребают и поливают.

При посадке зерновых культур (пшеница, ячмень и др.): на 1 га высевают и вспахивают 3-4 тонны биогумуса (после вспашки смешивание семян с биогумусом и посадка семенным агрегатом - 300 кг на га дает более эффективный результат). Урожайность увеличивается на 40-70%, а эффективность сохраняется в течение 4-7 лет.

Подкормка растений в период вегетации: биогумус можно использовать для корневой и листовой подкормки на протяжении всего вегетационного периода. Для подкормки растений в период вегетации вокруг растения или между рядами на 1 м² площади рассыпают 1 кг биогумуса, смешивают с почвой и поливают. Для роз и декоративных растений каждый месяц в основание растения всыпают 300 мг или 1 кг биогумуса на м². Под комнатные цветы каждый месяц вносят 1-2 столовые ложки биогумуса.

Водный раствор биогумуса («биогумусовый чай»): 250 г биогумуса (1 стакан на ведро воды) смешать с 10 л воды комнатной температуры, выдержать при комнатной

температуре сутки и еще раз хорошо перемешать. «Чай», богатый витаминами, используют для подкормки растений, опрыскивая им листья. Опрыскивание плодовых деревьев «чаем» после периода цветения повышает урожайность и вкус плодов. Опрыскивание листьев «чаем» предотвращает многие заболевания и отпугивает насекомых. Опрыскивание бутонов «чаем» на этапе начальной стадии обеспечивает высокий урожай для следующего года . Подкормка плодовых деревьев как биогумусом из корней, так и «чаем» из листьев позволяет ежегодно получать высокостабильный урожай. Трехкратное опрыскивание цветов биочаем с интервалом 7-8 дней ускоряет развитие и усиливает окраску листьев.

Анализ экономической эффективности органических удобрений. При расценке удобрений по предложенным вариантам учитывались целевая урожайность зерновых растений и урожайность 30 ц/га (табл. 1). Также с учетом внесения органических удобрений на поле каждые 3 года был рассчитан объем средств, подлежащих израсходованию на 3-летние удобрения при генеральной оценке.

Таблица 1. Рекомендуемые удобрения

Минеральные удобрения		Норма, 1га/кг	Стои- мость, 1га/ манат	Органические удобрения			
Название	Поставщик			Органическое удобрение	Органический+ минеральный		
	Скидка 70%, тонн/ манат			тонн/ манат	1га/ тонн	тонн/ манат	1га/ тонн
Нитрат-аммония	150	130	19,5				
Нитроаммофоска	240	450	108				
Аммофоска	279	123	34,3				
Хлорид-калия	194	176	31				
Суперфосфат	156	220	34				
				90	5	120	3,6

а) Варианты минеральных удобрений, которые необходимо вносить в поле

I вариант (нитроаммофоска 450 кг/га) – 108 манат /га. С учетом каждого положения данной нормы на 3 года потребуются расходы в размере $3 \times 108 = 324$ манатов;

Вариант II (аммиачная селитра + хлорид-калия + суперфосфат) – $19,5 + 31 + 34 = 84,5$ манат /га. С учетом каждого положения данной нормы за 3 года потребуются расходы в размере $3 \times 84,5 = 253,5$ манатов;

Вариант III (аммофоска+хлорид-калия+аммиачная селитра) – $34,3 + 31 + 19,5 = 84,8$ манат /га. С учетом каждого положения данного тарифа за 3 года потребуются затраты $3 \times 84,5 = 254,4$ манатов.

б) Вариант органических удобрений для внесения в поле

Согласно проведенным исследованиям, для получения целевого урожая данное удобрение необходимо вносить из расчета 5 тонн на гектар. Тогда необходимая стоимость составит 450 манатов. Если это удобрение, как и другие удобрения, будет предоставлено государством со скидкой (70%), то эта стоимость составит 135 манатов. Также следует учитывать, что эти затраты покроют 3 года, поскольку это удобрение необходимо вносить на поле каждые 3 года.

в) Сорт органического и минерального удобрения для внесения в поле.

Согласно проведенным исследованиям, для получения запланированной урожайности необходимо вносить это удобрение из расчета 3,6 тонны на гектар. Тогда необходимая

стоимость составит 432 манатов (254,11 \$). Если это удобрение, как и другие удобрения, будет предоставлено государством со скидкой (70%), то эта стоимость составит 130 манатов (77\$). Также следует учитывать, что эти затраты покроют 3 года, поскольку это удобрение необходимо вносить на поле каждые 3 года.

Суммируя общие сведения по удобрениям, видим, что необходимые затраты на все три разновидности минеральных удобрений составляют соответственно 253,5;254,4(150\$) и 324 манатов(190\$). Стоимость предлагаемых органических и органо-минеральных удобрений составляла 135 (79\$) и 130 (77 \$) манатов соответственно.

Полученные результаты

1. Загрязнение почв удобрениями оказывает негативное воздействие на окружающую среду – на воздух и водные объекты, а также на экосистему в целом.
2. В целях обеспечения экспорта сельскохозяйственной продукции на внешний рынок предпочтение следует отдавать выращиванию экологически чистой продукции.
3. Для повышения плодородия почвы рекомендуется использовать современные методы – внесения биогумуса.
4. Целесообразно использовать биогумус – экологически чистый вид удобрения, не вызывающий негативных изменений в почве и растениях, независимо от количества внесения.
5. Использование органических удобрений считается экономически эффективным, кроме того, для эффективного развития экономики также реализуется принцип безотходной технологии и переработки отходов.

Литература

1. Hümbətov H. S., Məmmədov Q. Y., Nəzərəliyeva E. H. Bitkiçiliyin nəzəri əsasları, Bakı, "Elm və Təhsil", 2023
2. Власенко Д. "Дождевые черви - неутомимые агротехники природы".2019
3. Вермикультура и биогумус. <https://ecoportal.su/public/other/view/1007.html>. 10.12.2020
4. Вермикомпостирование и вермикультурирование как основа экологического земледелия в XXI веке: проблемы, перспективы, достижения сб. науч. тр. / ред. кол.: С.Л. Максимова [и др.]. Минск, 2017.
5. Воробьева Т.Г., Иванова К.В. Влияние популяции Eisenia fetida интродуцированной в почву пшеничного поля на ее физико-химический состав. Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) # 3 (48), 2018
6. Калинина Ю., Чертов О., Попов А. Вермикомпостирование в масштабах пашни. Наука и жизнь, № 3,2003
7. Контеинер для вермикомпостирования. https://www.supersadovnik.ru/text/kontejner-dlya-vermikompostirovaniya-https://www.google.com/url?q=http://www.gardenia.ru/pages/4ervi_001.htm&sa=D&ust=1549620843773000
8. Кротких Т.А. Эколого-агрохимические основы применения удобрений в Среднем Предуралье]: учебное пособие / «Пермская ГСХА, 2012. 379 с.
9. Масштабы вермикультурирования в мире. 2000, <http://dulvictor.narod.ru/6grunok.h>
10. Миронов В.В., Экобиотехнологии переработки органических отходов. Вестник ВНИИМЖ №1(29)-2018.
11. Прок И.А. Экологическая характеристика перерабатываемых органических отходов

- вермикультурой Eisenia fetida в условиях Северного Зауралья. Диссертация кандидата наук, 2022
12. Сенкевич О.В. Агрохимическая и экологическая оценка действия разных видов вермикомпоста в системе почва-растение. Диссертация кандидата наук, 2019
13. Титов И.Н. Дождевые черви, Россия, МПС, 2023
14. Edwards C. A. Earthworms, organic waste and food /C. A. Edwards//. – Span, 2013. – V. 26. – N 3. – P. 106–108.

VERMIKULTURADAN İSTİFADƏ EDƏRƏK EKOLOJİ MƏHSULUN ALINMASI

N.A.Şirinova¹, R.E.Məmmədova²

¹ Azərbaycan Texniki Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ naciba.shirinova@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-1321-5260>

² resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

XÜLASƏ

Sintetik mineral gübrələrdən fərqli olaraq vermicompostdan istifadənin vacib xüsusiyyətləri müzakirə olunur. Yüksək keyfiyyətli, ekoloji cəhətdən təmiz qida məhsullarının istehsalında üzvi gübrələrdən, xüsusilə vermicompostdan istifadə mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Torpağa vurulan miqdardan asılı olmayaraq, vermicompostdan istifadə edərkən gübrə torpağı tamamilə sorulur və artıq yiğılma olmur. Bitkilərin xəstəliklərə və zərərvericilərə qarşı müqavimətini artırır. Bundan əlavə, mineral gübrələrdən fərqli olaraq vermicompostun tərkibində ağır metal duzları, radioaktiv birləşmələr və s., müxtəlif zərərli qarışqlar yoxdur və buna görə də bu maddələr torpaqda və bitkilərdə toplanır və ətraf mühitin çirkənməsi mənbəyinə çevriləmir. Biohumus torpağı daxil olduqda, ona daha dənəvər bir quruluş verir. Vermikulturanın istifadəsi torpağın ekoloji cəhətdən təmiz humus ilə təmin edilməsi problemini həll edir, həmçinin tullantıların çirkənməsindən ətraf mühitin çirkənməsinin qarşısını alır. Metallar istisna olmaqla, bütün sənaye və məişət tullantıları kompost üçün istifadə edilə bilər. Vermicompostun hazırlanması və istifadəsi üsulları göstərilmişdir. Vermicompostdan istifadənin üstünlükleri, həmçinin bu metodun istifadəsindən əldə edilən iqtisadi effekt qeyd olunur. Vermicompostun təkcə bitkiçilikdə deyil, həm də heyvandarlıq və quşçuluqda istifadəsi ekoloji cəhətdən təmiz qida məhsullarının alınmasına şərait yaradır.

Açar sözlər: ətraf mühit, vermicultura, biohumus, məhsuldarlıq, kaprolit, sağlam qida məhsulları.

OBTAINING AN ECOLOGICAL PRODUCT USING VERMICULTURE

N.A. Shirinova¹, R.E. Mamedova²

¹ Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

¹ naciba.shirinova@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-1321-5260>

² resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

ABSTRACT

The important features of using vermicompost in contrast to synthetic mineral fertilizers are discussed. The use of organic fertilizers, especially vermicompost, is important in the production of high-quality, environmentally friendly food products. Regardless of the amount applied to the soil, when using vermicompost, the fertilizer is completely absorbed in the soil and there is no excess accumulation. Increases plant resistance to diseases and pests. In addition, unlike mineral fertilizers, vermicompost does not contain heavy metal salts, radioactive compounds, etc., various harmful mixtures, and therefore these substances accumulate in the soil and plants and do not become a source of environmental pollution. When biohumus gets into the soil, it gives it a more granular structure. The use of vermiculture solves the problem of providing the soil with environmentally friendly humus, as well as preventing environmental pollution from waste pollution. All industrial and household waste can be used for composting, except metals. Methods for preparing and using vermicompost are indicated. The advantages of using vermicompost are noted, as well as the economic effect obtained from the use of this method. The use of vermicompost not only in crop production, but also in livestock and poultry farming creates conditions for the purchase of environmentally friendly food products.

Keywords: environment, vermiculture, vermicompost, vermicompost, productivity, caprolite, healthy food products.

ECO-CHEMICAL RESEARCH OF POLLUTANTS IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

A.A.Samadova

Baku State University, Baku, Azerbaijan
aytan.samad@gmail.com, http://orcid.org/0009-0008-2758-820X

ABSTRACT

Samples were taken from the upper, middle, and lower streams of Oxchuchay to explore the role of pollutants in environmental evaluation and their physical and chemical parameters were studied. Initially, it was noteworthy that they had more metals in the upper streams. Given that river water itself has the ability to regulate pollution, even the amounts in the lower streams have exceeded the allowed density limit. In other words, cod content exceeded the norm up to 1.3 times, iron up to 3 times, and manganese up to 3.3 times at different times. Excessive chemicals in the water environment have contributed to the destruction of biochemistry.

Keywords: environment, pollutant, waste water, ecology.

Introduction

During the environmental assessment, the study of toxic substances is of great importance. In this regard, toxicants, ecotoxicants and all pollutants in general should be taken into account [16]. Chemical loading is of great importance in environmental assessment. That is, the fact that some parameters exceed the norm is one of the cases that should be paid attention to. Thus, the excess of metals affects the integrity of the ecosystem. In this regard, samples were taken from the upper, middle and lower streams of Okchuchay in order to study the pollutant in the environment. As mentioned in Okchuchay literature [3], hundreds of thousands of tons of solid sour waters, heavy metal salts and other wastes of the mining industry (metal refining) have excessively polluted Okchuchay. At different times, the amount of copper in the water was 25-50 times higher than the limit, and the amount of phenols was regularly 6-15 times higher than the norm. Aluminum, zinc, manganese, titanium and bismuth polluting elements are constantly found in Okchuchay [3,18]. Under the influence of pollutants in freshwater ecosystems, the reduction of their sustainability in freshwater ecosystems, as a result, disruption of the food pyramid and breaking of signal signs in biocenosis, microbiological pollution, etc. other negative processes occur [4,7,10,15, 20,212]. At the same time, metals, especially toxic compounds included in the group of heavy metals, are very important. In works devoted to the problems of environmental pollution and environmental monitoring, today more than 40 metals of the periodic table are classified as heavy metals by D.I. Mendeleev with an atomic mass of over 50 atomic units: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi, etc. [23]. At the same time, the following conditions play an important role in the categorization of HMs: their high toxicity to living organisms in relatively low concentrations, as well as the ability to bioaccumulate. Heavy metals, when released in excess into environmental objects, behave as toxicants and ecotoxicants. At the same time, toxicants include elements and compounds that have a harmful effect on an individual organism or group of organisms, and

ecotoxins are elements or compounds that negatively affect not only individual organisms, but also the ecosystem as a whole. Environmental protection specialists have identified a priority group among toxic metals.

Experimental methodology

For the purpose of researching Okchuchay, water samples were taken from Okchuchay in Burunlu, Shayifli and Jahangirbeyli villages and analyzes were carried out. For sulfates ions, ammonium ions, nitrite ions, nitrate ions used Spectrometer, for dissolved oxygen oximeter, for Hydrogen indicators, pH pHmeter, for electrical conductivity conductometer, for hardness avtotitration devices were used to study the ecosystem, especially the parameters affecting the completeness of biocenosis [6]. Nümunələrdə parametrlərin təyinatı üçün aşağıdakı standartlardan istifadə olunur. We use next methods for determination (Table 1).

Table 1. Standards of indicators determined in water

Nº	Name of the analysis	Method
1	Hydrogen indicators, pH	ISO 10523
2	Electrical conductivity	ISO 7888
3	Dissolved oxygen	ISO 5814
4	Hardness	ISO 6059
5	Sulfate ion, SO_4^{2-}	GOST 4389-72
6	Chloride ion, Cl^-	ISO 9297
7	Ammonium ion, NH_4^+	GOST 4192-82
8	Nitrite ion, NO_2^-	ISO 6777
9	Nitrate ion, NO_3^-	ISO 7890
10	Metals	ISO 11885

Results and their discussion

As mentioned, the samples were taken three times within the month of April. It was first taken on 05.04.2023 and the results are given in table 1. The results of the Permissible Hardness Limits for Surface Waters are taken from the document "Rules for the Protection of Surface Waters from Wastewater Pollution" approved by the State Ecology and Nature Use Control Committee of the Republic of Azerbaijan by Order No. 01 of January 4, 1994.

Samples were first taken at the following coordinates (Table 2).

Table 2. GPS coordinates of water samples

Nº	Territories	Coordinates	
1	Burunlu	$39^{\circ}02'43.1''$	$46^{\circ}44'09.0''$
2	Shayifli	$39^{\circ}07'19.1''$	$46^{\circ}34'19.7''$
3	Jahangirbeyli	$39^{\circ}10'23.5''$	$46^{\circ}30'39.8''$

As can be seen from Table 3, according to the analyzes carried out on water samples, iron (Fe) – 2.1 times in Okchuchay village of Burunlu village, manganese (Mn) – in Jahangirbeyli and Shayifli villages It is 1.6 times higher than MPC in Burunlu village and 3.3 times higher. The samples were retaken for the second time on 12-13.04.2023 from Okchuchay at all three points (Table 4).

Table 3. Results of physical and chemical analyzes conducted on water samples taken from Okchuchay on 05.04.2023

№	Name of component	Unit of measurement	Amount of component			Permissible viscosity limits	
			Okchuchay-Zengilan village				
			Jahangirbayli village	Shayifli village	Burunlu village		
1	Hydrogen indicators, pH	—	7.3	7.3	7.3	6.5-8.5	
2	Dissolved oxygen	mqO ₂ /l %	7.2 77.0	7.2 77.0	5.6 61.0	≥4.0	
3	Electrical conductivity	μSm/sm	1339	1330	1039	—	
4	Transparency	Sm	23	21	20	>30	
5	Hardness	mq-ekv/l	9.23	11.8	12.53	7.0	
6	Calcium ion, Ca ²⁺	mq/l	129.5	165.5	175.8	-	
7	Magnesium ion, Mg ²⁺	mq/l	33.7	43.0	45.7	-	
8	Chloride ion, Cl ⁻	mq/l	17.4	18.1	16.77	350	
9	Hydrocarbon ions, HCO ₃ ⁻	mq/l	134.6	164.7	109.8	-	
10	Carbonate ions, CO ₃ ²⁻	mq/l	0	0	0	-	
11	Sulfate ion, SO ₄ ²⁻	mq/l	217.6	205.1	197.4	500	
12	Ammonium ion, NH ₄ ⁺	mq/l	0	0	0	0.5	
13	Nitrite ion, NO ₂ ⁻	mq/l	0.18	0.17	0.50	3.3	
14	Nitrate ion, NO ₃ ⁻	mq/l	7.8	4.3	3.19	45.0	
15	Zink, Zn	mkq/l	56.6	51.8	149	1000	
16	Ferrium, Fe	mkq/l	177	223	618	300	
17	Cobalt, Co	mkq/l	2.79	1.78	5.33	100	
18	Plumbium, Pb	mkq/l	2.02	4.5	5.38	30	
19	Nickel, Ni	mkq/l	1.35	<LOD	<LOD	100	
20	Molibden, Mo	mkq/l	87.2	95.4	236	250	
21	Mangan, Mn	mkq/l	162	163	329	100	
22	Copper, Cu	mkq/l	35.7	36.5	47.5	1000	

Table 4. Results of physical and chemical analyzes conducted on water samples taken from Okchuchay on 12-13.04.2023

№	Name of component	Unit of measurement	Amount of component			Permissible viscosity limits
			Jahangirbayli village	Shayifli village	Burunlu village	
1	Hydrogen indicators, pH	—	7.8	7.6	7.6	6.5-8.5
2	Dissolved oxygen	mqO ₂ /l %	6.3 71.0	5.2 58.0	4.6 51.0	≥4.0
3	Electrical conductivity	μSm/sm	1130	1030	1035	—
4	Hardness	mq-ekv/l	8.3	8.4	10.0	7.0
5	Chloride ion, Cl ⁻	mq/l	19.35	18.7	20.0	350
6	Sulfate ion, SO ₄ ²⁻	mq/l	98.52	104.65	107.06	500
7	Ammonium ion, NH ₄ ⁺	mq/l	0	0	1.05	0.5
8	Nitrite ion, NO ₂ ⁻	mq/l	0.08	0.4	0.62	3.3
9	Nitrate ion, NO ₃ ⁻	mq/l	6.9	5.2	3.76	45.0
10	Zink, Zn	mkq/l	68.9	183	204	1000
11	Ferrium, Fe	mkq/l	459.0	886.0	933	300
12	Cobalt, Co	mkq/l	2.85	2.39	4.97	100
13	Plumbium, Pb	mkq/l	1.9	2.42	7.0	30

14	Nickel, Ni	mkq/l	<LOD	2.59	3.76	100
15	Molibden, Mo	mkq/l	141.0	202	324	250
16	Mangan, Mn	mkq/l	124	175	347	100
17	Copper, Cu	mkq/l	42.6	72.7	63.6	1000

As can be seen from Table 4, according to the analyzes carried out on water samples, iron (Fe) - 1.5 times in Jahangirbeyli village, 3.0 times in Burunlu village, Ammonium ion - 2.1 times in Burunlu village, 1.2 times in Cahangirbeyli and Shayifli villages in Okchuchay 3.1 times in the village of Mangan (Mn)- Jahangirbeyli village 1.2 times, 1.8 times in the village of Shayifli, 3.5 times in the village of Burunlu than the MPC. The samples were retaken a third time, and the results are given in table 3.

Table 5. Results of physico-chemical analyzes conducted on water samples taken from Okchuchay on 20.04.2023

№	Name of component	Unit of measurement	Amount of component			Permissible viscosity limits
			Okchuchay-Zengilan village	Jahangirbayli village	Shayifli village	
1	Hydrogen indicators, pH	—	7.8	7.5	7.6	6.5-8.5
2	Dissolved oxygen	mqO ₂ /L %	6.5 73.0	6.3 71.0	6.9 77.0	≥4.0
3	Electrical conductivity	μSm/sm	980	978	973	—
4	Hardness	mq-ekv/l	7.7	7.6	7.6	7.0
5	Chlorid ion, Cl ⁻	mq/l	19.3	18.5	17.9	350
6	Sulfate ion, SO ₄ ²⁻	mq/l	205.6	200.1	196.4	500
7	Ammonium ion, NH ₄ ⁺	mq/l	0	0	0	0.5
8	Nitrite ion, NO ₂ ⁻	mq/l	0.57	0.66	0.47	3.3
9	Nitrate ion, NO ₃ ⁻	mq/l	7.0	5.2	3.64	45.0
10	Zink, Zn	mkq/l	134.0	121.0	138	1000
11	Ferrium, Fe	mkq/l	546	664	721	300
12	Cobalt, Co	mkq/l	3.63	2.47	2.5	100
13	Plumbium, Pb	mkq/l	2.74	3.17	7.66	30
14	Nickel, Ni	mkq/l	1.36	<LOD	0.168	100
15	Molibden, Mo	mkq/l	208.0	219.0	210.0	250
16	Mangan, Mn	mkq/l	126	153	160	100
17	Copper, Cu	mkq/l	66.3	61.5	71.4	1000

As can be seen from Table 5, according to the analyzes carried out on water samples, codlug - Jahangirbeyli, Shayifli and Burunlu villages 1.1 times, Demir (Fe) - Jahangirbeyli village 1.8 times, Shayifli village 2.2 times, Burunlu village 2.4 times, Mangan (Mn) - Jahangirbeyli village It is 1.3 times, 1.5 times in Shayifli village, 1.6 times higher than YVQH in Burunlu village. As can be seen from the above tables (tables 1, 2, 3), iodine, iron (Fe), ammonium ion (NH₄⁺), manganese (Mn) ions were many times more than normal. The excess amount of such parameters in the ecosystem creates a very serious problem [2]. An excess amount of manganese in the environment affects the biocenosis balance [1,5,8, 19]. If its amount exceeds the permissible concentration, it is a very serious ecological problem, because it means the destruction of the biocenosis [11-14,17, 22]. At the same time, excess of iron, pain in the joints, violation of metabolism, hemochromatosis. If you dont take measures for cleansing, the body becomes

oversaturated, causing cells to mutate. Development of cancer, brain tumors and heart problems - consequences of use. Water with high iron content often develops diabetes due to the burden on the liver and the inability to release glucose. Thus, these pollutants need to be constantly monitored.

This work was supported by the Azerbaijan Science Foundation-
Grant №AEF-MQM-QA-1-2021-4(41)-8/07/4-M-07

References

1. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах // Саратов.: «Ракурс», -2017. -178 с.
2. Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Велиева З.Т. //Экологическая химия/2018, с43-48
3. Məmmədov Q., M.Xəlilov. Ekologiya və ətraf mühitin mühafizəsi. 2005, 880səh.
4. S.R.Hacıyeva, F.S.Əliyeva və b. Ekologiya. 2019.səh 224.
5. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. -2012. -№ 2 (3). -С. 127-134.
6. Hacıyeva S.R., Şəmilov N.T., Əliyeva T.İ., Səmədov C.Z., Səmədova A.A. //Ekoloji monitoringdən praktikum./ 2019. səh 140
7. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. С. 297.
8. Hacıyeva S.R., Əliyeva F.S., Mərdanova V.İ., Vəliyeva Z.T./Ekotoksikologyanın əsasları/ 2019, 123-136
9. Məmmədov Q., M.Xəlilov. Ekologiya və ətraf mühitin mühafizəsi. 2005, 880səh.
10. Галина Анериевна Теплая. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды. Астраханский Вестник Экологического образования. №1(23) 2013, с. 182-192.
11. Мищенко В.П. Токсичные металлы и беременность / Российский вестник перинатологии и педиатрии, 1997. №6. - С.59.
12. Мудрый И.В. Влияние химического загрязнения почвы на здоровье населения / И.В. Мудрый //Гигиена и санитария. -2008. №4. - С. 32-37.
13. Соколов О.А. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Книга 1 / О.А .Соколов В.А.Черников Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды // – Пущино, ОНТИ ПНЦРАН, 1999, 164 с.
14. Скальный А.В. - Микроэлементозы человека (диагностика и лечение): Практ. рук. для врачей и студентов медицинских вузов / А.В.Скальный // -М.: Изд-во «Научный мир», 1999. 95 с. (Серия "Школа биотической медицины"). - Библиог.: с. 92-93.
15. Онищенко Г.Г. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду / Г.Г. Онищенко, С.М. Новиков, Ю.А. Рахманин и др. //М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. - 408 с. - Библиог.: с.305-324.
16. Реймерс Н. Ф. Экология (теория, законы, правила, принципы и гипотезы) / Н.

- Ф. Реймерс // – М., 1994. – 367 с.
17. Сидоренко Г.И., Кутепов Е.Н. Проблемы изучения и оценки состояния здоровья населения. / Г.И Сидоренко, Е.Н. Кутепов // Гиг. и сан. – 1994. – №8. – С.33–36.
 18. Савельев С.И., Морозов В.Н., Свиридова Н.А., Харламов А.П., Шепелева О.А. Гигиеническая оценка выполненных мероприятий по организации санитарно-защитных зон предприятиями Липецкой области //Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения. – Вып. 12. – Рязань, 2008. – С.110-112.
 19. Воробьев Д.В. Биогенная миграция металлов в грунтах, воде и растениях Нижней Волги /Воробьев Д.В., Андрианов В.А., Осипов Б.Е// Сб. статей (Составители: В.П. Пилипенко и А.В. Федотова). Астрахань. Издательский дом Астраханского госуниверситета, ч.II. 2007. С. – 16-22.
 20. Израэль Ю. А. «Экология и контроль состояния природной среды» / 1979 г
 21. Митрохин О.В. Оценка транслокального загрязнения как составная часть социальногигиенического мониторинга / О.В. Митрохин // Здоровье населения и среда обитания. 2001. - № 9. - С. 11-14.192
 22. Авцын А.П. Микроэлементозы человека / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С.Строчкова // - М.: Медицина. 1991. - 496 С.
 23. Зайцева О.Е. Особенности накопления микроэлементов в плаценте и пуповине при нормальной и осложненной гестозом беременности – автореферат Дис....канд .мед. наук / Зайцева О. Е – М.,2006 г.

ƏTRAF MÜHİT OBYEKTLƏRİNDƏ ÇIRKLƏNDİRİCİLƏRİN EKO-KİMYƏVİ TƏDQİQATLARI

A.A.Səmədova

Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan
aytan.samad@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-2758-820X>

XÜLASƏ

Ətraf mühitin qiymətləndirilməsində çirkənləndiricilərin rolunu araşdırmaq üçün Oxçuçayın yuxarı, orta və aşağı axarlarından nümunələr götürülmüş və onların fiziki-kimyəvi parametrləri öyrənilmişdir. Başlanğıcda onların yuxarı axınlarında daha çox metal olması diqqət çekirdi. Nəzərə alsaq ki, çay suyunun özü də çirkənlənməni tənzimləmək qabiliyyətinə malikdir, hətta aşağı axarlardakı miqdalar icazə verilən sıxlıq həddini keçib. Başqa sözlə, müxtəlif vaxtlarda treska balığının miqdarı normadan 1,3 dəfəyə qədər, dəmir 3 dəfəyə qədər, manqan isə 3,3 dəfəyə qədər artıb. Su mühitində həddindən artıq kimyəvi maddələr biokimyanın məhvini kömək etdi.

Açar sözlər: ətraf mühit, çirkənləndirici, tullantı suları, ekologiya.

ЭКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.А.Самадова

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
aytan.samad@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-2758-820X>

АБСТРАКТ

Для изучения роли загрязняющих веществ в экологической оценке были взяты пробы из верхнего, среднего и нижнего рек Ошчуячая, изучены их физические и химические параметры. Первоначально примечательно то, что в верховьях у них было больше металлов. Учитывая, что речная вода сама по себе обладает способностью регулировать загрязнение, даже ее количество в нижних потоках превысило допустимый предел плотности. Иными словами, содержание трески в разное время превышало норму до 1,3 раза, железа – до 3 раз, марганца – до 3,3 раза. Чрезмерное содержание химических веществ в водной среде способствовало разрушению биохимии.

Ключевые слова: окружающая среда, загрязнитель, сточные воды, экология.

AÇIQ SAHƏDƏ BECƏRİLƏN BADIMCAN KOLLEKSIYA NÜMUNƏLƏRİNİN FOTOSİNTETİK GÖSTƏRICİLƏRƏ GÖRƏ SEÇİLMƏSİ VƏ POLİKARBONAT ÖRTÜKLÜ İSTİXANADA BECƏRİLƏN BİBƏR NÜMUNƏLƏRİNİN BİOKİMYƏVİ TƏRKİBƏ GÖRƏ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

F.N.Ağayev¹, Z.K.Əliyeva², Ə.T.Əsgərov³, İ.S.Əliyeva⁴, A.R.Yusifova⁵

^{1,2,3,4,5} “Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstitutu” publik hüquqi şəxs, Bakı, Azərbaycan

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0000-4694-1111>

⁵ <http://orcid.org/0009-0000-2729-1248>

XÜLASƏ

Məqalə açıq sahədə becərilən 28 badımcان kolleksiya nümunəsinin şitil fazasında (39-44 günlük) fotosintetik göstəricilərə görə seçiləməsi və polikarbinat örtüklü istixanada becərilən 3 şirin bibər nümunəsinin texniki yetişkənlik fazasında yaşıl və narıncı-qırmızı meyvələrinin biokimyəvi tərkibə görə qiymətləndirilməsinə həsr olunmuşdur. Məqalədə həmçinin, badımcan kolleksiya nümunələri meyvələrinin texniki yetişkənlik dövründə müqayisəli biokimyəvi xarakteristikası öyrənilmiş, adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən nümunələrin qida dəyərliliyi qiymətləndirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, badımcan sortnümunələrində yarpaq səthi sahəsi $176,6-489,7 \text{ m}^2/\text{ha}$, fotosintetik potensial $7400-19100 \text{ m}^2.\text{gün}/\text{ha}$, yarpaqların xüsusi səth sıxlığı (YXSS) $2,06-4,15 \text{ mq/sm}^2$, fotosintezin xalis məhsuldarlığı $1,67-3,72 \text{ q/m}^2.\text{gün}$, xlorofil a+b-nin ümumi miqdarı (ΣXI) $85,0-173,3 \text{ mq/100 q}$ (nəm kütlədə), karotinoidlərin (Kar) miqdarı $20,9-29,1 \text{ mq/100 q}$, XI-a/XI-b və $\Sigma\text{XI}/\text{Kar}$ nisbətinin qiyməti müvafiq olaraq $2,36-3,78$ və $4,28-7,28$, ümumi nəm biokütlənin miqdarı $0,54-2,45 \text{ s/ha}$, yarpaqlarda quru maddənin miqdarı isə $9,6-15,9\%$ arasında dəyişir. Badımcan kolleksiya nümunələrində fotosintetik göstəricilərin belə geniş miqyasda variasiyası adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən 6 nümunə seçmək imkanı varmışdır ki, onlarda YXSS $2,79-3,59 \text{ mq/sm}^2$, XI-a/XI-b $3,23-4,28$, $\Sigma\text{XI}/\text{Kar}$ $3,73-5,03$, ΣXI $143,3-173,3 \text{ mq/100 q}$ (nəm kütlədə), yarpaqlarda quru maddənin miqdarı $10,9-15,9\%$ olmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu seçilən nümunələr həmçinin yüksək qida dəyərliliyi ilə də səciyyələnirlər.

Qeyd edilmişdir ki, yaşıl bibər meyvələrində quru maddənin miqdarnın ($8,3-10,3\%$) hər üç sort nümunəsində qırmızı-narıncı meyvələrə nisbətən yüksək olmasına ($7,8-9,54$) baxmayaraq, onlarda şəkərlərin miqdarı $1,11-1,25 \text{ dəfə}$, ekstraktiv maddələrin miqdarı isə $1,04-1,13 \text{ dəfə}$ aşağı olmuşdur. Toksik maddələrin-nitratların ən az miqdarı 76 (saf xətt) nümunəsinin ($110,2 \text{ mq/kq}$), ən yüksək miqdarı isə 77 (14×81 hibridi) nümunəsinin yaşıl meyvələrində qeydə alınmışdır ($171,2 \text{ mq/kq}$).

Açar sözlər: badımcan, şirin bibər, fotosintetik göstəricilər, kolleksiya nümunələri, adaptivlik göstəriciləri, ilkin donorlar.

Giriş

Badımcan (*solanum melongena*) badımcانçıçəklilər fəsiləsində (Solanaceae pers), *Solanum L.* (quşüzümü) cinsinə daxildir, 2000-dən çox növü məlumdur. Badımcanın meyvələrinin forması armudvari, silindrik, uzunsov-armudvari, kürəvi və ilanvari olur: rəngi qara-bənövşəyi, tünd və ya açıq-bənövşəyi, ağ və ya boz-yaşıldır. Uzunluğu 8-35 sm, diametri 4-22 sm, orta kütləsi 30-900 q olur. Tərkibində 7,0-11% quru maddə, 2,5-4,0% şəkər, 0,5-1,1% zülal, 0,1-0,4% yağ, kalsium, fosfor və dəmir duzları var. Badımcandan müxtəlif Azərbaycan yeməkləri hazırlanır: qızartma, suda pörtlədilmiş badımcan, sirdaq, püre, kotlet, badımcan kürüsü, badımcan dolması və s. [1-3].

Bir çox tədqiqatçıların fikrincə, badımcan və bibər meyvələrinin biokimyəvi tərkibi torpaq-iqlim şəraitindən, becərmə texnologiyasından, becərilən sortların bioloji xüsusiyyətlərindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişə bilər [4]. M.M. Yaqubovun tədqiqatlarına görə badımcan sort nümunələrində 7,01-8,93% quru maddə, 2,3-3,6% şəkər, 3,87-4,17 mq/100 q askorbin turşusu, 44,8-244,7 mq/kq nitarlar toplanır [5].

Badımcanda vitaminların miqdarı çox azdır. Ədəbiyyat məlumatlarına görə, müxtəlif badımcan sortlarına askorbin turşusunun (vitamin C-nin) miqdarı 5,0-15,0 mq/100 q, nikotin turşusunun (PP vitamini) miqdarı mq/100 q-a çatır [6-7].

Badımcan meyvələrinin insan orqanizmi üçün aşağıdakı faydalı xüsusiyyətləri vardır:

- ürək-damar fəaliyyətini yaxşılaşdırır; - duz balansını normallaşdırır; - qaraciyərin, böyrəyin, mədə - bağırsağın traktının işinə yaxşı təsir göstərir; - hüceyrə membranlarının zədələnməsinin qarşısını alır. Qanda dəmirin miqdarını normallaşdırır (ondan hazırlanan nainin preparatının köməyilə); - qanda xolestrinin miqdarı azalır; - xərçəng xəstəliklərinin miqdarını azaldır; - orqanizmdən artıq mayenin çıxardılmasına kömək edir; - təzyiqi normallaşdırır; - təngənəfəsliyi azaldır; - maddələr mübadiləsini yaxşılaşdırır [6,8,9].

Bibər (*Capsicum annum L.*) – Badımcançıçəklilər fəsiləsinə (Solanaceae Pers.), *Carsicum Tourn.* cinsinə mənsub olan tərəvəz bitkisidir. Şirin bibər meyvəleri kimyəvi tərkibinə görə zəngindir. Şirin bibərdə quru maddənin miqdarı 8-13% təşkil edir ki, onun da əksər hissəsi karbohidratlardır. Bibərin hər kilogram meyvəsi 250-290 kkal enerji verir. Şirin bibər meyvələrində 1,3% zülal, 4,5-5,7% karbohidratlar, 3-4,0% şəkərlər, 4%-ə qədər sellüloza, 0,5-0,7% kül elementləri olur [1,8,9].

Hər badımcan, həm də bibər Azərbaycan mətbəxində geniş istifadə edildiyindən onların məhsuldar, keyfiyyətli, ətraf mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı davamlı sortlarının alınması həmişə aktualdır və aktual olaraq qalacaqdır.

Tədqiqatın məqsədi

Açıq qruntda becərilən badımcan kolleksiya nümunələrinin fotosintetik göstəricilərə görə qiymətləndirilməsi, adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən nümunələrin seçilməsi, onların qida dəyərliliyinin öyrənilməsi. Həmçinin polikarbanaq örtüklü istixanada becərilən şirin bibər nümunələrinin yaşıl və narıncı-qırmızı meyvələrinin biokimyəvi tərkibinin müqayisəli qiymətləndirilməsi.

Tədqiqatın obyektləri və metodları

Tədqiqatın obyekti olaraq “Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstitutu” publik hüquqi şəxsin genefondundan götürülen 28 badımcan kolleksiya nümunəsi və şirin bibərin 3 sortnümunəsixidmət etmişdir. Badımcan nümunələri açıq sahədə, şirin bibər nümunələri isə polikarbonat

örtüklü istixanada becərilmişdir. Açıq sahədə badımcان nümunələrinin qiymətləndirilməsi şiril fazasında (39-44 günlük) və ilk meyvələrin texniki yetişkənlik fazasında, şirin bibərdə isə texniki yetişkənlik fazasında yaşıl və narıncı-qırmızı meyvələrdə aparılmışdır.

Badımcan nümunələrində yarpaq səthi sahəsi L₁-3000 aparatı, meyvələrdə nitratların miqdarı Nitratometr (SOEKS) cihazının, ümumi şəkərlərin miqdarı RA 130 (Koreya) refraktometrinin, ekstraktiv maddələrin miqdarı RX-5000 CX cihazının (ATAGO, Yaponiya) köməyilə təyin edilmişdir. Vegetativ və generativ orqanlarda quru maddənin, quru biokütlənin miqdarı termostat-çəki metodu ilə 1050C-də qurutmaqla aparılmışdır [10]. Yarpaqlarda plastid pigmentlərinin miqdarı 80% asetonda ekstraksiya etməklə spektrofotometrik metodla təyin edilmişdir [11].

Fotosintezin xalis məhsuldarlığı (FXM) klassik metod üzrə öyrənilmiş və aşağıdakı formuldan istifadə etməklə hesablanmışdır [12].

$$FXM = \frac{B_2 - B_1}{(L_1 + L_2) \cdot 1/2n}$$

Burada FXM – fotosintezin xalis məhsuldarlığı, q/m²·gün; B₁ və B₂ – uçot dövrünün əvvəlində və sonunda götürülən nümunələrin quru biokütləsi, q-la; L₁ və L₂ – uçot dövrünün əvvəlində və sonunda götürülən nümunələrinin yarpaq səthi sahəsi, m²-lə; n – uçot aparılan aralıq dövründəki günlərin sayı.

Fotosintetik potensial (FP) vegetasiyanın hər günü ərzində yarpaq səthi sahəsinin cəmlənməsi və ya orta yarpaq səthi sahəsinin (L_{orta}) vegetasiya dövrünün uzunluğuna (T_v, günlərlə) vurmaqla hesablanır [12].

$$FP = L_{orta} \cdot T_v$$

Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı (YXSS) vahid səthi sahəsinin quru kütləsi ilə səciyyələnir [13].

$$YXSS = m/l$$

Burada m – yarpaqların quru kütləsi, mq-la; l – bir bitkinin yarpaq səthi sahəsi, sm²-lə.

Tədqiqatın nəticələri və müzakirəsi

Badımcanın 39-44 günlük şitillərinin (28 nümunə) fotosintetik göstəricilərə görə erkən qiymətləndirilməsi aparılmış və adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən 6 kolleksiya nümunəsi seçilmiş və gələcək seleksiya üçün seleksiyaya tövsiyə edilmişdir.

Məlumdur ki, kənd təsərrüfatı bitkilərinin ətraf mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı davamlılığını qiymətləndirmək üçün YXSS-in, Σ xlorofil a və b –nin, Xl·a /Xl·b, Σ Xl a+b /karotinoidlər nisbətlərinin, yarpaqda quru maddənin, ümumi quru biokütlənin öyrənilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir [1-3, 12,13]. Məhz bu baxımdan badımcanın kolleksiya nümunələri fotosintetik göstəricilərə görə qiymətləndirilmişdir. Tədqiqatın nəticələri göstərir (cədvəl 1) ki, badımcan kolleksiya nümunələrində yarpaq səthi sahəsi 176,6-489,7 m²/ha, fotosintetik potensial 7400-19100 m²·gün/ha, YXSS 2,06-4,15 mq/sm², fotosintezin xalis məhsuldarlığı 1,67-3,72 q/m²·gün, ümumi nəm biokütlə

Cədvəl 1. Badımcان kolleksiya nümunələrinin erkən qiymətləndirilməsi zamanı (39-44 günlük şitillər) fotosintetik göstəricilərin dəyişmə intervalı (2022-2023-cü illər üzrə orta, min-mak) (n=28)

Fotosintetik göstəricilər	Qiyməti	Fotosintetik göstəricilər	Qiyməti
Yarpaq səthi sahəsi, m ² /ha	176,6-489,7	Xlorofil a, mq/100 nəm kütlədə	68,0-128,5
Fotosintetik potensial, m ² ·gün/ha	7400-19100	Xlorofil b, mq/100 nəm kütlədə	17,0-44,8
Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, mq/sm ²	2,06-4,15	Karotinoidlər, mq/100 q nəm kütlədə	20,9-29,1
Fotosintezin xalis məhsuldarlığı, q/m ² ·gün	1,67-3,72	Σ xlorofil a+b, mq/100 q nəm kütlədə	85,0-173,3
Ümumi nəm biokütlə, s/ha	0,54-2,45	Σ piqmentlər, mq/100 q nəm kütlədə	110,4-197,1
Ümumi quru biokütlə, s/ha	0,062-0,263	Xlorofil a/xlorofil b,	2,36-3,78
Yarpaqlarda quru maddə, %	9,6-15,9	Σ xlorofil a+b/karotinoidlər	4,28-7,28

0,54-2,45 s/ha, ümumi quru biokütlə 0,062-0,263 s/ha, yarpaqlarda quru maddənin miqdarı 9,6-15,9%, Σ xlorofil a+b 85,0-173,3 mq/100 q (nəm kütlədə), karotinoidlərin miqdarı 20,9-29,1 mq/100 q, xlorofil a/xlorofil b və Σ xl/kar nisbətlərinin qiymətləri müvafiq olaraq 2,36-3,78 və 4,28-7,28 intervalında variasiya edir. Fotosintetik göstəricilərin belə variasiyası öyrənilən kolleksiya nümunələri arasında yuxarıda qeyd olunan adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən 6 nümunəni (ETTİ-də kataloq nömrəsi 40, 69, 69, 137/A, 142, 152) seçməyə imkan vermişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən badımcan kolleksiya nümunələri (2022-2023-cü illər üzrə orta)

Nömrə	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Nömrələrin adı	Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, mq/sm ²	Xl·a/Xl·b	Σ xl/xlorofil a+b: karotinoidlər	Σ xl/xlorofil a+b, mq/100 q nəm kütlədə	Yarpaqlarda quru maddə, %	Ümumi quru biokütlə, s/ha
1	40	Gəncə, rayonlaşmış sort	2,80	3,23	4,48	162,6	11,7	0,137
2	42	Zəhra, rayonlaşmış sort	7,94	3,37	5,03	143,3	10,9	0,138
3	69	Trakineç	2,79	3,78	4,28	149,8	13,0	0,157
4	137/A	Panteradan seçilmiş xətt	2,91	3,30	4,68	159,6	15,9	0,123
5	142	F ₁ Terong silivandan seçilmiş xətt	3,20	3,81	4,43	165,9	11,5	0,128
6	152	K-273 SQR-723	3,59	3,28	4,67	173,3	12,3	0,112
Dəyişmə intervalı			2,79-3,59	3,23-3,78	4,28-5,03	143,3-173,3	10,9-15,9	0,112-0,157

Bu nümunələrdə YXSS 2,79-3,59 mq/sm², xl·a/xl·b 3,23-3,78, Σ xl a+b/karotinoidlər 4,28-5,03, Σ xrolofil a + b 143,3-173,3 mq/100 q, yarpaqlarda quru maddənin miqdarı 10,9-15,9%, ümumi quru biokütlə 0,112-0,157 s/ha arasında dəyişmişdir. Fikrimizcə, bu nümunələr gələcəkdə adaptivliyə (ışıqlanmaya, quraqlığa, istiliyə, soyuğa və şoranlığa və s.) görə aparılacaq seleksiya üçün qiymətli ilkin donorlar ola bilərlər. Adaptivliyə görə seçilmiş nümunələrin, eləcə də bütün kolleksiya nümunələrinin meyvələrində texniki yetişkənlik fazasında biokimyəvi tərkib öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən kolleksiya nümunələrinin meyvələrində quru

maddənin miqdarı 2,3-12,2%, şəkərlərin miqdarı 1,18-6,28%, ekstraktiv maddələrin miqdarı 2,16-8,88%, nitratların miqdarı 23,3-97,9 mq/kq arasında dəyişir. Bu baxımdan adaptivlik göstəricilərə görə seçilən nümunələr də bütövlükdə fərqlənmiş, onlarda göstərilən maddələrin miqdarı müvafiq olaraq aşağıdakı intervalda variasiya etmişdir: quru maddə 8,9-10,5%, şəkərlər 1,98-4,0%, ekstraktiv maddələr 3,14-5,36%, nitratlar 35,1-93,3 mq/kq. Yəni bu nümunələr ətraf mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı davamlı olmaqla yanaşı həmçinin yüksək qida dəyərliliyi ilə də seçilirlər (cədvəl 3).

Qeyd etmək lazımdır ki, öyrənilən badımcan nümunələrində toksik maddələrin – nitratların miqdarı bu tərəvəz növü üçün Azərbaycan Respublikası Səhiyyə Nazirliyinin müəyyən etdiyi icazə verilən həddən (300 mq/kq) 3,06-12,9 dəfə aşağıdır ki, bu da onları həmçinin, ekoloji təhlükəsiz məhsul alınması üçün aparılan seleksiya üçün qiymətli material hesab etməyə imkan verir.

Cədvəl 3. Adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən badımcan sortnümənələri meyvələrinin biokimyəvi tərkibi (2022-2023-cü illər üçün orta, ilk meyvələrin texniki yetişkənliyi fazası)

Nº	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Nümunələrin adı	Quru maddə, %	Şəkərlər, %	Ekstraktiv maddələr, %	Nitratlar, mq/kq
1	40	Gəncə, rayonlaşmış sort	9,4	3,28	4,34	93,3
2	42	Zəhra, rayonlaşmış sort	9,8	3,60	4,87	41,9
3	69	Trakineç	9,3	1,98	3,14	49,4
4	137/A	Panteradan seçilmiş xətt	10,3	3,23	4,51	45,1
5	142	F ₁ Terong silivandan seçilmiş xətt	8,9	4,01	5,36	84,6
6	152	K-273 SQR-723	10,5	2,70	3,78	35,1
Bütün kolleksiya üzrə dəyişmə intervalı			8,3-12,2	1,18-6,28	2,16-8,88	23,3-97,9

Polikarbonat örtüklü istixanada becərilən 3 şirin bibər sortnümənəsinin meyvələrinin texniki yetişkənlik fazasında biokimyəvi tərkibinin öyrənilməsi göstərmüşdür ki, quru maddə istisna olmaqla, bütün öyrənilən göstəricilər narıncı-qırmızı meyvələrdə yaşıl meyvələrə nisbətən yüksəkdir (cədvəl 4). Qida dəyərliliyinə görə 59 nümunəsinin

Cədvəl 4. Polikarbonat örtülü istixanada becərilən şirin bibər meyvələrinin bəzi biokimyəvi göstəriciləri (2022-2023-cü illər üzrə orta, texniki yetişkənlik fazası)

Nº	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Sort nümunələrin adı və meyvələrin rəngi	Quru maddə, %	Şəkərlər, %	Ekstraktiv maddələr, %	Nitratları mq/kq
1	59	Rosso	Yaşıl	10,3	4,75	5,82
2			Qırmızı	9,5	5,25	135,8
3	76	Saf xətt	Yaşıl	9,1	4,35	6,04
4			Narıncı	7,8	4,35	110,2
5	77	14x81 hibridi	Yaşıl	8,3	3,20	148,5
6			Qırmızı	8,2	3,87	174,2
Dəyişmə intervalı			7,8-10,3	3,20-5,25	5,17-6,59	129,2-174,2

(Rosso sortu yaşıl və qırmızı meyvələri digər nümunələrdən üstündür. Bu nümunənin yaşıl meyvələrində quru maddənin miqdarı 10,3%, şəkərlərin miqdarı 4,75%, ekstraktiv maddələrin miqdarı 5,82% təşkil etmişdir, qırmızı meyvələrdə isə bu göstəricilər müvafiq olaraq 9,5; 5,25 və

6,59%-ə bərabərdir olmuşdur. Öyrənilən bibər nümunələrinin meyvələrində toksik maddələrin – nitratların ən az miqdarı 76 (saf xətt) nümunəsinin (110,2 mq/kq), ən yüksək miqdar isə (171,2 mq/kq) 77 nümunəsinin (14x81 hibrid) yaşıl meyvələrində müşahidə edilmişdir. Lakin qeyd edilməlidir ki, hətta bu miqdardan belə şirin bibər üçün müəyyən edilən icazə verilən həddi (400 mq/kq) ötmür, yəni öyrənilən bibər nümunələri qidalılıq nöqtəyi nəzərindən dəyərlidir və Azərbaycan insan tərəfindən yemək hazırlanmasında uğurla istifadə edilə bilər, lakin öyrənilən nümunələr içərisində qida dəyərliliyi baxımından 59 (Rosso) sortnümənəsinin həm yaşıl, həm də qırmızı meyvələri digər nümunələrdən üstündür.

Nəticə

Beləliklə, 2022-2023-cü illərdə açıq sahədə becərilən 28 badımcان kolleksiya nümunəsinin şitil fazasında fotosintetik göstəricilərə görə qiymətləndirilməsi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu göstəricilər nümunələr üzrə geniş intervalda dəyişir. Bu cür variasiya dəyişkənlilikdən istifadə etməklə adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən 6 kolleksiya nümunəsi seçilmiş və ilkin donorlar kimi istifadə etmək üçün seleksiyaçılar tövsiyə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən nümunələr həmçinin, yüksək qida dəyərliliyi elə də fərqlənirlər.

Polikarbonat örtüklü istixanada becərilən 3 şirin bibər sortnümənəsinin yaşıl və narincı-qırmızı meyvələrinin biokimyəvi tərkibinin müqayisəli öyrənilməsi göstərmişdir ki, onların içərisində qida dəyərliliyi baxımından 59 sortnümənəsi (Rosso) digər nümunələrdən üstündür.

Müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən həm badımcan, həm də bibər nümunələrinin meyvələrində toplanan toksik maddələrin – nitratların miqdarı bu tərəvəz növləri üçün müəyyən edilən icazə verilən həddi (müvafiq olaraq 300 və 400 mq/kq) aşmir və bu həddən müvafiq olaraq 3,06-12,9 (badımcan) və 2,34-3,63 (bibər) dəfə aşağıdır ki, bu da onları ekoloji təhlükəsiz məhsul alınması üçün aparılacaq gələcək seleksiya üçün qiymətli donor kimi tövsiyə etməyə imkan verir.

References

1. Tərəvəzçilik ensiklopediyası (terminlər, anlayışlar və şərhlər) / Allahverdiyev E.İ., Ağayev F.N., Əsgərov Ə.T. [və b.]. Bakı: "Şərq-qərb" ASC, 840 s. (2022).
2. Badımcan bitkisinin seleksiyası, fiziologiyası və toxumçuluğu /Eyvazov Ə.Q., Ağayev F.N., Abdullayeva X.T. [və b.]. Bakı: "Tərəqqi" MMC, 168 s. (2018).
3. Baklajan (Solanum SPP) / M.İ. Mamedov [i dr.] M.: VNIICCOK, 264 c. (2015).
4. Рябцева, Н.А., Бронштейн, П.М., Рачеева, А.И. Проблемы производства экологически чистой продукции растениеводства /Приоритетные направления инновационного развития сельского хозяйства. I том, 22.10.2020. – Нальчик: ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарской ГАУ, С.64-66 (2020).
5. Якубов, М.М., Влияние различных норм минеральных и органических удобрений на рост, развитие и урожайность баклажана на почвах сероземах в условиях Узбекистана / Научное обеспечение отрасли овощеводства России в современных условиях (Сб. научных трудов). М.: ФГБНУ ВНИИО С. 437-444 (2015).
6. Баклажан – химический состав, калорийность, полезные свойства. 2020. / <https://kto-i-kak.com/baklazhan-him>.
7. Мамедов, М.И. Содержание фенольных соединений в плодах различных видов баклажана: S.Melogena L., S.Acthiopicum L. // Овощи России, - №1(34). С.59-63 (2017).
8. Баклажан – химический состав, пищевая ценность БЖУ FitAudit <http://fitaudit.ru>
9. Пышная, О.Н. Баклажан и перцы. Л.: Колос, 72 с. (1998).

-
10. Методы биохимического исследования растений /Под. Ред. Проф. А.И.Ермакова и др. Л.: Агропромиздат. Ленингр. Отд-е 430 с. (1987)
 11. Гавриленко, В.Ф., Ладыгина, М.Е., Хандобина, Л.М. Большой практикум по физиологии растений. Фотосинтез. Дыхание. М.: Высшая школа, 392 с. (1975)
 12. Eyvazov, Ə.Q., Ağayev, F.N., Abbasov, R.Ə. Kartofun fiziologiyası, intensiv texnologiya ilə bəcərilməsi və programlaşdırılmış məhsulun alınması yolları. Bakı: "Tərəqqi" MMC, 212 s. (2017)
 13. Yusifov M.A. Qarpızın fiziologiyası. – Bakı: NUR-A 216 s. (2004).

SELECTION OF EGGPLANT COLLECTION SAMPLES GROWN IN OPEN FIELD ACCORDING TO PHOTOSYNTHETIC INDICATORS AND EVALUATION OF PEPPER SAMPLES GROWN IN POLYCARBONATE-COVERED GREENHOUSES ACCORDING TO BIOCHEMICAL COMPOSITION

F.N. Agayev¹, Z.K. Aliyeva², A.T. Askerov³, I.S. Aliyeva⁴, A.R. Yusifova⁵

^{1,2,3,4,5} Scientific Research Institute of Vegetable Growing, Baku, Azerbaijan

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0000-4694-1111>

⁵ <http://orcid.org/0009-0000-2729-1248>

ABSTRACT

The article is devoted to the selection of 28 eggplant collection samples cultivated in the open field according to photosynthetic indicators in the seedling phase (39-44 days old) and the evaluation of the green and orange-red fruits of 3 sweet pepper samples cultivated in the greenhouse with polycarbonate coating according to the biochemical composition in the technical maturity phase. In the article, the comparative biochemical characteristics of the fruits of the eggplant collection samples during the period of technical maturity were studied, and the nutritional value of the samples that differed according to the adaptability indicators was evaluated. It was determined that the leaf surface area of eggplant variety samples is 176.6-489.7 m²/ha, photosynthetic potential is 7400-19100 m².day/ha, leaf specific surface density (SDS) is 2.06-4.15 mg/cm², photosynthesis net productivity 1.67-3.72 g/m².day, total amount of chlorophyll a+b (ΣXl) 85.0-173.3 mg/100 g (wet weight), amount of carotenoids (Kar) 20.9 -29.1 mg/100 g, the value of $Xl \cdot a/Xl \cdot b$ and $\Sigma Xl/Kar$ ratio is 2.36-3.78 and 4.28-7.28, respectively, the amount of total wet biomass is 0.54-2, 45 s/ha, and the amount of dry matter in the leaves varies between 9.6-15.9%. In the samples of the eggplant collection, there was a possibility to choose 6 samples that differed according to the adaptability indicators of such a wide variation of photosynthetic indicators, in which YXSS 2.79-3.59 mg/cm², $Xl \cdot a/Xl \cdot b$ 3.23-4.28, $\Sigma Xl/Kar$ 3.73-5.03, ΣXl 143.3-173.3 mg/100 g (wet mass), dry matter content in leaves was 10.9-15.9%. It has been shown that these selected samples are also characterized by high nutritional value.

It was noted that despite the fact that the amount of dry matter in green pepper fruits (8.3-10.3%)

is higher than that of red-orange fruits (7.8-9.54%) in all three variety samples, the amount of sugars in them is 1.11-1.25 times, and the amount of extractive substances was 1.04-1.13 times lower. The lowest amount of toxic substances-nitrates was recorded in green fruits of sample 76 (pure line) (110.2 mg/kg), and the highest amount was recorded in sample 77 (14x81 hybrid) (171.2 mg/kg). **Keywords:** eggplant, sweet pepper, photosynthetic indicators, collection patterns, adaptability indicators, primary donors.

ОТБОР ОБРАЗЦОВ КОЛЛЕКЦИИ БАКЛАЖАНОВ, ВЫРАЩЕННЫХ В ОТКРЫТОМ ПОЛЕ, ПО ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ, И ОЦЕНКА ОБРАЗЦОВ ПЕРЦА, ВЫРАЩЕННЫХ В ТЕПЛИЦАХ С ПОЛИКАРБОНАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПО БИОХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Агаев Ф.Н.¹, Алиева З.К.², Аскеров А.Т.³, Алиева И.С.⁴, Юсифова А.Р.⁵

^{1,2,3,4,5} Научно-Исследовательский Институт Овощеводства, г. Баку, Азербайджан

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0000-4694-1111>

⁵ <http://orcid.org/0009-0000-2729-1248>

АБСТРАКТ

Статья посвящена отбору 28 коллекционных образцов баклажанов, выращенных в открытом грунте, по фотосинтетическим показателям в фазе рассады (возраст 39-44 дней) и оценке зеленых и оранжево-красных плодов 3 образцов сладкого перца, выращенных в открытом грунте. теплица с поликарбонатным покрытием по биохимическому составу в фазе технической спелости. В статье изучены сравнительные биохимические характеристики плодов коллекционных образцов баклажанов в период технической зрелости, оценена пищевая ценность образцов, различающихся по показателям адаптивности. Установлено, что площадь листовой поверхности сортовых образцов баклажана составляет 176,6-489,7 м²/га, фотосинтетический потенциал - 7400-19100 м².сут/га, удельная поверхностная плотность листа (УПД) - 2,06-4,15 мг/см², фотосинтез, чистая продуктивность 1,67-3,72 г/м².сут, общее количество хлорофилла A+B (ΣXl) 85,0- 173,3 мг/100 г (влажный вес), количество каротиноидов (Кар) 20,9 -29,1 мг/100 г, величина Соотношение $Xl\cdot a/Xl\cdot b$ и $\Sigma Xl/Kar$ составляет 2,36-3,78 и 4,28-7,28 соответственно, количество общей влажной биомассы составляет 0,54-2,45 ц/га, а количество сухого вещества в листьях колеблется в пределах 9,6-15,9%. В образцах коллекции баклажанов удалось отобрать 6 образцов, различающихся по показателям адаптивности столь широкого разброса фотосинтетических показателей, у которых Y XSS 2,79-3,59 мг/см², $Xl\cdot a/Xl\cdot b$ 3,23 -4,28, ΣXl Kar 3,73-5,03, ΣXl 143,3-173,3 мг/100 г (влажной массы), содержание сухого вещества в листьях 10,9-15,9%. Показано, что эти отобранные образцы характеризуются также высокой пищевой ценностью. Отмечено, что, несмотря на то, что количество сухого вещества в плодах зеленого перца (8,3-10,3%) выше, чем в красно-оранжевых плодах (7,8-9,54%), во всех трех сортообразцах

количество сахаров в них составляет в 1,11-1,25 раза, а количество экстрактивных веществ ниже в 1,04-1,13 раза. Наименьшее количество токсичных веществ-нитратов отмечено в зеленых плодах образца 76 (чистая линия) (110,2 мг/кг), а наибольшее — в образце 77 (гибрид 14x81) (171,2 мг/кг).

Ключевые слова: баклажан, сладкий перец, фотосинтетические показатели, закономерности сбора, показатели адаптивности, первичные доноры..

POLİKARBONAT ÖRTÜKLƏ İSTİXANALARDA BECƏRİLƏN POMİDOR VƏ XİYAR KOLLEKSIYA NÜMUNƏLƏRİNİN ERKƏN QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ VƏ ƏLVERİŞSİZ ƏTRAF MÜHİT AMİLLƏRİNƏ QARŞI DAVAMLI İLKİN DONORLARIN SEÇİLMƏSİ

F.N.Ağayev¹, Z.K.Əliyeva², Ə.T.Əsgərov³, S.V.Paşazadə⁴

1,2,3,4 “Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstitutu” publik hüquqi şəxs, Bakı, Azərbaycan

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0003-4894-2558>

XÜLASƏ

Məqalədə polkarbonat örtüklə istixanada becərilən pomidor ($n=27$) və xiyar ($n=14$) kolleksiya nümunələrinin fotosintetik göstəricilərə görə erkən qiymətləndirilməsinin nəticələri əks etdirilmiş və bu göstəricilərə görə ətraf mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı davamlı olan ilkin donorların seçilməsinə dair məlumatlar təqdim edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, pomidor nümunələrində yarpaq səthi sahəsi $74,9-193,4 \text{ m}^2/\text{ha}$, fotosintetik potensial $3597,1-9283,2 \text{ m}^2\cdot\text{gün}/\text{ha}$, yarpaqların xüsusi səth sıxlığı $2,49-7,36 \text{ mq/sm}^2$, fotosintezin xalis məhsuldarlığı $2,29-5,91 \text{ q/m}^2\cdot\text{gün}$, potensial məhsuldarlıq $12,80-46,64 \text{ kq/m}^2$, xlorofil a və b-nin ümumi miqdarı $103,2-173,7 \text{ mq/100q}$ (nəm kütlədə), karotinoidlərin miqdarı $23,0-85,3 \text{ mq/100 q}$, xlorofil a/xlorofil b nisbəti $1,80-3,47$, Σ xlorofil a və b/karotinoidlər nisbəti $3,69-7,24$, ümumi nəm biokütlə $0,588-1,639 \text{ s/ha}$, yarpaqlarda quru maddənin miqdarı $11,7-20,9 \%$ arasında dəyişir. Xiyar nümunələrində öyrənilən göstəricilərin qiymətlərinin dəyişmə intervalı müvafiq olaraq aşağıdakı kimi olmuşdur: $87,2-314,2$; $2616-9426$; $2,77-4,87$; $2,81-4,61$; $9,2-30,0$; $83,4-166,4$; $22,3-29,3$; $1,70-2,83$; $3,63-7,46$;

0,501-1,624 və $10,5-16,7$. Pomidor və xiyarın kolleksiya nümunələrində fotosintetik göstəricilərin belə geniş intervalda dəyişməsi ətraf mühitin əlverişsiz amillərinə (işiqlanmaya, soyuğa, istiyə, quraqlığa və s.) qarşı davamlı olan 8 pomidor (ETTİ-də kataloq nömrəsi 143, 285, 306, 321, 341, 345 olan saf xətlər və 466, 480 olan F₁ hibridləri) və 8 xiyar (ETTİ-də kataloq nömrəsi 25, 62, 63, 64, 65 olan saf xətlər, 16 və 23 olan sortlar və 58 olan F₁ hibridi) nümunəsini seçməyə imkan vermişdir. Seçilmiş bu nümunələr həmçinin, yüksək qida dəyərliliyi ilə də səciyyələnlərlər.

Açar sözlər: pomidor, xiyar, kolleksiya nümunələri, fotosintetik göstəricilər, ilkin donorlar, əlverişsiz ətraf mühit amilləri.

Giriş

Tərəvəz bitkilərinin, o cümlədən pomidor və xiyar bitkilərinin həyat fəaliyyətində, məhsuldarlığında, xarici mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı davamlılığında fotosintez mühüm əhəmiyyətə malikdir. Fotosintez isə yarpaqlarda yerləşən xlorofil molekulları hesabına getdiyindən, əkinlərdə yüksək və keyfiyyətli məhsul almaq üçün optimal yarpaq səthi sahəsinin yaradılması və əkinin fotosintetik potensialının yüksəldilməsi ən mühüm məsələlərdəndir. Məlum olduğu kimi, yarpaqlarda gedən fotosintez prosesində üzvi maddələr toplanır ki, onlar da bitki orqanizmində baş verən həyatı proseslərdə “tikinti materialı” və enerji mənbəyi kimi istifadə olunur [1-3].

Məhsuldarlığın formallaşmasında bütöv bitki sistemində əsas yüksək yarpaqların üstünə düşür. Belə ki, yaranan bioloji kütlənin 95 %-i yarpaqlarda gedən fotosintez prosesində hasil olur [4-6].

Yarpaqlarda plastid pigmentlərinin (xüsusən də xlorofillərin) miqdarı çox mühüm fitometrik göstərici olduğundan bir sıra qiymətli təsərrüfat əlamətləri üzrə kolleksiya materialının qiymətləndirilməsi və seçilməsi işində bu göstəriciyə xüsusi diqqət yetirmək tələb olunur. Fotosintezin bu əsas göstəricisinin miqdarı ilə məhsuldarlıq arasında, bitkinin xarici mühit amillərinə (istiliyə, soyuğa, işığa, quraqlığa və s.) qarşı davamlılığı, yəni adaptasiya qabiliyyəti arasında sıx əlaqə müəyyən edilmişdir [7-9].

Ədəbiyyat məlumatları göstərir ki, xlorofil b-nin miqdarnın səviyyəsi və xlorofil a/xlorofil b (xl.a/xl.b), Σ xlorofil a və b/karotinoidlər (Σ Xl/kar) nisbətləri bitkinin işıqlanma şəraitinə, quraqlığa, şoranlığa, xəstəliklərə davamlılığına adaptiv imkanlarını qiymətləndirməyə imkan verir [10, 11].

Bitkilərin fotosintez fəaliyyətinin əsas göstəricilərdən biri də yarpaqların xüsusi səth sıxlığıdır (YXSS). YXSS vahid yarpaq səthi sahəsinin quru kütləsi ilə səciyyə edilir və mq/sm^2 ilə ifadə olunur [1, 9]. YXSS tam genotipik xarakter daşısa da, ətraf mühit amillərinin, xüsusən də bitkinin inkişaf fazalarından asılı olaraq geniş variasiya edir ki, bundan da istifadə etməklə məhsuldarlıq və xarici mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı (quraqlıq, duzluluq, istilik və s.) davamlılıq üzrə aparılan seleksiya işində donor nümunələr seçmək mümkündür.

Torpaq-iqlim şəraitindən, becərmə texnologiyasından, becərilən sortların bioloji xüsusiyyətlərdən asılı olaraq pomidor və xiyar meyvələrinin tərkibi xeyli dərəcədə dəyişilir. Ədəbiyyat məlumatlarına görə, yetişkənlik fazalarından, yiğım müddətlərdən asılı olaraq pomidor meyvələrində quru maddənin miqdarı 4,5-15,0 %, şəkərlər 1,0-4,5 %, üzvi turşular 0,4- 0,9 %. Viatmin C 19-55 $\text{mq}/100 \text{ q}$ (nəm kütləyə görə) arasında, xiyar meyvəsində isə bu göstəricilər müvafiq olaraq 3-6 %, 1,3-5,0 %, 0,2-0,6 %, 5-10 $\text{mq}/100 \text{ q}$ arasında variasiya edir [12]. Pomidor və xiyar meyvələrində həmçinin, çoxlu miqdarda mineral elementlər, A, B və P qrupu vitaminları olduğundan onların insanların qidalanmasında rolü əvəzsizdir [13, 14].

Tədqiqatın məqsədi

Polikarbonat örtüklü istixanalarda becərilən pomidor və xiyar kolleksiya nümunələrinin şitil fazasında (35-42 günlük) fotosintetik göstəricilərə görə erkən qiymətləndirilməsi və əlverişsiz ətraf mühit amillərinə qarşı davamlı ilkin materialların seçilməsi.

Tədqiqatın obyektləri və metodları

Tədqiqatın obyektləri “Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstитutu” publik hüquqi şəxsin Yardımcı Təcrübə Təsərrüfatının istixanalarında kokovitdə becərilən pomidorun 27, xiyarın isə 14 kolleksiya nümunəsi olmuşdur.

Öyrənilən tərəvəz bitkiləri obyektlərdə yarpaq səthi sahəsi LI-3000 portativ aparati, meyvələrdə nitratların miqdarı Nitratometr (SOEKS) cihazının, ümumi şəkərlərin miqdarı RA- 130 refraktometrinin (Koreya), ekstraktiv maddələrin miqdarı RX-5000 CX cihazının (ATAGO-Yaponiya) köməyi təyin edilmişdir. Vegetativ və generativ orqanlarda quru maddənin, quru biokütlənin miqdarı A.İ.Yermakova [15], yarpaqlarda plastid pigmentlərinin miqdarı V.F.Qavrilenko və b. [16] görə öyrənilmişdir.

Fotosintezin xalis məhsuldarlığı (FXM) A.N.Beqışev və A.A.Niçiporoviçin işləri əsasında tərtib olunmuş metodika üzrə öyrənilmiş və aşağıdakı formuladan istifadə etməklə hesablanmışdır [1,9]:

$$FXM = \frac{B_2 - B_1}{(L_1 + L_2) \cdot 1/2n},$$

burada FXM – fotosintezin xalis məhsuldarlığı, q/m².gün; q/m².gün; B₁ və B₂ – uçot dövrünün əvvəlində və sonunda götürülən nümunələrin quru biokütləsi, q-la; L₁ və L₂ – uçot dövrünün əvvəlində və sonunda götürülən nümunələrin yarpaq səthi sahəsi, m²-lə; n – uçot aparılan aralıq dövrdəki günlərin sayı.

Fotosintetik potensial (FP) vegetasiyanın hər günü ərzində yarpaq səthi sahəsinin cəmlənməsi və ya orta yarpaq səthi sahəsinin (L_{orta}) vegetasiya dövrünün uzunluğuna (T_v , günlərlə) və ya vegetasiyanın ayrı-ayrı dövrlərində uçot aparılan aralıq dövrdəki günlərin sayının yarısına vurmaqla hesablanır [1, 9]:

$$FP = L_{orta} \cdot T_v$$

Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı (YXSS) vahid yarpaq səthi sahəsinin quru kütləsi ilə səciyyələnir [1, 9]:

$$YXSS = m/l$$

burada m – yarpaqların quru kütləsi; mq-la; l – bir bitkinin yarpaq səthi sahəsi, sm²-lə.

Tədqiqatın nəticələri və onların müzakirəsi

Polikarbonat örtüklü istixana şəraitində kokovitdə becərilən 27 pomidor və 14 xiyar sortnümunələrinin 35-42 günlük şitillərində bəzi fotosintetik göstəricilərə görə aparılan erkən qiymətləndirmənin nəticələri cədvəl 1-də əks etdirilmişdir. Cədvəldəki məlumtlardan görünür ki, öyrənilən pomidor sortnümunələrində fotosintetik göstəricilər çox geniş intervalda variasiya edir. Bu variasiya yarpaq səthi sahəsində, əkinin

Cədvəl 1. Polikarbonat örtüklü istixanada becərilən pomidor və xiyar kolleksiya nümunələrində erkən qiymətləndirmə zamanı fotosintetik göstəricilərin dəyişmə intervalı (2022-2023-cü illər üçün orta, 35-42 günlük şitillər)

Fotosintetik göstəricilər	Pomidor (n=27) (min-mak)	Xiyar (n=14) (min-mak)
Yarpaq səthi sahəsi, m ² /ha	74,9-193,4	87,2-314,2
Fotosintetik potensial, m ² .gün/ha	3597,1-9283,2	2616,0-9426,0
Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, mq/sm ²	2,49-7,36	2,77-4,87
Fotosintezin xalis məhsuldarlığı, q/m ² .gün	2,29-5,91	2,81-4,61
Potensial məhsuldarlıq, kq/m ²	12,80-46,64	9,2-30,0
Σ xlorofil a+b, mq/100 q nəm kütlədə	103,2-173,7	83,4-166,4
Karotinoidlər, mq/100 q nəm kütlədə	23,0-35,3	22,3-29,3
Σ piqmentlər, mq/100 q nəm kütlədə	129,0-200,6	106,4-188,7
Xlorofil a/xlorofil b	1,80-3,47	1,70-2,83
Σ xlorofil a+b/Karotinoidlər	3,69-7,24	3,63-7,46
Ümumi nəm biokütlə, s/ha	0,588-1,639	0,501-1,624
Yarpaqlarda quru maddə, %	11,7-20,9	10,5-16,7

FP-də, YXSS-də, FXM-də, potensial məhsuldarlıqda, ümumi nəm biokütlədə bəzən 2-3 dəfə təşkil edir. Nisbətən az variasiya plastid piqmentlərinin miqdarında və yarpaqlardakı quru maddənin miqdarında müşahidə edilmişdir (1,54-1,96 dəfə). Eyni mənzərə xiyar sortnümunələrində də müşahidə edilmişdir. Fotosintetik göstəricilərin belə geniş variasiyalılığı öyrənilən pomidor və xiyar sortnümunələri arasından adaptivlik göstəricilərinə görə fərqlənən 8

pomidor və 8 xiyar nümunəsi seçməyə imkan vermişdir. Seçilən pomidor nümunələrində YXSS 5,66-7,36 m/sm², xl_a/xl_b nisbəti 2,41-3,27, \sum XL/Kar nisbəti 3,69-6,20, \sum XL a+b 132,5-166,1 mq/100 q (nəm kütlədə), ümumi nəm biokütlə 1,0-1,639 s/ha, yarpaqlarda quru maddə 15,7-24,9 % arasında dəyişmişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən pomidor kolleksiya nümunələri (2022-2023-cü illər üzrə orta)

Nº	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Nümunələrin adı	Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, mq/sm ²	Xl _a /XL _b	\sum xl _{a+b} : karotinoidlər	\sum xlorofil <u>a+b</u> , mq/100 q nəm kütlədə	Ümumi nəm biokütlə, s/ha	Yarpaqlarda quru maddə, %
1	143	Saf xətt	6,17	2,80	6,15	166,1	1,288	17,5
2	285	Saf xətt	6,43	2,41	6,20	142,6	1,0	17,9
3	306	Saf xətt	5,66	3,06	4,09	137,1	1,195	20,9
4	321	Saf xətt	5,80	3,18	4,21	144,9	1,639	15,7
5	341	538-dən seçmə	6,23	2,86	4,77	164,0	1,473	20,8
6	345	Jarden 827-dən seçmə	6,07	3,23	4,0	141,3	1,329	19,9
7	466	Pink Boll F ₁	6,69	3,27	3,69	141,4	1,393	18,0
8	480	Çetin F ₁	7,36	3,25	4,13	132,5	1,599	18,2
Dəyişmə intervalı			5,66-7,36	2,41-3,27	3,69-6,20	132,5-166,1	1,0-1,639	15,7-20,9

Seçilən xiyar nümunələrində isə bu göstəricilər müvafiq olaraq aşağıdakı intervalda variasiya etmişdir: 3,82-4,87 mq/sm²; 1,99-2,69; 4,56-5,43; 124,6-166,4 mq/100 q (nəm kütlədə), 0,702-1,614 s/ha və 12,7-16,7 % (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən xiyar kolleksiya nümunələri (2022-2023-cü illər üzrə orta)

Nº	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Nümunələrin adı	Yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, mq/sm ²	Xlorofil <u>a</u> :xlorofil <u>b</u>	\sum xl _{a+b} : karotinoidlər	\sum xlorofil <u>a+b</u> , mq/100 q nəm kütlədə	Ümumi nəm biokütlə, s/ha	Yarpaqlarda quru maddə, %
1	16	Bahar, rayonlaşmış sort	4,77	2,58	4,56	124,6	0,678	14,4
2	23	Ozan-Perspektiv sort	4,87	2,44	5,08	148,8	1,614	16,7
3	25	Dilək-Saf xətt	4,47	2,61	5,0	128,0	0,596	14,5
4	58	(31x16) F ₁	3,87	2,02	5,43	133,0	0,836	13,1
5	62	Saf xətt	3,85	1,99	5,42	140,9	0,944	13,6
6	63	Saf xətt	3,82	2,69	4,56	151,1	1,539	12,7
7	64	Saf xətt	3,84	2,41	5,12	148,4	0,702	15,0
8	65	Saf xətt	4,17	2,43	4,56	166,4	0,963	13,4
Dəyişmə intervalı (min-mak)			3,82-4,87	1,99-2,69	4,56-5,43	124,6-166,4	0,702-1,614	12,7-16,7

Adaptivlik göstəricilərə görə seçilən pomidor və xiyar nümunələri gələcəkdə bu istiqamətdə aparılan seleksiya üçün çox qiymətli ilkin donorlar ola bilərlər.

Erkən dövrlərdə seçilən bu nümunələrdə, eləcə də öyrənilən bütün kolleksiya nümunələrinin meyvələrində II yiğim dövründə biokimyəvi tərkib tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, pomidor kolleksiya nümunələrində quru maddənin miqdarı 4,55-8,35 %, şəkərlərin miqdarı 2,30-4,95 %, ekstraktiv maddələrin (hüceyrə şirəsində həll olan bütün maddələrin) miqdarı 2,87-6,77 %, nitratların miqdarı isə 82,0-211,3 mq/kq intervalindədir. Tədqiq edilən xiyar kolleksiya nümunələrində bu göstəricilər nisbətən aşağı səviyyədə olmaqla aşağıdakı miqyasda variasiya etmişdir: müvafiq olaraq 3,20-4,20 %, 1,15-2,30

%, 2,23-3,26 % və 50,7-78,8 mq/100 q (cədvəl 4). Cədvəl 4-dəki məlumatlardan göründüyü ki, adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən pomidor və xiyar nümunələri həmçinin, yüksək qida dəyərliliyi ilə də digər nümunələrdən fərqlənirlər. Belə ki, seçilmiş pomidor nümunələrində quru maddənin miqdarı 4,90-7,65 %, şəkərlərin miqdarı 1,70-3,32 %, ekstraktiv maddələrin miqdarı 3,22-5,15 %, nitratların miqdarı 80,8-146,9 mq/kq olmuşdur. Seçilmiş xiyar nümunələrində isə biokimyəvi tərkib müvafiq olaraq aşağıdakı qiymətlərlə səciyyələnmişdir: 3,58-4,20%, 1,40-2,30%, 2,55-3,26% və 50,7-78,8 mq/kq (cədvəl 4).

Cədvəl 4. Adaptivlik göstəricilərinə görə seçilən pomidor və xiyar nümunələrinin biokimyəvi tərkibi (2022-2023-cü illər üzrə orta)

Nº	ETTİ-də kataloq nömrəsi	Nümunələrin adı	Quru maddə, %	Şəkərlər, %	Ekstraktiv maddələr, %	Nitratlar, mq/kq
Pomidor (II yiğim)						
1	143	Saf xətt	5,83	2,38	3,88	122,4
2	285	Saf xətt	5,70	1,70	3,22	146,9
3	306	Saf xətt	5,43	2,65	4,41	141,3
4	321	Saf xətt	5,38	1,73	3,24	139,8
5	341	538-dən seçmə	7,65	3,27	5,15	82,7
6	345	Jarden 827-dən seçmə	5,85	3,32	4,84	80,8
7	466	Pink Boll F ₁	4,90	2,10	3,82	133,5
8	480	Çetin F ₁	6,30	3,0	4,48	103,6
Göstəricilərin kolleksiya üzrə dəyişmə intervalı (min-mak)			4,55-8,25	1,30-4,95	2,87-6,77	62,0-211,3
Xiyar (II yiğim)						
1	16	Bahar, rayonlaşmış sort	3,80	2,13	3,26	53,7
2	23	Ozan-Perspektiv sort	3,58	1,40	2,55	54,5
3	25	Dilək-Saf xətt	4,20	1,64	2,84	60,9
4	58	(31x16)F ₁	3,68	1,58	2,56	50,7
5	62	Saf xətt	3,85	1,73	2,81	53,9
6	63	Saf xətt	3,90	2,30	3,23	67,2
7	64	Saf xətt	3,88	1,73	2,83	54,9
8	65	Saf xətt	3,68	1,72	3,05	78,8
Göstəricilərin kolleksiya üzrə dəyişmə intervalı (min-mak)			3,20-4,20	1,15-2,30	2,23-3,26	50,7-78,8

Qeyd etmək lazımdır ki, II yiğim dövründə biokimyəvi tərkibi öyrənilmiş bütün kolleksiya nümunələrinin meyvələrində toksik maddələrin – nitratların miqdarı pomidor və xiyar meyvələri

üçün Azərbaycan Respublikası Səhiyyə Nazirliyinin müəyyən etdiyi icazə verilən həddi (pomidor 300, xiyr-400 mq/kq) aşmamış, bu həddən 1,47-7,9 dəfə aşağı olmuşdur.

Nəticə

Beləliklə, aparılan tədqiqat nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, polikarbinat örtüklü istixanada becərilən pomidor və xiyr nümunələrindən yarpaq səthi sahəsi, fotosintetik potensial, yarpaqların xüsusi səth sıxlığı, fotosintezin xalis məhsuldarlığı, potensial məhsuldarlıq, yarpaqlarda xlorofillərin və karotinoidlərin miqdarı, xlorofil $a/xlorofil b$, Σ xlorofil $a+b$ /karotinoidlər nisbəti, ümumi nəm biokütlənin miqdarı və yarpaqlarda quru maddənin miqdarı geniş intervalda dəyişir. Məhz belə geniş variasiyadan istifadə etməklə adaptivliyə görə aparılacaq gələcək seleksiya üçün 8 pomidor və 8 xiyr nümunəsi ilkin donor kimi seçilib seleksiyaçılara tövsiyə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu nümunələr həmçinin yüksək qida dəyərliliyi ilə seçilirlər. Onlarda olan quru maddənin, şəkərlərin, ekstraktiv maddələrin və nitratların miqdarı insan orqanizmi üçün faydalı ola biləcək səviyyədədir. Həmçinin, qeyd edilmişdir ki, seçilmiş nümunələrdə toksik maddələrin – nitratların miqdarı icazə verilən həddən 1,47-7,9 dəfə aşağıdır.

References

1. Eyvazov, Ə.Q., Ağayev, F.N., Abbasov, R.Ə. Kartofun fiziologiyası, intensiv texnologiya ilə becərilməsi və programlaşdırılmış məhsulun alınması yolları. Bakı: "Tərəqqi" MMC, 212 s., (2017).
2. Eyvazov, Ə.Q., Ağayev, F.N., Abbasov, R.Ə. Beçərmə texnologiyası üsullarının kartof bitkisinin bəzi fizioloji və biokimyəvi göstəricilərinə təsiri. Azərbaycan aqrar elmi jurnalı, №5, s.49-52., (2016).
3. Баклажан (Solanum SPP)/М.И.Мамедов [и др.]. М.: ВНИИССОК, 264 с., (2015).
4. Юдин В.М., Дитченко Т.И. Физиология роста и развития растений. Минск: БГУ, 284 с., (2009).
5. Селиванова, М.В. Влияние биологически активных веществ на урожайность и качество продукции огурца в условиях защищенного грунта/ «Современноересурсосберегающие инновационные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в Северо-Кавказском Федеральном округе:Мат-лы 78-й научно-практ.конференции.-Нальчик., с.186-188., (2014).
6. Есаулко, Н.А. Сравнительная характеристика гибридов огурца в условиях защищенного грунта. Сельскохозяйственный журнал. №2, С 60-68, (2016).
7. Бабаев, А.Г., Агаев, Ф.Н., Кулиев, Р.А. Фотосинтетические показатели как ценные признаки в селекции томата на продуктивность. Вестник Бакинского Университета, №1, с.5-14, (1996).
8. Yusifov, M.A., Ağazadə, F.N., Pomidor bitkisinin yarpaqlarında piqmentlərin toplanmasına gübərlərin təsiri. Tərəvəzçiliyin elmi əsaslarla inkişaf etdirilməsi. Bakı: Qanun, s.215-217, (2004).
9. Yusifov, M.A. Qarpızın fiziologiyası. Bakı: NUR-A, 216 s., (2004).
10. Мурадова, Э.А, Агаев, Ф.Н. Биологические и физиологические изменения у растениях овощных культур, поврежденных красным плодовых клешей. Депонированная рукопись в Аз.НИИНТИ. Баку, 1063 Аз.20.06.88., 16 с., (1988).
11. Hacıyeva, İ.N. Duzun yüksək qatılığının təsiri zamanı şəkər çuğunduru bitkisinin morfofizioloji və biokimyəvi xüsusiyyətlərinin tədqiqi. Biologiya üzrə fəlfəfə doktoru

- dissertasiyanın avtoreferatı/ Bakı, 28 s., (2023).
- 12. Tərəvəzçilik eksiklopediyası (Terminlər, anlayışlar və şərhlər)/Allahverdiyev E.İ., Ağayev, F.N., Əsgərov, Ə.T. [və b.]. Bakı: "Şərq-qərb" ASC, 840 s., (2020).
 - 13. Авдеенко, С.С., Авдеенко, А.П. Роль нанокремния в изменении показателей качества гибридов томата в открытом грунте Приазовской зоны Ростовской области. Приоритетные направления инновационного развития сельского хозяйства. 22.10.2020. I том.-Нальчик: ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарской ГАУ, С.8-11, (2020).
 - 14. Понагушина, А.А., Рябцева, Н.А. Проблемы получения экологически чистой продукции. Приоритетные направления инновационного развития сельского хозяйства.22.10.2020. I том.-Нальчик: ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарской ГАУ, С.55-57, (2020).
 - 15. Методы биохимического исследования растений/Под ред.проф. А.И.Ермакова и др.-Л.: Агропромиздат. Ленингр.отд-е, 430 с., (1987).
 - 16. Гавриленко, В.Ф., Ладыгина, М.Е.. Хандобина, Л.М. Большой практикум по физиологии растений. Фотосинтез. Дыхание. М.:Высшая школа. 392 с., (1975)

EARLY EVALUATION OF TOMATO AND CUCUMBER COLLECTION SAMPLES CULTIVATED IN POLYCARBONATE COATED GREENHOUSES AND SELECTION OF PRIMARY DONORS RESISTANT AGAINST ADVERSE ENVIRONMENTAL FACTORS

F.N.Ağayev¹, Z.K.Əliyeva², Ə.T.Əsgərov³, S.V.Paşazadə⁴

^{1,2,3,4} Scientific Research Institute of Vegetable Growing, Baku, Azerbaijan

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0003-4894-2558>

ABSTRACT

In the article, the results of the early assessment of tomato ($n=27$) and cucumber ($n=14$) collection samples grown in the greenhouse with polycarbonate coating are reflected according to photosynthetic indicators, and according to these indicators, information on the selection of primary donors resistant to adverse environmental factors is presented. It was determined that the leaf surface area of tomato samples is 74.9-193.4 m²/ha, photosynthetic potential is 3597.1- 9283.2 m².day/ha, specific surface density of leaves is 2.49-7.36 mg/cm², net productivity of photosynthesis 2.29-5.91 g/m².day, potential productivity 12.80-46.64 kg/m², total amount of chlorophyll a and b 103.2-173.7 mg/100 g (moist mass), carotenoid content 23.0-85.3 mg/100 g, chlorophyll a/chlorophyll b ratio 1.80-3.47, Σ chlorophyll a and b/carotenoid ratio 3.69-7.24, total wet biomass 0.588-1.639 s/ha, the amount of dry matter in leaves ranges from 11.7-20.9%. The variation interval of the values of the indicators studied in cucumber samples was as follows: 87.2-314.2; 2616-9426; 2.77-4.87; 2.81-4.61; 9.2-30.0; 83.4-166.4; 22.3-29.3; 1.70-2.83; 3.63-7.46; 0.501-1.624 and 10.5-16.7. Variation of photosynthetic indicators in the collection samples of tomato and cucumber in such a wide range is 8 tomatoes resistant to adverse environmental factors (lighting, cold, heat, drought, etc.) pure lines and F1 hybrids with 466, 480) and 8 samples of cucumbers (pure lines with catalog numbers 25, 62, 63, 64, 65, varieties with 16 and 23 and F1

hybrid with 58 in ETTI) were selected. These selected samples are also characterized by high nutritional value.

Key words: tomato, cucumber, collection samples, photosynthetic indicators, primary donors, adverse environmental factors.

РАННЯЯ ОЦЕНКА КОЛЛЕКЦИОННЫХ ОБРАЗЦОВ ТОМАТОВ И ОГУРЦОВ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ В ТЕПЛИЦАХ С ПОЛИКАРБОНАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ, И ВЫБОР ПЕРВИЧНЫХ ДОНОРОВ, УСТОЙЧИВЫХ К НЕБЛАЖНЫМ ФАКТОРАМ СРЕДЫ

Агаев Ф.Н.¹, Алиева З.К.², Аскеров А.Т.³, Пашазаде С.В.⁴

^{1,2,3,4} Научно-Исследовательский Институт Овощеводства, г. Баку, Азербайджан

¹ fexreddin.agazade24@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3366-081X>

² <http://orcid.org/0009-0002-2055-6981>

³ <http://orcid.org/0009-0000-4995-3564>

⁴ <http://orcid.org/0009-0003-4894-2558>

АБСТРАКТ

В статье отражены результаты ранней оценки коллекционных образцов томатов ($n=27$) и огурцов ($n=14$), выращенных в теплице с поликарбонатным покрытием, по фотосинтетическим показателям, а по этим показателям - информация о селекции. Представлены первичные доноры, устойчивые к неблагоприятным факторам внешней среды. Установлено, что площадь листовой поверхности образцов томата составляет 74,9-193,4 м²/га, фотосинтетический потенциал - 3597,1-9283,2 м².сут/га, удельная поверхностная плотность листьев - 2,49-7,36 мг/см², чистая продуктивность фотосинтеза. 2,29-5,91 г/м².сут, потенциальная продуктивность 12,80-46,64 кг/м², общее количество хлорофилла а и б 103,2-173,7 мг/100 г (влажная масса), содержание каротиноидов 23,0-85,3 мг/100 г, хлорофилла а/ соотношение хлорофиллов b 1,80-3,47, соотношение Σ хлорофиллов а и b/каротиноидов 3,69-7,24, общая влажная биомасса 0,588-1,639 ц/га, количество сухого вещества в листьях колеблется в пределах 11,7-20,9%. Интервал изменения значений изученных показателей в образцах огурца составил: 87,2-314,2; 2616-9426; 2,77-4,87; 2,81-4,61; 9,2-30,0; 83,4-166,4; 22,3-29,3; 1,70-2,83; 3,63-7,46; 0,501-1,624 и 10,5-16,7. Вариабельность показателей фотосинтеза в коллекционных образцах томата и огурца в таком широком диапазоне составляет 8 томатов, устойчивых к неблагоприятным факторам внешней среды (освещение, холод, жара, засуха и др.), чистые линии и гибриды F1 (466, 480) и 8 образцов огурцов (чистые линии с каталожными номерами 25, 62, 63, 64, 65, сорта с 16 и 23 и гибрид F1 с 58 номерами в ETTI). Эти отобранные образцы также характеризуются высокой пищевой ценностью.

Ключевые слова: томат, огурец, коллекционные образцы, фотосинтетические показатели, первичные доноры, неблагоприятные факторы внешней среды.

MICROWAVE ASSISTED DYEING OF COTTON FABRIC WITH REACTIVE DYES

Murat TEKER¹, Ayşe USLUOĞLU²

^{1,2} Sakarya University, Sakarya, TURKEY

¹ teker@sakarya.edu.tr, http://orcid.org/0000-0001-7699-0504

² ayseusluoglu@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-7523-4210

ABSTRACT

Microwaves are a form of electromagnetic waves, like other radio waves. Microwave technology, which provides homogeneous and fast heating, attracts attention as an ecofriendly alternative new method in industrial processes. So, the use of microwave technology in many industries has become widespread recently.

In this study, conventional heating and microwave heating in the exhaust dyeing of bleached cotton fabric with reactive dyestuff were studied. The aim of this study is dyeing of cotton fabric with reactive dyestuff using microwave media to save time, energy and money. The conventional reactive dyeing process time is 90 minutes. The L level dyeing time in microwave media was completed in 10 minutes, and a deeper color was obtained. It has been observed that the cotton dyeing process time with microwave heating is significantly reduced compared to the traditional cotton dyeing process.

Keywords: Microwave, Reactive Dyestuff, Fastness.

Introduction

Microwaves are electromagnetic radiation with wavelengths of 1 mm to 1 m, corresponding to frequencies of 300 mm to 300 GHz. [1].

Since the heating of the sample in microwave heating is in the internal part, it is quite different compared to conventional heating methods. The properties of microwaves, such as absorption by substances containing water and the ability to pass through substances other than metals, provide fast and uniform heating in the interior with microwave energy, unlike conventional heating methods that start from the outer surface of heating [2]. Thermal stresses decrease due to the homogeneous spread of temperature in the treated sample [3].

A molecular movement begins with the rotation of dipolar particles or the migration of microwave ionic particles. Depending on the type of material, they can be absorbent, reflective or permeable [4]. Dipolar molecules gain a rotational moment in the electric field and move. With this movement, they generate heat by rubbing against each other, and materials that can absorb microwave energy well heat up quickly [5].

Heating with microwave technology in industrial processes is preferred because it reduces process time and energy costs. The field of use of microwave technology is expanding day by day and has become a more common method of processing various materials. Examples of the use of microwave energy are cooking [6], sterilization [7], pasteurization [8], sintering in ceramic production [9], germination enhancement [10] chemical synthesis [11].

Conventional dyeing of textile materials is an energy intense process. It requires a large

amount of energy, as well as time to perform the dyeing process. The use of microwave technology in pre-treatment, dyeing, finishing and drying processes requiring high energy applied to fabrics in the textile sector is obvious. Nowadays, textile process studies in microwave environment are quite new. It is more efficient in many ways than traditional methods [12].

Cotton is the main fiber in the textile industry [13]. Reactive dyestuffs of different structures are used in the dyeing of cotton fiber depending on the purpose of use, desired color and characteristics.

In this study conventional heating and microwave heating in the exhaust dyeing of bleached cotton fabric with reactive dyestuff were studied. The aim of this study is dyeing of cotton fabric with Reactive Red 141 using microwave media to save time, energy and money.

Materials and Methods

In experimental studies, 100% bleached cotton knitted fabric ready for dyeing was used. Na_2SO_4 , Na_2CO_3 are used as auxiliary materials for dyeing, while cotton fabric is used for coloring (C.I. Reaktif Red 141) Iyazol Red HE7B. It used in the Kumtel brand KUM-1225 (1150 W) model with the trade name as a microwave oven. The reflectance values of all dyed fabrics were measured using a Gretag Macbeth Color Eye 7000 color spectrophotometer [14]. For fastness tests, ECE phosphate test detergent B, Sodium perborate tetra hydrate, friction fastness cotton test fabric, multifiber were used. Laborteks brand light cabinet and grey scale were used in the fastness tests evaluations.

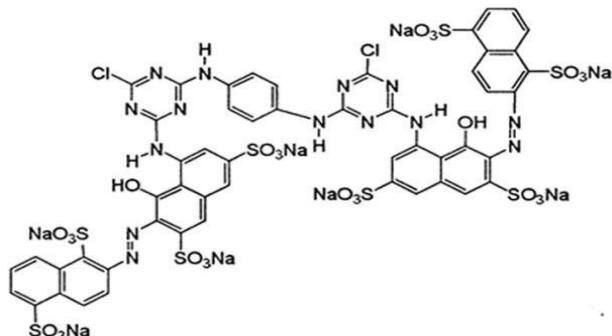


Fig. 1. Iyozol Red HE7B (C.I. Reaktive Red 141) [15].

Comparison of conventional dyeing method and microwave dyeing method

Firstly, a 4% solution of Iyazole Red HE7B dyestuff was prepared. As components of the dyeing bath, the flotte ratio of 1/100 (fabric/dyeing liquor ratio), dye concentration of 1.50%, 20 g/L. Na_2SO_4 , 5 g/L. Na_2CO_3 were used. Conventional dyeing process was started at 30°C, the dye bath gradual at 1°C/min. the bath was heated to 60°C and the dyeing process was carried out at this temperature for 60 minutes. The conventional dyeing process diagram was shown Figure 2.

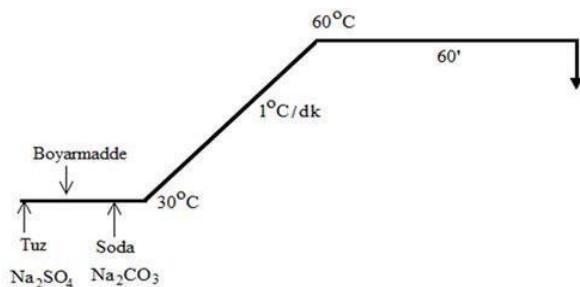


Fig. 2. Conventional Reactive Dyeing Process Diagram

In order to compare the dyestuff fixing and fastness properties of the microwave dyeing method according to the conventional reactive dyeing method, dyeing process with the same content and 1.50% dyestuff concentration was performed in the microwave environment. The dyeing process was performed in the microwave for 10 minutes at the L level, 8 minutes at the ML level, and 6 minutes at the M level. As the microwave power increases, it was predicted that the dyeing process would be completed in a shorter time, so the dyeing time was reduced when the power was increased. After, all dyed fabrics were washed according to reactive wash processes and dried. The reflectance values of the dyed fabrics were measured using a Gretag Macbeth Color Eye 7000 A spectrophotometer.

Fastness Properties

For all dyed fabrics, washing fastness was made according to ISO 105 C06 A2S method, dry and wet rubbing fastness were made according to ISO 105-X12 method. Fastness evaluations were made according to ISO 105 A02 and ISO 105 A03 method with grey scale.

Results

Photos of all fabrics dyed in conventional and microwave environment are shown in Table 2. The all dyed fabrics were dyed properly. The highest color depth was reached at the end of 10 minutes of dyeing at the L level in a microwave environment. Fabrics dyed at the 8-minutes ML level and at the 6-minutes M level had a slightly light color depth according to the traditional method. These experiments have been repeated three times and similar results have been achieved. It was observed that the best color efficiency was achieved after 10 minutes of dyeing in a microwave environment.

Table 1. The dyed fabrics according to conventional dyeing and microwave media

Conventional Dyeing 60°C 60 min.	Microwave L Level 10 min.	Microwave ML Level 8 min.	Microwave M Level 6 min.

The color depth, washing fastness and rubbing fastness values of the fabrics dyed in traditional and microwave environment were shown in Table 3. The color depths of the fabrics dyed in conventional reactive dyeing and microwave environment were measured on a spectrophotometer, K/S values were determined. In the conventional method, the dyeing process is completed in a total of 90 minutes, while in the microwave method, the dyeing process is completed in 10 minutes. Although the dyeing time is very short in the microwave environment, very close K/S color values are reached according to the conventional method. Karadag et al. found that the dyeing time of organic cotton fiber with natural dyestuffs according to the conventional method takes sixty minutes in total, while the microwave dyeing method completes the dyeing process in 10 minutes and reaches higher K/S values compared to the traditional method, and the washing fastness values increase by 0.5 points [16]. In this study, similar results were observed in the washing fastness test results applied according to ISO 105 C06 A2S method to fabrics dyed by conventional and microwave methods. It has been found that the washing fastness nylon staining values of fabrics dyed according to the microwave method are 0.5 points better. Similar results were observed in the dry rubbing fastness test results applied according to ISO 105-X12 method to fabrics dyed by conventional and microwave methods. It has been found that rubbing fastness value of fabrics dyed according to the microwave method is 0.5 points better. It has been observed that the microwave dyeing method has a positive effect on fastness. Molla and etc. has reached similar results [17].

Table 2. K/S and Fastnesses Values

K/S	Color Chang	Wool	Washing Fastness ISO 105 C06 A2S			Dry Fastness ISO 105-X12		
			Acry.	PES	Multifber Staining	CO	Acet.	Dry
Conventional Dyeing 60°C 60 min.	8.43	4/5	5	5	5	4	4	4
Microwave L Level 10 min.	8.96	4/5	5	5	5	4/5	4	4/5
Microwave ML Level 8 min.	8.11	4/5	5	5	5	4/5	4	4/5
Microwave M Level 6 min.	6.32	4/5	5	5	5	4/5	4	4/5

Conclusion

It has been observed that all fabrics dyed in microwave environment are dyed homogenously and uniformly. It has been observed that the color depth of fabrics increases as the dyeing time increases. While the conventional reactive dyeing process is completed in 90 minutes, it has been observed that the dyeing process is completed in 10 minutes even at the lowest energy level in the microwave environment. Along with the reduction of dyeing process times, there will also be a decrease in energy costs. It is foreseen that the use of microwave dyeing as an alternative green

process will become widespread in the textile sector.

References

1. Yıldız, K., Alp, A. (1999). Using Of Microwave İn Metallurgical Processes, Metalurji Tmmob, 24 (125), 1300-4824.
2. Jennie Rebecca Lill, (2009). Microwave Assisted Proteomics, England, The Royal Society of Chemistry.
3. Kutbay, I., Kuşkonmaz, N. (2004). Mikrodalga ısıtmanın seramik üretiminde kullanımı, Metalurji Dergisi, sa.137, ss.52-56
4. Sutton,W.H. (1989). Microwave Processing Of Ceramic Materials, Ceramic Bulletin, 68 (2), 1100-1118.
5. Thostenson E. T., Chou T. W. (1999). Microwave processing: Fundamentals and applications, Composites A., 30, 9, 10055-1071.
6. Konak Ü. İ., Certel M., Helhel S. (2009). Gıda Sanayisinde mikrodalga uygulamaları, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4(3): 20-31.
7. Turgut T. (2016). The effect of microwave heating on the some quality properties and shelf life of yoghurt. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 22 (6): 809-814. <https://doi.org/10.9775/kvfd.2016.14875>.
8. Deghan A., Jamalian J., Farahnaky A., Mesbahi G., Moosavi-Nasab M. (2012). The effect of microwave pasteurization on some physical and chemical characteristics of milk. International Journal of food Engineering 8(1): 1-12. <https://doi.org/10.1515/1556-3758.2423>.
9. Agrawal D. (2006). Microwave sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials and Melting of glasses., Transactions of the Indian Ceramic Society, 65 (3), 129-144. <https://doi.org/1080/0371750X.2006.11012292>.
10. Eroğlu A., Selcuk Cirig N. (2019). Mikrodalga Enerjisinin Buğdayda Çimlenme, Erken Fide Büyümesi ve Mitotik Bölünme Üzerine Etkisi, Doğu Fen Bilimleri Dergisi / Journal of Natural&Applied Sciences of East, 2 (2): 61-68.
11. Keglevich G., (2022). The Application of Microwaves in the Esterification of P-Acids, Current Microwave Chemistry, 9, 62-64. <https://doi.org/10.2174/2213335610666230105162405>.
12. Kale M. J., Bhat N., (2011) Effect of microwave pretreatment on the dyeing behaviour of polyester fabric, Coloration Technology, Volume127, Issue6, pp. 365-371, <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00332.x>
13. Cevheri C.İ, Şahin M., “Dünya’da Ve Türkiye’de Pamuk Üretiminin Tekstil Sektörü Açısından Önemi”, Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 5(2): 71-81, (2020). Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>
14. Alsan H. G. (2019). Reaktif Boyarmaddelerle Mikrodalga Ortamında Boyanma Kinetiğinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans) Kimya, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.
15. Montano, J.,G.,Torrades, F., Leonidas, A., Estrada, P., Ollder, I., Malato, S., Maldonado, M., I., Peral, J., Degradation Pathways Of The Commerical Reactive Azo Dye Procion Red H-E7b Under Solar - Assisted Photo – Fenton Reaction, Environmental Science Technology, 42(17), 6663-6670, 2008.
16. Büyükkökçü Y. B., Karadag R., Guzel, E.T., (2021). Organic cotton fabric dyed with dyer's oak and barberry dye by microwave irradiation and conventional methods, Industria Textila, Vol No, 72, 30-38, DOI: 10.35530/IT.072.01.1755
17. Mollaa M, Haggag K., Mahmoued A.M., (2014) Dyeing of cotton fabrics using reactive dyes

by microwave irradiation technique, Indian Journal of Fibre & Textile Research, Vol. 39, December, pp. 406-410.

MİKRODALĞALI SOBADA REAKTİV RƏNGLƏYİCİLƏRL VASITƏSİ İLƏ PAMBIQ PARÇALARIN BOYANMASI

Murat TEKER¹, Ayşe USLUOĞLU²

^{1,2} Sakarya Universiteti, Sakarya, TÜRKİYƏ

¹ teker@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7699-0504>

² ayseusluoglu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7523-4210>

XÜLASƏ

Mikrodalğalar digər radio dalğaları kimi elektromaqnit dalğalarının bir formasıdır. Homojen və sürətli isitmə təmin edən mikrodalğalı texnologiya sənaye proseslərində ekoloji cəhətdən təmiz alternativ yeni üsul kimi diqqəti cəlb edir. Belə ki, son zamanlar bir çox sənaye sahələrində mikrodalğalı texnologiyanın istifadəsi geniş yayılıb.

Bu işdə ağardılmış pambiq parçanın reaktiv boyası ilə işlənmiş boyanmasında şərti isitmə və mikrodalğalı sobada isitmə tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatın məqsədi vaxta, enerjiyə və pula qənaət etmək üçün mikrodalğalı mühitdən istifadə edərək pambiq parçanın reaktiv boyası ilə rənglənməsidir. Ənənəvi reaktiv boyama prosesinin müddəti 90 dəqiqədir. Mikrodalğalı mühitdəL səviyyəli boyama müddəti 10 dəqiqə ərzində tamamlandı və daha dərin rəng əldə edildi. Mikrodalğalı sobada qızdırılan pambiq boyama prosesinin ənənəvi pambiq rəngləmə prosesi ilə müqayisədə xeyli azaldığı müşahidə edilmişdir.

Açar sözlər: Mikrodalğa, reaktiv boyaq maddə, sürətlilik

КРАСЕНИЕ ХЛОПКОВОЙ ТКАНИ РЕАКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В СВЧ-ВОЛНЕ

Мурат ТЕКЕР¹, Айше УСЛУОГЛУ²

^{1,2} Университет Сакарья, Сакарья, ТУРЦИЯ

¹ teker@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7699-0504>

² ayseusluoglu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7523-4210>

АБСТРАКТ

Микроволны — это форма электромагнитных волн, как и другие радиоволны. Микроволновая технология, обеспечивающая равномерный и быстрый нагрев, привлекает внимание как новый экологически чистый альтернативный метод в промышленных процессах. Так, в последнее время широкое распространение получило применение микроволновой техники во многих отраслях промышленности.

В данном исследовании изучались традиционный нагрев и микроволновый нагрев при вытяжном крашении отбеленной хлопчатобумажной ткани реактивными красителями. Целью данного исследования является крашение хлопчатобумажной ткани реактивными красителями с использованием микроволновых сред для экономии времени, энергии и денег. Обычное время процесса реактивного крашения составляет 90 минут. Время

окрашивания уровня L в микроволновой среде завершилось за 10 минут, и был получен более глубокий цвет. Было замечено, что время процесса крашения хлопка с помощью микроволнового нагрева значительно сокращается по сравнению с традиционным процессом крашения хлопка.

Ключевые слова: микроволна, реактивный краситель, стойкость.

MƏTBƏX ÇUĞUNDURUNUN SAĞLAM QİDALANMADA ƏHƏMIYYƏTİ VƏ MƏHSULDARLIĞIN FORMALAŞMASINDA BƏZİ TEXNOLOJİ VƏ BİOLOJİ ASPEKTLƏR

Z.A. Əliyeva

“Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstитutu” publik hüquqi şəxs, Bakı, Azərbaycan
info@teti.az, http://orcid.org/0009-0009-2560-1869

XÜLASƏ

Tərəvəz bitkiləri içərisində istifadə edilməsinə, təsərrüfat əhəmiyyətinə, qidalılığına, tibbi faydalılığına görə heç də digər tərəvəz növlərindən geri qalmayan mətbəx çuğunduru qiymətləri ərzaq məhsuludur və onun özünə məxsus yeri vardır. O, yüksək pəhriz və müalicəvi xüsusiyyətlərə malik olmaqla, əhalilərindən böyük tələbatla istifadə olunur. Buna görə də institutun seleksiyaçı alımları qarşısında yüksək məhsuldalar, seçilmiş və yaxşılaşdırılmış, keyfiyyətli yeni sortların yaradılması məqsədi durur. Hal-hazırda geniş çeşiddə xarici ölkələrdən gətirilərək seçilmiş, xalq seleksiyası yolu ilə əldə edilmiş yerli sortlarla tədqiqat işləri aparılır. Onların bioloji, morfoloji xüsusiyyətləri, məhsuldarlığı, kimyəvi tərkibi və digər keyfiyyətləri öyrənilir. Öyrənilmiş sortnümunələr içərisindən yerli şəraitə uyğunlaşmış nümunələr aşkar edilərək qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: dünya kolleksiyası, mətbəx çuğunduru, sortnümunələr, fenoloji və morfoloji əlamətlər.

Giriş

Azərbaycanın bölgələrinin əlverişli torpaq-iqlim şəraitini, emal sənaye müəssisələrinin xammala olan tələbatının yerli məhsul hesabına ödənilməsi imkanları və ixrac potensialının artması respublikada tərəvəzçiliyin daha da səmərəli inkişafına əlverişli şərait yaratıdır.

Ətraf mühitin, torpaq bitki örtüyünün çox böyük müxtəlifliyinin əmələ gəlməsinə şərait yaranan müxtəlif iqlim tiplərinin mövcudluğu, günəş radiasiyasına və istiyə malik olması tərəvəz bitkilərinin də becərilməsinə əlverişli şərait yaratmışdır.

Bazar iqtisadiyyatı şəraitində kənd təsərrüfatı qarşısında duran ümdə vəzifələrdən biri də respublika əhalisini bol və keyfiyyətli ərzaqla təmin etməkdən ibarətdir. Elə buna görə də Müstəqil Azərbaycan dövlətinin ərzaq təhlükəsizliyinin və əhalinin sağlam qida ilə təmin edilməsində ətraf mühit və torpaq-iqlim şəraitinin böyük rolu vardır.

Hələ qadim zamanlardan (bizim eradan min illərlə əvvəl) insanlar yarpaq halda olan yabani çuğundur bitkisindən istifadə etmişlər. Orta əsrlərdən başlayaraq kökümeyvəli çuğundur geniş yayılmışdır.

Öz yayılma mənşəyini Yunanistan və Balkan dövlətlərindən alan çuğundur Qərbi Avropaya, oradan da Rusiyaya keçmişdir.

Tarixi araşdırırmalar göstərir ki, çuğundurun yayılması tarixi Qərbi Avropada XV-XVI əsrlərə, Zaqafqaziya respublikaları və Aralıq dənizi ölkələrində isə daha qədim dövrə, yəni X əsrden əvvəllərə təsadüf edir.

Hal-hazırda kənd təsərrüfatında çuğundurun 4 növü: şəkər, mətbəx, yarpaq və yem çuğunduru əkilir.

Kökümeyvəli tərəvəz bitkilərinin əsas növlərindən biri mətbəx çuğundurudur.

Becərilən tərəvəz bitkiləri arasında əkin sahəsinin miqdarına görə mətbəx çuğunduru V, məhsuldarlığına görə isə IV yeri tutur..

Ölkəmizdə əhalinin hər nəfərinə düşən çuğundurun illik norması 10 kq-dan çoxdur.

Yaxşı qalmaq qabiliyyəti ondan ilboyu istifadə olunmasını təmin edir. Onun əsasən kökümeyvələrindən istifadə olunur. Çuğundurun kökümeyvələri sulu karbonlar, azotlu maddələr, vitaminlər, mineral və üzvi maddələr, amin turşuları, üzvi turşular, bioloji aktiv maddələr, dəmir, kalsium, maqnezium, fosfor, mis, kükürd, manqan, molibden, yod, brom və kobaltla zəngindir. Onun tərkibində P vitamininin olması qan damarlarının elastikliyini artırır və ürək-damar sistemində sklerotik xəstəliklərin qarşısını alır. Çuğundur üçün xarakterik olan maddələrdən biri də yüksək bioloji aktivliyə malik Betaindir. Bu da qanın tərkibindəki xolesterinin miqdarını azaldan xolsin maddələrinin mənbəyidir, eyni zamanda qaraciyərdə piylənmənin qarşısını alır [1,2].

Çuğundurun tərkibi C, B₁, B₂, PP, B₆ vitaminləri ilə zəngindir. Mətbəx çuğundurunda piqmentlərin və antosian maddələrinin olması onun əsas xüsusiyyətlərindən biridir. Bu maddələr çuğundurda boyaq maddələrinin toplanmasına təsir edir. Boyaq maddələri çuğundurun sortundan, becərilmə şəraitində asılı olaraq müxtəlif miqdarda toplanır.

Çuğundurun tərkibində olan boyaq maddələrindən yeyinti sənayesində, biskvit və qənnadı məhsullarının istehsalında istifadə oluna bilər.

Mətbəx çuğundurunun tibbi əhəmiyyəti də diqqətəlayiqdir. Keçmiş SSRİ Tibb Elmləri Akademiyasının verdiyi məlumatə görə, çuğundurun tərkibindəki maddələr yüksək bioloji aktivliyə malikdir. Həkimlər miokard infarktı, hipertoniya, qan dövranının pozulması, mədə-bağırsaq, xora və piylənmə xəstəliklərinə tutulan xəstələrə çuğundur şirəsi içməyi tövsiyə edirlər. Bir neçə dəfə durulaşdırılmış çuğundurun şirəsi və zəif qatılıqda hazırlanmış çuğundur şorabası mədə şirəsinin ifrazını gücləndirir, qidanın həzm olunmasını asanlaşdırır. Kliniki şəraitdə mətbəx çuğundurunun xərçəng xəstəliyinə qarşı təsirini də müəyyən etmişlər. Belə ki, mədə divarlarının toxumaları zədələnmiş xəstələrə gün ərzində 250 q-dan 1,0 kq-a qədər mətbəx çuğunduru yedizdirilmiş və onun zərərsiz təsiri müəyyən olunmuşdur. Son vaxtlar elmi təbabətdə mətbəx çuğundurunun təzə yiğilmiş köklərindən press altında sıxmaqla şirə alıb xərçəng xəstəliyinin müalicəsində istifadə edilir. Xalq təbabətdində qırmızı çuğundurun köklərində alınan şirədən babasil, vərəm, hipertoniya, mədə-bağırsaq, və s. xəstəliklərin müalicəsində qədimdən istifadə edilmiş və bu gündə edilməkdədir. Bu xüsusiyyətlər mətbəx çuğundurunu kimyəvi üsulla alınan dərman preparatlarından fərqləndirir və onun üstünlüyünü təsdiq edir.

Tədqiqatın aparıldığı şərait

Mətbəx çuğunduru ikiillik bitkidir. Birinci il rozet yarpaqları və kökümeyvəsi, ikinci il isə gövdə, çıçək və toxum əmələ gətirir. Çiçəkləri xırda, yaşılmıtlı, ikitəməli olub, çarpaz tozlanandır.

Uzun gün bitkisidir, işığa tələbkardır. Toxumları 4-6⁰C-də cücməyə başlayır, 15-18⁰C-də isə 5-6 günə kütləvi cücmərir. Vegetasiyanın əvvəlindən, kökümeyvənin əmələ gəlməsinə qədər 15-18⁰C istilikdə daha yaxşı böyükür. Çiçəkləmə və toxumların yetişməsi dövründə isə 18-25⁰C temperatur optimal hesab olunur. Bu bitki üçün münbit, yüngül torpaqlar ən yaxşı hesab edilir. Vegetasiya dövründə torpağın optimal nəmliyi 60-70% hesab edilir.

Çuğundur bitkisi mineral və üzvi gübrələrə çox həssasdır. Azot gübrələri çuğundurun

məhsuldarlığını və azotlu maddələrin miqdarını artırır. Lakin unutmaq olmaz ki, çuğundur sahəsinə normadan artıq verilən azot gübrələri çuğundurun saxlanma qabiliyyətini azaldır. Kaliumgübəsının təsirindən isə əksinə, şəkərlərin toplanması güclənir, çuğundurun saxlanma qabiliyyəti yaxşılaşır.

Çuğundurun becərilməsində mikroelementlərin rolü böyükdür. Bor, maqnezium və manqanın birlikdə təsirindən mətbəx çuğundurunda şəkərlərin miqdarı artır və bitkinin xəstəliyə davamlılığı yüksəlir. Bundan başqa mikroelementlərin təsirindən nereoksidəzə və katalaza fermentlərinin aktivliyi yüksəlir, C vitamininin, karbohidratların midarı artır.

Azərbaycanda rayonlaşmış yeganə Bordo-237 sortu demək olar ki, bütün bölgələrdə istər xüsusi, istərsə də fermer təsərrüfatlarında geniş şəkildə əkilib becərilir. Çünkü çuğundur il boyu istifadə edilən çox qiymətli, təsərrüfat əhəmiyyətli tərəvəz bitkilərindən biridir [1].

Çox böyük əhəmiyyətə malik, şəfaverici bitkinin daha geniş becərilməsi və istifadəsi son dərəcə vacib məsələlərdən biridir.



Tədqiqatın müzakirəsi

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, "Tərəvəzçilik ET İnstitutu" publik hüquqi şəxsədə 2015-ci ildən mətbəx çuğundurunun yüksək məhsuldar, hər cür abiotik, xəstəli və zərərvericilərə qarşı davamlı sortlarının yaradılması üçün seleksiya tədqiqatı işinə başlanılmışdır.

Tədqiqatın programı kolleksiya materiallarının yiğilması, öyrənilməsi və qiymətləndirilməsindən ibarətdir.

Öyrənilmiş və qiymətləndirilmiş sortnümənələr seleksiyanın qanuna uyğunluqlarına müvafiq olaraq müxtəlif pitomniklərdə yerləşdirilmişlər (cədvəl 1).

Tədqiqatda iştirak edən seleksiya nümunələri

Tədqiqat işi 20 sortnümənə üzərində aparılmış və onlar haqqında məlumat aşağıdakı cədvəl 1-də verilir.

Nəzərdə tutulmuş tədqiqat işi Abşeronda və Xaçmaz TS-da aparılmışdır. Çuğundur üçün münbit, qumlu və qumsal torpaqların seçilməsi məqsədə uyğundur. Torpağın hazırlanması sahənin seçilməsi, təmizlənməsi, üzvi və mineral gübrələrin (P, K) verilməsi və 27-30 sm dərinlikdə aparılmış dondurma şumu ilə başlanır. Növbəti ilin səpinqabağı vaxtında sahə yenidən 18-20 sm dərinlikdə şumlanır, şırımlar və su kanalı açılır. Payız-qış və yazda istifadə üçün avqust ayının I dekadasının sonlarında toxum arat olunmuş sahələrə səpilməlidir.

Cədvəl 1.

Sıra sayı	Dünya kolleksiyasının kataloq nömrəsi	TETİPhş-in kataloq nömrəsi	Müxtəlif pitomniklərdə yerləşən sortnümənlərinin adı	Mənşeyi
<i>Seleksiya pitomniki</i>				
1	A-0463	7	Nesravnennaya A-0463	ÜiTBS və Tİ
2	K-3124	12	Bordo-60	ÜiTBS və Tİ
3	K-1968	3	Zelenolistnaya-42	Krim TS-1
4	-	14	Odnorusskovaya Q-1	ÜiTBS və Tİ
5	K-250	19	Severniy şar	Polyarnaya TS-1
8	K-201	8 (nəz.)	Bordo-0237	ÜiTBS və Tİ
<i>Nəzarət pitomniki</i>				
7	K-3595	5	Green top	Kanada
8	-	13	Red Kland F1	Vir-Puşkin lab-1
9	-	15	Ranneye Çudo	ABŞ
10	K-460	2	Early Model	ABŞ
11	K-3674	6	Uspex	Rusiya
12	-	11	Tezier	Rusiya
13	-	1	Donskaya Ploskaya	Biryucek. TS-1
14	-	17	Krosbi ekipetskaya	Ukrayna
15	AO-473	9	Qribovskaya Ploskaya AO-473	ÜiTBS və Tİ
8	K-201	8 (nəz.)	Bordo-0237	ÜiTBS və Tİ
<i>Müsabiqəli sort-sınaq pitomniki</i>				
16	-	10	Yerli Lerik	Azərbaycan
17	-	18	Naxçıvan-11	Naxçıvan
18	-	16	Lukoperlikom	Litva-Mey. Tər. TS-1
19	-	4	Forono	Danimarka
20	K-A-474	20	Gədəbəy-1	Yerli Gədəbəy
8	K-201	8 (nəz.)	Bordo-0237	ÜiTBS və Tİ

Toxumlar cərgəvi üsulla 50x20sm sxemində 3-6 sm dərinliyə səpilir. Hər hektara səpin norması 16-18 kq-dır. Mətbəx çugundurunun toxumu 5-10°C temperaturda və toxumun nəmliyi 8-12% olduqda cürcərmə qabiliyyətini 7-10 il saxlaya bilir [3].

Səpin üçün toxumun sort təmizliyi 90%-dən, əsas bitkinin toxumu isə 97%-dən az olmamalıdır. Tədqiqatda sortnümənlərin üzərində fenoloji müşahidələr, biomorfoloji ölçmələr, aprobasiya əlamətlərinin təyini və s. öyrənilmişdir.

Abşeronda seleksiya materiallarının toxumlarının səpini 8-10.VIII-da aparılmış, 16-20.VIII-da ilk cürcətilər alınmış, ilk həqiqi yarpaqların əmələ gəlməsi avqust ayının sonlarına təsadüf etmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, dəstə tərəvəz kimi yiğim kökümeyvələrin diametri 3-4 sm olduqda aparılır. Kökümeyvələrin diametri 5-12 sm olduqda onlar əmtəəlik məhsula aid edilir. Noyabr ayının III ongünübündə kökümeyvələr yığılır, seçilir, toxum materialı üçün əkin materialı saxlanılır və növbəti ilin fevral ayının sonlarında toxum almaq üçün əkilir.

Sort yaradılması işində qarşıda duran əsas vəzifələr aşağıdakılardır:

-yaradılacaq sortun təsnifatında morfoloji əlamətlərin öyrənilməsi;

-bitkinin böyümə və inkişafında bioloji xüsusiyyətlərin, sortun təsərrüfat əlamətlərinin və onların aqrotexniki şəraitdən asılı olaraq dəyişkənliyinin, vegetasiya müddətinin uzunluğunun, torpaq və hava şəraitinə olan münasibətin öyrənilməsi.

Mətbəx çugunduru bitkisinin inkişafının bütün dövrlərində sahədə sort qarışqlarından xəstə və zəif bitkilərdən təmizlənməli, əkin vaxtı yumrular çox dərinə basdırılmalıdır. Əkin materialı

almaq üçün toxumların səpin müddəti əmrəəliyinkindən 10-15 gün gec olmalıdır.

Bitkilərin birinci cərgə budaqları üzərində 30-40% toxum yetişdikdə (mum yetişkənlik vaxtı) toxumun yiğiməna başlamaq olar. Yiğilmiş toxumlar açıq sahədə 10-15 gün saxlanılıb, qurudulur, sonra təmizlənib götürülür [4,5].

Tədqiqat işində bütün fenoloji və biomorfoloji göstəricilər- kökümeyvədən çıxan gövdələrin sayı, gövdənin hündürlüyü və forması, toxum yuvaciqlarının forması və rəngi, toxum yuvaciqlarında toxumun sayı, 1000 ədəd toxum yuvacığının çəkisi, bitki toxumluqlarının yatması vaxtı toxum zoğunun əmələ gəlməsi, qönçələmə fazası, qönçənin çiçəkləmə fazası və s. qeyd edilməlidir. Toxumluqlar iyunun 25-dən iyulun 2-5-nə qədər yiğilaraq təmizlənməlidir. Mayayınnın əvvəllərində bitkilərdə zoğ əmələ gəlmə prosesi, III ongönlükdə isə çiçəkləmə başlayır.

Mətbəx çuğunduru sortnümənələrinin toxumçuluğu hərtərəfli aprobasiya edilməli və fenoloji müşahidələr aparılaraq, məlumatlar təcrübə jurnalında qeyd edilməlidir. Öyrənilmiş sortnümənələrin fenoloji və təsərrüfat qiymətli əlamətləri haqqında aşağıda məlumat verilir (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Öyrənilmiş seleksiya nümunələrinin fenoloji və təsərrüfat qiymətli əlamətləri

Sıra sayı	TETİPhş-in kataloq nömrəsi	Kütləvi çıxış	Ilk yarpağın əmələ gəlməsi	Kütləvi yarpağın əmələ gəlməsi	Yetişkə nlilik	Əmtəəlik kökümeyvən in kütləsi, q- la	Yığım vaxtı	Məhsulda rlıq, s/ha
Hibrid sahəsi								
1	№ 10x16	11-14.VIII	19.08	25.08	10-15 noyabr	350-500	27-28 noyabr	370-500
2	№ 20x4	11-14.VIII	19.08	26.08		340-510		350-495
6	8 (nəz.)	14-19.VIII	23.08	31.08		200-475		280-380
Seleksiya pitomniki								
1	7	13-17.VIII	22.08	30.08	20-25 noyabr	150-375	27-28 noyabr	300-500
2	12	14-17.VIII	22.08	30.08		200-430		310-490
3	3	14-19.VIII	23.08	30.08		350-480		330-490
4	14	13-16.VIII	22.08	29.08		301-500		340-500
5	19	13-16.VIII	23.08	30.08		150-320		250-420
6	8 (nəz.)	14-19.VIII	23.08	31.08		200-475		280-380
Nəzarət pitomniki								
7	5	12-16.VIII	22.08	29.08	20-25 noyabr	375-400	27-28 noyabr	300-450
8	13	13-17.VIII	23.08	28.08		260-350		300-420
9	15	14-18.VIII	23.08	29.08		280-400		405-455
10	2	14-18.VIII	23.08	28.08		205-405		310-480
11	11	13-17.VIII	23.08	29.08		310-450		307-410
12	6	13-17.VIII	21.08	29.08		195-310		330-400
13	1	12-17.VIII	21.08	29.08		280-480		280-305
14	17	14-18.VIII	23.08	30.08		300-500		290-400
15	9	14-19.VIII	29.08	30.08		160-320		405-550
6	8 (nəz.)	14-19.VIII	24.08	31.08		200-475		280-380
Müsabiqəli sort-sınaq pitomniki								
16	10	12-16.VIII	19.08	29.08	20-25 noyabr	380-525	27-28 noyabr	400-580
17	18	11-16.VIII	19.08	30.08		300-400		200-280
18	16	10-14.VIII	20.08	31.08		200-380		270-405
19	4	09-1.VIII	17.08	29.08		390-545		440-600
20	20	09-13.VIII	17.08	29.08		220-360		190-380
6	8 (nəz.)	14-19.VIII	20.08	30.08		200-475		280-380

Mətbəx çuğunduru sortnümunələrinin biokimyəvi göstəriciləri öyrənilərək qiymətləndirilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Seleksiya nümunələrinin bəzi biokimyəvi göstəriciləri

Kataloq nömrəsi	Sortnümunələrinin adı	Biokimyəvi göstəricilər			
		Quru maddə, %	Şəkər, %	Ekstraktiv maddələr, %	Nitratlar, mq/kq
1	Qribovskaya ploskaya	14,6	10,9	12,2	459,3
2	Yerli Lerik	13,1	9,7	10,9	402,0
3	Fezier	12,0	7,9	9,1	494,8
4	Bordo-60	15,7	12,7	13,5	378,6
5	Red Kland-F ₁	15,1	11,1	12,3	446,8
6	Lukoperlikom	11,7	8,0	8,9	515,3
7	Naxçıvan-11	15,7	12,6	13,0	441,3
8	Forono	16,6	11,3	12,3	356,8
9	Zelenolistnaya -42	16,1	12,7	13,6	444,3
10	Odnorostkovaya	12,0	8,8	9,5	458,3
11	Donskaya ploskaya	15,7	12,0	12,6	370,4
12	Early Model	13,7	9,8	16,0	412,8
13	Rannyeye Çudo	13,7	10,2	11,1	390,0

Öyrənilmiş sortnümunələr içərisində məhsuldarlığına (400-600 s/ha), əmtəəlik kökümeyvənin kütləsinə (370-500 q) görə Zelenolistnaya-42, analoji olaraq Green top (400-600 s/ha), (385-454 q), Rannyeye Çudo (550-650 s/ha), (275-400 q), Forono (450-700 s/ha), (390-600 q) və Gədəbəy-1 (486-620 s/ha), (240-360 q) fərqlənmişlər. Biokimyəvi göstəricilərdən quru maddənin (21,2%), şəkərin (16,4%) miqdarına görə Rannyeye Çudo, analoji olaraq Gədəbəy-1 (21,8%), (16,1%), Forono (19,5%), (15,4%), Lukoperlikom (20,4%), (15,8%), Naxçıvan-11 (15,7%), (12,6%), ekstraktiv maddələrin (hüceyrə şirəsində həll olan maddələr) (12,1%), (13,8%) miqdarına görə fərqlənmişlər.

Qeyd: keyfiyyət göstəriciləri institutun funksional analizlər laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Nəticələr

1. “Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstитutu” publik hüquqi şəxsin alımları tərəfindən sağlam qida mənbəyi olan mətbəx çuğunduru ilə aparılan tədqiqat işlərini genişləndirmək üçün kolleksiya materialları öyrənilmişdir.

2. Bu materiallar ÜmumRusiya Bitkilərin Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun Federal Tədqiqatlar Mərkəzindən, xalq seleksiyası yolu ilə alınmış yerli nümunələrdən ibarət olmuşdur.

3. Nümunələr üzərində fenoloji müşahidələr aparılmış, metodikaya uyğun olaraq biomorfoloji əlamətləri, qiymətli-təsərrüfat xüsusiyyətləri öyrənilmiş, seçilmiş və keyfiyyət göstəriciləri də analiz edilərək qiymətləndirilmişdir.

4. Dünya kolleksiyasından seçilmiş Zelenolistnaya-42, Green top, Rannyeye Çudo, Forono, yerli sortnümunələrdən Gədəbəy-1, Naxçıvan-11 yuxarıda göstərilən əlamətlərə görə fərqlənmişlər.

5. Öyrənilmiş tədqiqatları nəzərə alaraq, üstün cəhətlərinə görə fərqlənən mətbəx çuğunduru

sortnümünlərinin seleksiya işlərində istifadə edilməsi məqsədəyəndur.

Ədəbiyyat

1. Tərəvəzçiliyin inkişaf etdirilməsində elmin rolu. //Bakı, Qanun, XIV cild, 2018//TETİRHS-in elmi əsəsrlərinin tematik məcmuəsi, səh. 28-37.
2. Tərəvəzçinin sorğu kitabı. //Bakı-Qanun, 2009. səh. 78-103
3. Agapov, S.P. // Семеноводство столовой и кормовой свеклы, Москва, 1968.
4. Krasochkin, B.T. //Столовая свекла, Селькоз гиз, 1972.
5. Столовые корнеплоды. //Практический справочник овощевода, Москва, 2017.

THE IMPORTANCE OF BEETROOT IN HEALTHY NUTRITION AND SOME TECHNOLOGICAL AND BIOLOGICAL ASPECTS IN THE FORMATION OF PRODUCTIVITY

Z.A. Aliyeva

Scientific Research Institute of Vegetable Growing, Baku, Azerbaijan
info@teti.az, <http://orcid.org/0009-0009-2560-1869>

“Tərəvəzçilik Elmi Tədqiqat İnstитutu” publik hüquqi şəxs, Bakı, Azərbaycan
info@teti.az, <http://orcid.org/0009-0009-2560-1869>

ABSTRACT

Kitchen beetroot, which does not lag behind other types of vegetables due to its use among vegetable crops, economic importance, nutritional value, and medical benefits, is a valuable food product and has its own place. It is used in great demand by the population, having high dietary and healing properties. Therefore, the breeder scientists of the institute have the goal of creating high-yielding, selected and improved, high-quality new varieties. Currently, research works are being carried out with a wide variety of local varieties imported from foreign countries and selected through folk selection. Their biological, morphological characteristics, productivity, chemical composition and other qualities are studied. Among the studied variety samples, the samples adapted to local conditions were discovered and evaluated.

Keywords: world collection, beetroot, varieties, phenological and morphological characters.

ЗНАЧЕНИЕ СВЕКЛЫ В ЗДОРОВОМ ПИТАНИИ И НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ФОРМИРОВАНИИ ПРОДУКТИВНОСТИ

З.А. Алиева

Научно-Исследовательский Институт Овощеводства, г. Баку, Азербайджан
info@teti.az, <http://orcid.org/0009-0009-2560-1869>

АБСТРАКТ

Кухонная свекла, которая по своему использованию среди овощных культур, хозяйственному значению, пищевой ценности и медицинской пользе не отстает от других видов овощей, является ценным пищевым продуктом и имеет свое место. Он пользуется большим спросом у населения, обладая высокими диетическими и лечебными свойствами.

Поэтому перед учеными-селекционерами института стоит цель создать высокоурожайные, селекционированные и улучшенные, высококачественные новые сорта. В настоящее время ведутся исследовательские работы с широким спектром местных сортов, завезенных из зарубежных стран и отобранных путем народной селекции. Изучены их биологические, морфологические характеристики, продуктивность, химический состав и другие качества. Среди изученных сортовых образцов были выявлены и оценены образцы, адаптированные к местным условиям.

Ключевые слова: мировая коллекция, столовая свекла, сорта, фенологические и морфологические признаки.

ARAN RAYONUNDA YETİŞDİRİLƏN BROYLER-006 TOYUQ CİNSİNİN MƏHSULDARLIĞI

H.A.Əsgərov¹, X.H.Seyidova², İ.M.Quliyeva³

¹ “Şəfa” Broyler ASC, Bakı, Azərbaycan

^{2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² seidovakh@gmail.com, http://orcid.org/0009-0006-8451-064X

XÜLASƏ

Təqdim olunan məqalədə Azərbaycan Respublikasının Neftçala rayonunda yerləşən “Şəfa” Broyler Açıq Səhmdar Cəmiyyətində yetişdirilən “Broyler-006” toyuq cinslərinin yetişdirilmə şəraiti və uyğun olaraq məhsuldarlığı haqqında məlumat verilmişdir.

Açar sözlər: broyler toyuqları, quşçuluq, toyuq cinsləri, yem, məhsuldarlıq.

Giriş

Son illərdə ölkəmizdə heyvandarlığının ən gəlirli sahələrindən biri kimi quşçuluğa maraq artmaqdadır. Hazırda quş əti istehsalının 90%-dən çox hissəsi broyler əti istehsalının payına düşür ki, bu sahədə mütərəqqi texnologiyaların tətbiqi ölkə kənd təsərrüfatının inkişafı üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, məhsulun alınmasına qısa vaxt və minimal xərclər sərf edilməklə yüksək məhsuldarlıq almaq mümkündür.

Bildiyimiz kimi, broyler toyuqlar müxtəlif cinslərin çarpazlaşması ilə əldə edilən hibrid quşlardır. Bu quşlar tez bir zamanda boyuməsi ilə seçilir. Belə ki, 7-8 həftə ərzində quş 1,5-2,5 kq-a qədər böyüyə bilir. İl ərzində düzgün yanaşma ilə böyük məhsuddarlıq əldə etmək olur. Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, bu broyler quşlarında 70 gündən sonra yem sərfiyyatı eyni olsa da, bədən çökisinin artması fizioloji olaraq azalır. Broyler toyuq cinslərində lazımı məhsuddarlıq əldə olunması məqsədilə onlara düzgün qulluq və diqqətlə seçilmiş pəhriz lazımdır. Hal-hazırda ölkə ərazisində “Broyler Ross 308”, “Serebrist”, “Kuçinskaya Yubileynaya”, “Ataks” və s. toyuq cinsləri yetişdirilir.

Təqdim edulən məqalədə Neftçala rayonu, Kürqaraqaşlı kəndində yerləşən Şəfa broyler Açıq Səhmdar Cəmiyyətində (ASC) yetişdirilən “Broyler-006” toyuq cinslərinin məhsuddarlığı haqda məlumat verilmişdir.

Nəticə və müzakirəsi

İlk önce seçilmiş yumurtalar dizenfeksiya olunduqdan sonra inkubator şkaflarına yiğilir. Bir şkafin yumurta tutumu 55000 ədəd təşkil edir. Yumurtalar 18 gün inkubasiya şkaflarından qaldıqdan sonra çıxış şkaflarına daşınır. İqlim nəzarəti olan xüsusi təchiz olunmuş bu avadanlıqlarda üç gün ərzində cüçələrin yumurtadan çıxmama mərhələsi baş verir. Bundan sonra onlar yesiklərə yiğilir və vaksinasiya zalına daşınır. Daha sonra növbəti bəsləmə mərhələsi üçün xüsusi şərait yaradılmış (müvafiq olaraq tənzimlənmiş temperatur şəraiti olan) maşınlarda broyler fabrik sexlərinə daşınır. Qeyd edək ki, inkubator sahəsi quşçuluq bəsləmə sexlərindən ən azı 10km aralı məsafədə yerləşməlidir. Bir sexin tutumu 22-25 min cücə sayı təşkil edir. Yumurtadan

çıxdıqdan sonra quş aktiv şəkildə inkişaf etməyə davam edir və termorequlyasiya, bağırsaqların tam işləməsi və immunitet sistemi kimi fizioloji funksiyalar zamanla tam inkişaf edir. Buna görə də, quşun sağlamlığı və normal inkişafi üçün, xüsusilə, həyatın ilk həftəsində ən əlverişli şəraitin yaradılması və ona nəzarət edilməsi vacib şərtlərdəndir.

Broyler toyuqlarının saxlanması şərtləri zoogigiyenik parametrlərinə tam uyğun şəkildə bəslənilir və lazımı normativ tələblərə tam cavab verir. Qidalanma qidalanma standartlarına və tövsiyyələrinə uyğun olaraq qarışq yemlə aparılmışdır. Müxtəlif texnologiyalardan istifadə etməklə yetişdirilən broyler toyuqları bütün qida maddələri və bioloji aktiv maddələrdən balanslaşdırılmış pəhriz alırlar. Körpə quşların böyümə dövrlerinə görə tam yemlərin kimyəvi tərkibi və qida dəyəri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Broylar yetişdirmə dövrünə görə yem reseptləri, %

Xammal adı	Yetişdirici, %	Miqdar, kq	Finish24-kəsim, %	Miqdar(kq)
Buğda	21,72	217,2	23,94	239,4
Qarğıdalı	35,00	350,0	35,00	350,0
Soya şrotu	28,00	280,0	26,00	260,0
Ət sümük unu	7,00	70,0	5,00	50,0
Soya fulfeti	0,00	0	0,00	0,0
Yağ	4,70	47,0	6,40	64,0
Lizin	0,30	3,0	0,30	3,0
Xolin xolorid	0,10	1,0	0,10	1,0
Metionin	0,30	3,0	0,30	3,0
Duz	0,12	1,2	0,15	1,5
Monokalsifosfat	1,15	11,5	1,20	12,0
Balıqqulağı	1,10	11,0	1,10	11,0
Soda	0,00	0,0	0,00	0,0
Roksazim G2	0,05	0,5	0,05	0,5
Zinbaq	0,05	0,5	0,05	0,5
İntratox (antitoksin)	0,20	2,0	0,20	2,0
Salnomesin (Sakox)	0,05	0,5	0,05	0,5
Vitamin 0,5	0,05	0,5	0,05	0,5
Mineral 0,5	0,05	0,5	0,05	0,5
Antioksidant	0,01	0,1	0,01	0,1
Treonin	0,05	0,5	0,05	0,5
Cəmi		1000		1000

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi Azərbaycanın Aran zonasında - Neftçalada bəslənən broyler cüçələrin çəkisi, cüçələrin yemləndirilməsi xüsusiyyətləri, Broylar-006 cinsinin məhsuldarlıq göstəriciləri broyler quşları üçün qoyulan təlabatlara tam cavab verir.

Cədvəl 2-də isə müxtəlif yaş dövrlərində broyler toyuqlarına verilən quru yem qarışığının gündəlik miqdarı əks edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, əsas diqqət yetiriləsi məqamlardan biri kimi toyuqların suyunun həmişə təmiz, yenilənmiş və bir qədər isti olmasına diqqət yetirilməlidir. Bir aylıq toyuqların təqribi çəkisi təxminən 1600 qrama çatır. Bütün yeni yemlər və əlavələr əvvəlcə kiçik porsiyalar

ilə verilir ki, toyuqlar buna öyrəssin, əks halda həzm pozğunluğu yarana bilər ki, bu da toyuqların ölümünə səbəb olur. Toyuq saxlanılan sexlərin daim təmiz hava ilə havalandırılması üçün müasir havalandırılma sistemi ilə təchiz olunması lazımdır.

Cədvəl 2. Broyler toyuqlarına yaş dövrlərində uyğun şəkildə verilən quru yem qarışığının gündəlik miqdarı

<i>Həftə</i>	<i>Gün</i>	<i>Günlük temperatur, °C</i>	<i>Standart çəki, qr</i>	<i>Günlük yem norma</i>	<i>Toplam yem norma</i>	<i>FCR</i>	<i>Günlük su norma</i>
1	0	33.5	43				
	1	33.3	62		12	0.196	28
	2	33.0	81	16	28	0.352	32
	3	32.5	102	20	48	0.476	40
	4	32.0	125	24	72	0.577	48
	5	31.5	151	27	100	0.658	54
	6	31.0	181	31	131	0.724	62
2	7	30.5	213	35	166	0.78	70
	8	30.1	249	39	206	0.826	78
	9	29.8	288	44	249	0.865	88
	10	29.4	330	48	297	0.9	96
	11	29.1	376	52	349	0.93	104
	12	28.7	425	57	406	0.957	114
	13	28.4	477	62	468	0.982	124
3	14	28.0	533	67	535	1.005	134
	15	27.7	592	72	608	1.026	144
	16	27.4	655	77	685	1.047	154
	17	27.1	720	83	768	1.066	166
	18	26.9	789	88	856	1.086	176
	19	26.6	860	94	950	1.105	188
	20	26.3	935	100	1050	1.123	200
4	21	26.0	1012	105	1155	1.142	210
	22	25.7	1092	111	1266	1.160	222
	23	25.4	1174	117	1383	1.178	234
	24	25.1	1258	122	1505	1.196	244
	25	24.9	1345	128	1633	1.214	256
	26	24.6	1434	134	1767	1.233	268
	27	24.3	1524	139	1907	1.251	278
5	28	24.0	1616	145	2051	1.269	290
	29	23.9	1710	150	2202	1.288	300
	30	23.7	1805	156	2357	1.306	312
	31	23.6	1901	161	2518	1.325	322
	32	23.4	1999	166	2684	1.343	332
	33	23.3	2097	171	2855	1.362	342
	34	23.1	2196	176	3031	1.381	352
	35	23.0	2296	180	3211	1.399	360

Beləliklə, bəsləmə şəraitindən – günlük temperatur, yem normasından (quru yem qarışığının gündəlik miqdarı) asılı olaraq “Broyler 006” toyuqların canlı kütləsini 35 günlükdə ümumi halda 2-2,3 kq çatdırılması mümkündür. Bundan sonra toyuqlar kəsim sexlərinə göndərilir. Kəsim

prosesi Qafqaz Müsəlmanlar İdarəsinin tam halallıq standartlarına uyğun şəkildə yerinə yetirilir.

Ədəbiyyat

1. В.И. Гудыменко, А.Е.: Ноздрин Эффективность выращивания цыплят-бройлеров по разной технологии. Известия Оренбургского государственного аграрного университета, стр 128-131 (2014)
2. Гаджиев М.Г., Абдуллаев Г.Г., Мамедов Ш.М., Аллахвердиев Р.Б.: Современное состояние и пути дальнейшего развития птицеводства Азербайджана. «Актуальные проблемы современного птицеводства». Выпуск 68, с.6-16, Харьков (2012)
3. Гаджиев М.Г., Аллахвердиев Р.Б., Велиев С.И.: Раздельное содержание бройлеров по полу в условиях Азербайджана. Научные труды ветеринарного научно-исследовательского института. Том 34, с.205-209, Баку (2016).

ПРОДУКТИВНОСТЬ ЦЫПЛЯТ «БРОЙЛЕР-006», РАЗВЕДЕНИХ В АРАНСКОМ РАЙОНЕ

Аскеров Г.А.¹, Сейдова Х.Г.², Гулиева И.М.³

¹ ОАО «Бройлерный завод «Шафа», Баку, Азербайджан

^{2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² seidovakh@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-8451-064X>

АБСТРАКТ

В представленной статье представлена информация об условиях разведения и соответствующей продуктивности кур породы «Бройлер-006», выращенных в ОАО «Бройлер» «Шафа», расположенном в Нефтчалинском районе Азербайджанской Республики.

Ключевые слова: цыплята-бройлеры, домашняя птица

PRODUCTIVITY OF CHICKENS “BROILLEROV-006” BREWED IN ARAN DISTRICT

Asgerov H.A.¹, Seyidova Kh.H²., Quliyeva I.M³.

¹ "Shafa" Broiler OJSC, Baku, Azerbaijan

^{2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² seidovakh@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0006-8451-064X>

ABSTRACT

The presented article provides information on breeding conditions and corresponding productivity of chickens of the "Broiler-006" breed, raised at in Broiler Shafa OJSC, located in Neftchala region of the Azerbaijan Republic.

Keywords: broiler chickens, poultry, chicken breeds, feed, productivity.

ECO-FRIENDLY DYEING OF COTTON WITH CHANTERELLE NATURAL DYES BY MICROWAVE IRRADIATION

Ayşe USLUOĞLU¹, Murat TEKER², Hicret Didar ŞAHİN³

¹ Sakarya University, Sakarya, TURKEY

¹ ayseusluoglu@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-7523-4210

² teker@sakarya.edu.tr, http://orcid.org/0000-0001-7699-0504

³ http://orcid.org/000-0001-9556-5327

ABSTRACT

Application of natural dyes is becoming increasingly popular in textile industry. In this study, we were used wild mushroom as a natural dyes. Chantarelle, (*Cantharellus Cibarius*), mushrooms were collected from Istanbul city, washed and then dried. The dyestuff extraction from Chantelle mushroom was performed in microwave media with in ten minutes. Different mordant materials were used to see the effects of different mordants. The cotton fabrics were dyed with mordant in ten minutes in low level microwave media.

We measured color strength of dyed fabrics with Macbeth Color Eye 7000 A. We evaluated wet fastness of dyed fabrics according to ISO standards. Cotton fabric dyed with chanterelle natural dyes showed good fastness properties.

Keywords: Mushroom, *Cantharellus Cibarus*, Microwave, Mordant.

Introduction

People have always admired the colors of nature. Various paintings, patterns and drawings, especially on the cave walls in Europe, are the most important indicators of these. The first traces of painting in the world are found during the archaeological excavations in India and in the Mohenjoraro (3rd millennium BC) region [1]

Natural dye is defined as any dye, pigment, or any other substance derived from natural sources such as plants, animals and minerals [2]. Synthetic dyes are used widely for their colour variety, good colour fastness properties, standard usage and low prices. But, synthetic dyes are hazardous, non-biodegradable and carcinogenic. The increased awareness about the environment and the growing demand to the organic, sustainable, natural products brings natural dyes and dye resources to prominent. Along with these reasons, recently the use of natural dyes has increased interest [3-4].

Fungi are a kingdom of organisms that are as complex and diverse as plants and animals, but not as much attention as other living groups, with a small percentage of them discovered and named [5]. Some experts have suggested that there may be ten times more fungal species than plant species. Studies on the use of mushrooms as natural dyes are very few in the literature [6- 10].

In this study, the natural dyes are extracted from Chantarelle mushroom (*Cantharellus Cibarius*) in microwave media [11]. We dyed cotton fabrics with different mordants separately in microwave media [12-13]. The dyed fabric tested and evaluated for water fastness, washing fastness, perspiration fastness.

Materials and Methods

In experimental studies, 100% bleached cotton knitted fabric ready for dyeing was used. Chantarelle, (*Cantharellus Cibarius*), mushrooms were collected from Istanbul city. We used copper sulphate, potassium aluminum sulphate, zinc chloride, iron(II)chloride as a mordant. It used in the Kumtel brand KUM-1225 (1150 W) model with the trade name as a microwave oven. The reflectance values of all dyed fabrics were measured using a Gretag Macbeth Color Eye 7000 color spectrophotometer. For fastness tests, ECE phosphate test detergent B, Sodium perborate tetra hydrate, multifiber were used. Laborteks brand light cabinet and grey scale were used in the fastness tests evaluations.



Fig. 1. Chantarelle (*Cantharellus Cibarius*), mushrooms

Extraction and Dyeing Process of Natural Dyes in Microwave Media

Chantarelle, (*Cantharellus Cibarius*), mushrooms were collected from Istanbul city, washed and then dried 2 minutes in microwave media. 100 g. mushrooms were mixed with 1000 g of water. The dyestuff extraction from Chantarelle mushroom was performed in microwave media with in ten minutes. Different mordant materials were used to see the effects of different mordants. 1,5 g of the fabric, 50 g. the natural dyestuff and used 5% salt (copper sulphate, potassium aluminum sulphate, zinc chloride, iron(II)chloride) as a mordant. The cotton fabrics were dyed with mordant in ten minutes in low level microwave media. After, all dyed fabrics washed with fresh water in one minutes.

Fastness Properties

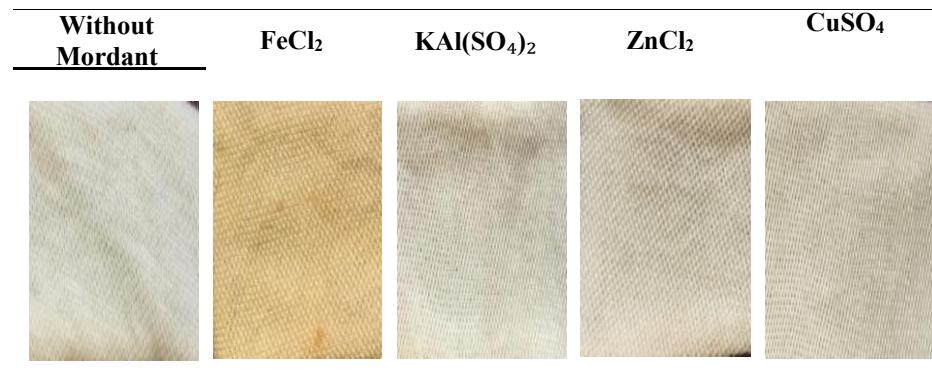
For all dyed fabrics, washing fastness was made according to ISO 105 C06 B1S method, acidic and alkaline perspiration fastness were made according to ISO 105 E04 method, water fastness was made according to ISO 105 E01. Fastness evaluations were made according to ISO 105 A02 and ISO 105 A03 method with grey scale in light cabinet.

Results

Photos of natural dyed fabrics in microwave environment are shown in Table 1. The all dyed

fabrics were dyed uniform.

Table 1. Natural dyed fabrics in microwave media



Different colors were obtained by using different mordants. The fabric dyed without mordant had the lightest color depth. The different and deepest color was reached by using FeCl₂ mordant. Yellow color was obtained by using FeCl₂ mordant.

Table 2. Fastnesses Values

Natural Dye from Chantarelle	Washing Fastness [ISO105C06 B1S]	Acidic Persp. [ISO 105 E04]	Alkaline Persp. [ISO 105 E04]	Water Fastness [ISO 105 E01]
Without Mordant	3/4	4	4	4
FeCl ₂	3/4	4	4	4
KAl(SO ₄) ₂	4	4	4	4
ZnCl ₂	4	4	4	4
CuSO ₄	3/4	3	3	3

The dyeing process was carried out using different mordants with the dyestuff, we obtained from wild mushrooms, and it was observed that their fastness was good. The fabric dyed with CuSO₄ was obtained the lowest wet fastness values [14].

The dye extraction takes 10 minutes, the dyeing process takes 10 minutes by using microwave heating system. The extraction takes 90 minutes and the dyeing process takes 90 minutes by using traditional heating method. The process was completed in a very short time with the microwave heating system [15-16].

Conclusion

As a result of our studies, it has been seen that mushrooms can be used as a good natural dyestuff source. Our country, which is very rich in biodiversity, has more than enough raw materials for the production of natural dyestuffs. The process was completed in a very short time with the microwave heating system. It has been seen that dyeing in microwave media sustainable,

energy and time save is much more advantageous.

References

1. Erdem, İşmal. Ö. (2019). Doğal Boya Uygulamalarının Değişen Yüzü ve Yenilikçi Yaklaşımlar
2. Akgül, E.(2019) .Tekstil Materyallerinin Çeşitli Doğal Boyarmaddeler Kullanılarak Renklendirilme Tasarımlarının Yapılması, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
3. Wang, J. ,Asnes, H.(2006) Dye and fibre discoveries of the twentieth century. Part 2:Growth of the chemical giants. Coloration Technology, Volume 115,Issue 7-8
4. Şenel, M.Sc. (2006), Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Sentetik Boyarmaddelerin Mutajenik Etkilerinin Umu-Testi ile Araştırılması, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
5. Barutçiyani, J.(2021). Makro Mantarlar. 1.Baskı, Ginko Bilim Yayınları. İstanbul
6. Chang, S,Buswell, J.A.Miles, P.G. (1993). Genetics and Breeding of Edible Mushrooms, İlkinci Baskı, Taylor&Francis Group, Amsterdam
7. Arda, M. (2000). Mantarların Beslenmesi, A.Ü.Veteriner Fakültesi Temel Mikrobiyoloji 1.Medisan Yayınları, Ankara
8. Yıldız, G, Boylu. M. (2018) Tıbbi ve Yenilebilen Mantarlar&Et Ürünlerinde Kullanımı, YYÜ TAR. BİL. DERG,28(1):144-153
9. Birinci, A. (2020). Mantarların Yapısı ve Sınıflandırması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi
10. Karuppan, P,Sekarenthiran, S.C, Velusamy K,Sedasivam M,Mahalingam P, Ramayanam, B.M;Devri S. (2014). Prospective Aspects of Myco-Chrome As Promising Future Textiles, Proceedings of the 8th International Conference on Mushroom Biology and Mushroom Products(ICMBMP8).s. 412-416.
11. Alsan H. G. (2019). Reaktif Boyarmaddelerle Mikrodalga Ortamında Boyanma Kinetiğinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans) Kimya, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.
12. Ergin, E. (2021). Biyo-Boyar Maddelerin Ahşap Malzemeye Tutunmasını Artırmak İçin Optimum Mordanlama Yönteminin Araştırılması, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağaçşları Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
13. Ding, Y,Freeman, H.S. (2017) Mordant dye application on cotton: optimisation and combination with natural dyes. Coloration Technology, Volume 133,Issue 5.
14. Raisanen, R. (2018). Fungal colorants in applications-focus on Cortinarius species, Coloration Technology/Volume 135,Issue 1/p.22-31.
15. Büyükkökçü Y. B., Karadag R., Guzel, E.T., (2021). Organic cotton fabric dyed with dyer's oak and barberry dye by microwave irradiation and conventional methods, Industria Textila, Vol No, 72, 30-38, DOI: 10.35530/IT.072.01.1755
16. Mollaa M, Haggag K., Mahmoued A.M., (2014) Dyeing of cotton fabrics using reactive dyes by microwave irradiation technique, Indian Journal of Fibre & Textile Research, Vol. 39, December, pp. 406-410.

CHANTERELLE GÖBƏLLƏYİNDƏN TƏBİİ YOLLA ALINMIŞ EKOLOJİ TƏMİZ BOYADAN PAMBIĞIN MİKRODALQALĞALI ŞÜALARLA BOYANMASI

Ayşe USLUOĞLU¹, Murat TEKER², Hicret Didar ŞAHİN³

¹ Sakarya Universiteti, Sakarya, TÜRKİYƏ

¹ ayseusluoglu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7523-4210>

² teker@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7699-0504>

³ <http://orcid.org/000-0001-9556-5327>

XÜLASƏ

Toxuculuq sənayesində təbii boyaların tətbiqi getdikcə populyarlaşır. Bu araşdırında təbii boyalar kimi yabanı göbələkdən istifadə etdi. Chantarelle, (Cantharellus Cibarius), göbələklər İstanbul şəhərindən toplanmış, yuyulmuş və sonra qurudulmuşdur. Chantelle göbələkindən boyanın çıxarılması mikrodalğalı mühitdə on dəqiqli ərzində həyata keçirildi. Fərqli mordanların təsirini görmək üçün müxtəlif mordan materiallarından istifadə edilmişdir. Pambıq parçalar aşağı səviyyəli mikrodalğalı mühitdə on dəqiqli ərzində mordanla boyandı.

Macbeth Color Eye 7000 A ilə boyanmış parçaların rəng gücünü ölçdük. Boyanmış parçaların nəmə davamlılığını ISO standartlarına uyğun olaraq qiymətləndirdik. Chanterelle təbii boyalarla boyanmış pambıq parça yaxşı möhkəmlik xüsusiyyətlərini göstərdi.

Açar sözlər: göbələk, Cantharellus Cibarus, mikrodalğa şüa, soba.

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ КРАСЕНИЕ ХЛОПКА НАТУРАЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ «ЛИСИЧКА» ПУТЕМ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ

Айше УСЛУОГЛУ¹, Мурат ТЕКЕР², Хикрет Дирад ШАХИН³

¹ Университет Сакарья, Сакарья, ТУРЦИЯ

¹ ayseusluoglu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7523-4210>

² teker@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7699-0504>

³ <http://orcid.org/000-0001-9556-5327>

АБСТРАКТ

Применение натуральных красителей становится все более популярным в текстильной промышленности. В этом исследовании мы использовали лесные грибы в качестве натуральных красителей. Шантарелла (Cantharellus Cibarius), грибы были собраны в городе Стамбул, промыты, а затем высушены. Экстракцию красителя из гриба Шантель проводили в микроволновой среде в течение десяти минут. Чтобы увидеть эффект отразных проправ, использовались разные проправочные материалы. Хлопчатобумажные ткани окрашивали проправой за десять минут в микроволновой среде низкой интенсивности.

Мы измерили интенсивность цвета окрашенных тканей с помощью Macbeth Color Eye 7000 A. Мы оценили стойкость окрашенных тканей к влаге в соответствии со стандартами ISO. Хлопчатобумажная ткань, окрашенная натуральными красителями лисички, показала хорошие свойства стойкости.

Ключевые слова: гриб, Cantharellus cibarus, облучение.

GİLƏMEYVƏLƏRİN TƏRKİBİNDƏ OLAN POLİFENOLLARA EMAL ZAMANI TEMPERATURUN TƏSİRİ

T.M. Naibova¹, A.Ə. Məmmədova²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ n.tamilla51@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-5543-1033

² aytenmammedova975@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-6828-2628

XÜLASƏ

Məqalədə təzə giləmeyvə (albalı, qaragılə və qara qarağat kimi) məhsullarında polifenolların, flavonoidlərin və antosianinlərin ümumi tərkibinin öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunur. Bu göstəricilərə görə tədqiqat aparılmış məhsullarda termiki emalının bu parametrlərə təsiri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: polifenol, katekin, flavanoid, antosianin, termiki emal.

Giriş

Son zamanlarda təbii antioksidantlara və onların qida sənayesində istifadəsinə maraq artmışdır. Çoxsaylı tədqiqatlar antioksidantların insan sağlığının yaxşılaşdırılmasına müxtəlif təsirlərini müəyyən etmişdir ki, bu da onların ixtisaslaşdırılmış funksional məhsullar üçün reseptlərin hazırlanmasında istifadəsinin müsbət nəticəsidir. Məlumdur ki, antioksidanlar - oksidləşmə prosesinə daxil olan və sabit ara birləşmələr əmələ gətirən maddələrdir, bunun sayəsində zəncirvari oksidləşdirici reaksiya blokları [1].

Meyvə və giləmeyvə məhsullarının təbii rəngini, dadını və ətirini qorumaq üçün mütərəqqi istehsal texnologiyası yaratmaq lazımdır. Əvvəlcə məhsulların dadının sabitliyinə təsir edən meyvələrin ən vacib komponentlərindəki kimyəvi və biokimyəvi dəyişiklikləri öyrənmək lazımdır.

Son illərdə ən çox meyvə və giləmeyvə təşkil edən antosianinlər və flavonoidlər daxil olan polifenol birləşmələrin kimyası inkişaf etmişdir. Polifenol maddələr bitki həyatında normal maddələr mübadiləsinin məhsuludur.

Ekspərimental hissə

Katekinlər, flavonollar və antosianinlər radiasiya şüalarının mənfi təsirlərini qarşısını ala və ya azalda bilər. Polifenol maddələr meyvənin dadını təşkil edir. Meyvənin əsas ləzzətinin şirin, acı, turş və büzüçü maddələrin müəyyən bir birləşməsindən qaynaqlandığı məlumdur. Eyni zamanda, şirin dadın daşıyıcıları karbohidratlar, turşu – üzvi turşular, büzüçü – polifenol maddələr, əsasən flavonollar və onların törəmələri, acı – flavononlardır.

Ən çox istifadə olunan meyvə və giləmeyvə polifenol maddələri karbonun miqdarına görə şərti olaraq üç qrupa bölünür:

1. C₆-C₃ - C₆-flavonoidlər (katexinlər, flavonollar, antosianinlər və s.);
2. C₆ - C₃ - darçın turşusu törəmələri;
3. C₆-C₁ - fenol karboksilik turşular və onların törəmələri.

Meyvə və giləmeyvələrin polifenol tərkibi yalnız bu birləşmələrin ayrı-ayrı qruplarının tərkibindən deyil, həm də onların kəmiyyət nisbətindən də asılıdır.

Termiki emal çox sayda meyvə və giləmeyvələrin konservləşdirilməsinin əsasını təşkil edir. Bu emal qida məhsullarının mikrobioloji korlanması, fermentativ proseslərinin və bir sıra ara proseslərinin qarşısını almaq üçün lazımdır [2].

Tədqiqat işinin məqsədi albalı, qaragilə və qara qarağat nümunəsində təzə giləmeyvə və emal məhsulları üçün polifenolların, flavonoidlərin, antosianinlərin ümumi tərkibini öyrənməkdir. Tədqiqatımızın obyektləri bu giləmeyvələrdən hazırlanan giləmeyvə püresi, sıxılmış qalıqları (pastalar) və konsentrat şirədir.

Giləmeyvə püresi standart texnologiyadan istifadə etməklə aşağıdakı kimi hazırlanır:

xammalın yuyulması → 15 dəqiqə buxarla ağartma → giləmeyvə püresi →
pürenin homogenləşdirməsi → 100 °C-də 2 dəqiqə sterilizasiyası.

Konsentrat suyu aşağıdakı texnologiyaya uyğun olaraq hazırlanır:

xammalın yuyulması → şirənin sıxılması → şirənin 6,6±1,3 kPa-dan aşağı təzyiqdə qatlaşdırılması.

Sıxılmış qalıqlar konsentrat meyvə suyu istehsalının ayrılması ilə əldə edilir [3].

Meyvə şirələri və içkilərdəki fenol maddələrin təyini üçün əsas texnika Folin-Çekalteu reaktivi olan spektrofotometrik üsuldur. Flavonoidlərin ümumi tərkibi giləmeyvə ekstraktlarının NaNO₃, AlCl₃ ilə qarşılıqlı təsiri zamanı kolorimetrik üsulla müəyyən edilir.

Flavonoidlərin ümumi tərkibi kalibrəlmə əyrisi boyunca 100 q xammal üçün mq-la katezin vahidi kimi hesablanır [4-5].

Antosianinlərin ümumi tərkibinin təyini, ekstraktın bufer məhluluna pH = 1.0 və pH = 4.5 əlavə edilməsinə əsaslanan pH-metrlə həyata keçirilir və udulması 515 və 700 nm-də ölçülür.

Giləmeyvələrin kimyəvi tərkibinin öyrənilməsinin nəticələri və onların emal məhsulları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Giləmeyvələrin kimyəvi tərkibi

Tədqiqat obyektləri Göstəricilər		Fenol maddələrin ümumi miqdəri, mq gallic turşular / 100 g xammala görə	Flavonoidlərin ümumi miqdəri, mg catechin / 100 g xammala görə	Antosianinlərin ümumi miqdəri, mg sianidin-3- glikozid / 100 g xammala görə
Albalı	Giləmeyvə	341	105	636,20
	Püresi	590	134	803,90
	Konsentrat şirəsi	494	286	118,70
	Sıxılmış qalıqlar	379	147	623,40
Qara qarağat	Giləmeyvə	509	133	1014,50
	Püresi	1670	206	1400,60
	Konsentrat şirəsi	562	304	1183,30
	Sıxılmış qalıqlar	269	162	636,80
Qaragilə	Giləmeyvə	283	201	1363,01
	Püresi	691	231	879,14
	Konsentrat şirəsi	317	198	66,87
	Sıxılmış qalıqlar	590	113	846,47

Tədqiqat nəticələrinə görə çox miqdarda flavonoid qara qarağatın konsentrat şirəsindədir (304 mq katexin/100 q xammala görə). Təzə albalı giləmeyvələrinin püresində antosianinlərin miqdarı - 803.90 mq Siyanidin-3-qlikozid / 100 q xammala görə və qara qarağatın püresində isə - 1400.60 mq sianidin-3-qlikozid/100 q xammala görə. Təzə qaragilə giləmeyvəsindəki antosianinlərin miqdarı (1363.01 mq siyanidin-3-qlikozid/100 q xammala görə) digər giləmeyvələrə nisbətən daha çoxdur.

Beləliklə, giləmeyvə püresini qısa müddətli termiki emaldan keçmiş bütün öyrənilən giləmeyvələrin göstəricilərinindən ən yüksək dəyərlərinə malik olaraq ayırmaq olar.

Ədəbiyyat

1. Донченко Г.В., Кричковская Л.В., Чернышов С.И., Никитченко Ю.В., Жуков В.И. Природные антиоксиданты (биотехнологические, биологические и медицинские аспекты): монография. Харьков: ОАО «Модель Вселенной», 2011. – 376 с.
2. Скорикова Ю.Г. Полифенолы плодов и ягод и формирование цвета продуктов. М.: Издательство «Пищевая промышленность», 1973. – 233 с.
3. Поморцева Т.И. Технология хранения и переработки плодовоощной продукции. – М.: Академия, 2003. – 136 с.
4. Aljadi A. M., Kamaruddin M. Y. Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. // Food Chemistry. – 2004. – Vol. 85. – № 4. – P. 513-518.
5. Wu L.C., Hsu H.W., Chen Y.C., Chiu C.C., Lin Y.I., Annie Ho J.A. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. // Food Chemistry. – 2009. – Vol. 95. – № 5. – P. 319-327.

EFFECT OF TEMPERATURE DURING PROCESSING ON POLYPHENOLS CONTAINED IN BERRIES

T.M. Naibova¹, A.A. Mammadova²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² aytenmammedova975@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6828-2628>

ABSTRACT

The article presents the results of the study of the total composition of polyphenols, flavonoids and anthocyanins in fresh berry products (such as cherries, blueberries and blackcurrants). According to these indicators, the effect of thermal treatment on these parameters was determined in the researched products.

Keywords: polyphenol, catechin, flavonoid, anthocyanin, thermal processing..

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ПОЛИФЕНОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В ЯГОДАХ

Т.М. Наибова¹, А.А. Мамедова²

^{1,2} Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

¹ n.tamilla51@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² aytenmammedova975@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6828-2628>

АБСТРАКТ

В статье представлены результаты изучения суммарного состава полифенолов, флавоноидов и антоцианов в свежих ягодных продуктах (таких как вишня, черника и черная смородина). По этим показателям определяли влияние термической обработки на эти параметры в исследуемых продуктах.

Ключевые слова: полифенол, катехин, флаваноид, антоциан, термическая обработка.



BƏZİ YERLİ VƏ İNTRODUKSİYA OLUNMUŞ KOLLEKSİYA ÜZÜM SORTLARININ AQROBİOLOJİ PARAMETRLƏRİ

V.S.Səlimov¹, A.S.Hüseynova², T.Q.Hüseynova³, E.H.Cəfərquliyev⁴, L.R.Süleymanova⁵

AR KTN-nin Üzümçülük və Şərabçılıq ET İnstitutu, Abşeron rayonu, Azərbaycan

¹ vugar_salimov@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0001-6383-158X>

² a.huseynova19@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9712-7750>

³ <http://orcid.org/0000-0002-0542-1336>

⁴ <http://orcid.org/0009-0002-3721-5796>

⁵ <http://orcid.org/0009-0006-9795-6739>

XÜLASƏ

Məqalədə Abşeron rayonu şəraitində becərilən bəzi yerli (Ağ pişraz, Gəlşən, Gəncə keçiməməsi, Gomuşıməmə, Gözəl üzüm, Qara keçiməməsi, Qara pişraz, Qara urza, Qara xatını, Xalbasar) və introduksiya olunmuş (Cəncəl qara, Çəhrayı tayfi, Danaburnu, Dekabrski, Dnestrovski rozovi, Doyna, İckimər, İtaliya muskatı, Kardinal, Kulçinski, Moldova, Pobeda, Prenentebl, Sultanı, Tuya tiş) kolleksiya süfrə üzüm sortlarının aqrobioloji parametrlərinin, morfoloji və texnoloji xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə dair aparılmış tədqiqat işinin nəticələri təqdim edilmişdir.

Tədqiqat zamanı Uilkoksonun Mann-Uitni U-meyarı, Styudentin t-meyarı, x2 meyarı, sortların beynəlxalq ampelodeskriptorlar üzrə rəqəmsal təsviri, sortun perspektivliliyinin OIV-nin “yeni model”i üzrə qiymətləndirilməsi və s. kimi klassik və müasir üsullardan və metodikalardan istifadə edilmişdir.

Tədqiqat işi nəticəsində əldə edilmiş rəqəmlərin riyazi-statistik təhlili göstərmişdir ki, İckimər, İtaliya muskatı, Pobeda, Prenentebl, Çəhrayı tayfi və Tuya tiş sortlarının məhsuldarlıq göstəriciləri Danaburnu nəzarət sortundan xeyli üstündür. Digər sortlarla nəzarət sortu arasındaki fərq əhəmiyyətli olmamışdır.

Açar sözlər: üzüm, salxım, introduksiya olunmuş sort, məhsuldarlıq, keyfiyyət, riyazi-statistik təhlil, kolleksiya bağlı.

Giriş

Hər hansı bir bölgədə üzümlüklerin sort tərkibinin zənginləşdirilməsi, konkret şəraitdə və bölgədə ehtiyac duyulan, çatışmayan təsərrüfat-seleksiya əhəmiyyətli formaların sortimentə daxil edilməsinin ən asan, sürətli və səmərəli üsulu introduksiyadır. Müxtəlif torpaq-iqlim şəraitinə malik bölgələrdə ayrı-ayrı üzüm sortlarının yetişdirilməsi, onların xarici mühit amillərinə qarşı reaksiyasının öyrənilməsi və həmin sortlardan ən yaxşlarının seçilməsi üçün imkan yaradır. İntroduksiyanın nəzəri müddəaları, hal-hazırkı dövrdə həyata keçirilmə yolları və üsulları uğurla işlənməkdədir. İntroduksiya zamanı ilk olaraq bölgənin ekoloji şəraiti nəzərə alınmalıdır. Daha sonra introduksiya olunacaq sortun bioloji xüsusiyyətləri öyrənilməli və onun ekoloji mühit amillərinə qarşı davamlığının müəyyən edilməsi və s. kimi parametrlərə diqqət yetirilməlidir. İntroduksiya olunmuş üzüm sortlarını ampeloqrafik kolleksiyalarda öyrənməklə alınan nəticələr əsasında həmin sortların məhsuldarlığı, ekoloji plastikliyi, bioekoloji xüsusiyyətləri və məhsulun keyfiyyəti haqqında ilkin məlumat əldə edilir.

Yerli üzüm sortları ilə yanaşı introduksiya olunmuş sortların konkret torpaq-iqlim şəraitində öyrənilməsi, kompleks qiymətləndirilməsi, adaptiv xüsusiyyətli, müasir tələbatlara cavab verən, ölkənin iqtisadi maraqlarına uyğun üzüm sortlarının müəyyən edilməsi və bölgələr üzrə düzgün yerləşdirilməsi məsələləri üzümçülüyün inkişaf etdirildiyi bir dövrdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiqatın materialı və metodikası. Tədqiqat işinin materialını Abşeron şəraitində əkilib-becərilən yerli və introduksiya olunmuş süfrə üzüm sortlarının tənəkləri təşkil etmişdir. Tədqiq edilən üzüm sortlarının morfoloji, aqrobioloji göstəriciləri (vegetasiya müddəti, məhsuldarlıq elementləri və s.), məhsulun mexaniki və kimyəvi tərkibi ənənəvi və müasir üsullarla (ampeloqrafik deskriptorlar və s.) öyrənilmişdir [3, 5, 9, 13, 14]. Üzüm sortlarının perspektivliyi, əsasını OIV-nin müvafiq ampelodeskriptorları təşkil edən “yeni model” üzrə qiymətləndirilmişdir [2, 3, 5, 10, 13, 14]. Alınmış nəticələrin dürüstlük səviyyəsini yoxlamaq üçün kəmiyyət əlamətləri üzrə qeyri-parametrik U-meyarından (Wilcoxon-Mann-Whitney test) və parametrik Studentin t- meyarından, keyfiyyət göstəriciləri üzrə isə x^2 (ksi-kvadrat) üsulundan istifadə edilmişdir. Əldə edilən göstəricilərin müqayisəli şəkildə riyazi-statistik təhlili aparılmışdır [6].

Yerli və introduksiya olunmuş süfrə üzüm sortlarının qiymətləndirilməsi məqsədilə tumurcuqların ümumi sayı, açılmış gözlərin faizlə miqdarı, yaşıl zoğların ümumi sayı, salxımsız zoğların sayı, barlı zoğların say və faizlə miqdarı, salxımların miqdarı, zoğların bar əmsalı, barlı zoğların bar əmsalı, salxımların kütləsi, kolun məhsuldarlığı və nəzarətə görə dürüstlük əmsalı, hektardan məhsuldarlıq və şəkərlilik göstəriciləri öyrənilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi. Məlum olduğu kimi, məhsuldarlıq və keyfiyyət göstəriciləri üzümün ən vacib bioloji-təsərrüfat xüsusiyyətlərindən biri olaraq, onun təsərrüfat-iqtisadi və seleksiya işlərində əhəmiyyətini artırır. Bunu nəzərə alaraq, Abşeron Yardımçı Təcrübə Təsərrüfatında əkilibbecərilən introduksiya olunmuş süfrə üzüm sortlarının aqrobioloji xüsusiyyətlərini, məhsuldarlıq və keyfiyyət göstəricilərini hərtərəfli tədqiq edərək öyrənmişik (cədvəl).

Tədqiqat zamanı tədqiq olunan yerli və introduksiya olunmuş süfrə üzüm sortların hər birinin məhsuldarlıq və keyfiyyət göstəriciləri hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, sortlarda tumurcuqların ümumi sayı 38 (Xalbasar, Ağ pişraz, Qara pişraz, Kardinal) - 66 ədəd (Çəhrayı tayfi) arasında tərəddüd edir. Digər sortlarda tumurcuqların ümumi sayı (Sultani) 64 ədəd, (Gomuşiməmə, İtaliya muskatı, Pobeda) 56 ədəd, (Moldova) 55 ədəd, (Danaburnu, Tuya tiş) 54 ədəd, (Dekabrski) 52 ədəd, (Qara keçiməməsi, Gəncə keçiməməsi, İçkimar, Cəncəl qara) 48 ədəd, (Qara üzüm, Gözəl üzüm, Dnestrovski rozovi, Kulçinski, Prenenteybl) 46 ədəd, (Qara xatını, Gəlşən) 42 ədəd və (Doyna) 39 ədəd təşkil etmişdir.

Sortlarda açılmış gözlərin faizlə miqdarı müəyyən edilmişdir. Bu göstərici 82,6 (Qarauzra) - 92,1% (Xalbasar, Kardinal), salxımsız zoğların miqdarı 4 (Doyna) - 26 ədəd (Çəhrayı tayfi) arasında dəyişmişdir.

Sortlarda barlı zoğların sayı 19-39 ədəd (Gəlşən və İtaliya muskatı) arasında tərəddüd etmişdir. Bu göstərici nisbətən çox: 35 ədəd (Dekabrski, Sultani), 33 ədəd (Pobeda), 32 ədəd (Gəncə keçiməməsi, İçkimar, Çəhrayı tayfi), 30 ədəd (Kulçinski, Doyna), nisbətən az: 29 ədəd (Moldova), 28 ədəd (Danaburnu, Gomuşiməmə, Cəncəl qara), 27 ədəd (Dnestrovski rozovi), 26 ədəd (Gözəl üzüm, Tuya tiş), 25 ədəd (Qara keçiməməsi), 24 ədəd (Qara urza, Xalbasar, Prenenteybl) və az: 23 ədəd (Qara pişraz), 22 ədəd (Qara xatını, Kardinal) və 21 ədəd (Ağ pişraz) olaraq qeydə alınmışdır. Barlı zoğların faizlə miqdarı isə (Gəlşən) 51,4-88,2% (Doyna) arasında olmaqla geniş diapazonda dəyişmişdir.

Tənəkda inkişaf edən salxımların miqdarı və kütləsinə görə tənəyin təsərrüfat (faktiki) məhsuldarlığı formalıdır. Bu göstəricilərin qiyməti nə qədər yüksək olarsa, tənəyin orta məhsuldarlığı da bir o qədər artar. Tədqiqat zamanı aydınlaşdırılmışdır ki, öyrənilən üzüm sortlarında salxımların miqdarı çox fərqlidir. Belə ki, bu göstərici 25 (Qara keçiməməsi) - 58 ədəd (Doyna) arasında tərəddüb etmişdir.

Tədqiq olunan süfrə üzüm sortlarının həmçinin zoğların bar əmsalı göstəricisi də öyrənilmiş və məlum olmuşdur ki, bu göstərici 0,56 (Gomuşıməmə) - 1,70 (Doyna) arasında dəyişmişdir.

Tənəklərin faktiki (real) məhsuldarlığının formalasmasına təsir edən göstəricilərdən biri də salxımların kütləsidir. Bu göstəriciyə görə də sortlar bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə seçilirlər. Belə ki, tədqiq edilən sortlarda salxımların kütləsi 184,6 (Doyna) - 674,4 q (Çəhrayı tayfi) arasında dəyişməklə, OIV 502 ampelodeskriptoru üzrə qruplaşmaya görə çox kiçik (100 qramdan az) salxımlar olmayıb. Xırdasalxımlara (150-250 q) 6 sort və formada (Gözəl üzüm, Xalbasar, Ağ pişraz, Qara pişraz, Dnestrovski rozovi, Doyna) rast gəlinmişdir. Orta salxımlar (250-450 q) 16 sortda qeydə alınmışdır (Danaburnu nəzarət, Gomuşıməmə, Qara urza, Qara keçiməməsi, Qara xatını, Gəncə keçiməməsi, Gəlşən, Moldova, Dekabrski, Kulçinski, Tuya tiş və s.). Çəhrayı tayfi sortunda salxımlar iri (650-950 q) olmuşdur.

Tədqiqat zamanı aydınlaşdırılmışdır ki, öyrənilən üzüm sortları tənəyin məhsuldarlığına görə də bir-birindən xeyli fərqlənirlər. Bu göstərici 5,7 (Gözəl üzüm) - 18,3 kq/tənək (Çəhrayı tayfi) arasında olmaqla geniş diapazonda dəyişmişdir. Belə ki, tənəyin məhsuldarlığı çox müxtəlifləməqlə Ağ pişrazda 5,9 kq, Qara pişrazda 6,3 kq, Gəlşəndə 7,4 kq, Xalbasarda 7,5 kq, Qara xatınıda 7,8 kq, Gomuşıməmədə 9,1 kq, Danaburnuda 9,2 kq, Dnestrovski rozovida 9,3 kq, Qara keçiməməsində 9,6 kq, Kardinalda 10,4 kq, Doynada 10,7 kq, Cəncəl qarada 11,4 kq, Moldovada 12,5 kq, Sultanıda 12,7 kq, Kulçinskidə 13,2 kq, Dekabrskidə 13,9 kq, Tuya tişdə 14,0 kq, Pobedada 15,1 kq, Prenentebldə 15,2 kq, İckimarda 16,7 kq, İtaliya muskatında 17 kq təşkil etmişdir. Tənəyin məhsuldarlığına (OIV 504) görə çox aşağı (40 s/ha-ya qədər), aşağı (40- 80 s/ha) və orta (90-120 s/ha) göstəriciyə malik sortlara rast gəlinməmişdir. 5 sort yüksək (Gözəl üzüm, Gəlşən, Xalbasar, Ağ pişraz, Qara pişraz - 7 bal), digər sortlar isə yüksək (9 bal - 170 s/ha- dan çox) məhsuldar olmuşdur.

Riyazi-statistik araşdırılmalara görə, tənəklərin orta məhsuldarlıq göstəricilərinin nəzarətlə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcəsi (U-meyarı üzrə) və nəzarətə görə orta artım ($\Delta \%$) Çəhrayı tayfi, İtaliya muskatı, İckimar, Prenenteybl, Pobeda, Tuya tiş sortlarında nəzərəçarpacaq dərəcədə üstün olmuşdur. Digər sortlarla nəzarət sortu arasındaki fərq etibarlı olmamışdır. Nəzarətə görə orta artımın hesablanması zamanı aydın olmuşdur ki, bu göstərici Qara urza, Qara keçiməməsi, Gəncə keçiməməsi, Ağ pişraz, Moldova, Dekabrski, Kulçinski, Kardinal, Doyna, Sultanı, Cəncəl qara, Dnestrovski rozovı sortlarında müsbət olmaqla 1,1-98,9% təşkil etmişdir.

Hektara düşən məhsuldarlıq da geniş diapazonda dəyişməklə 126,7 (Gözəl üzüm) - 539,9 s/ha (Çəhrayı tayfi) arasında tərəddüb etmişdir. İtaliya muskatı, Prenenteb, İckimar, Pobeda, Tuya tiş, Dekabrski sortlarında hektardan məhsuldarlıq daha çox olmaqla müvafiq olaraq 395,5 s/ha, 387,7 s/ha, 371,1 s/ha, 335,5 s/ha, 311,1 s/ha, 308,9 s/ha, Kulçinski, Sultanı, Gəncə keçiməməsi, Moldova, Cəncəl qara, Doyna, Qara urza, Qara keçiməməsi, Dnestrovski rozovı sortlarında isə nisbətən az olmaqla 293,3 s/ha, 282,2 s/ha, 277,8 s/ha, 253,3 s/ha, 237,8 s/ha, 231,1 s/ha, 220,0 s/ha, 213,3 s/ha, 206,6 s/ha təşkil etmişdir.

Tədqiq edilən sortlarda şəkərlilik 17,4 q/100 sm³ (İckimar, Doyna) - 24,8 q/100 sm³ (Xalbasar) arasında tərəddüb etmişdir. Şəkərliliyi ifadə edən rəqəmlərdən görünür ki, onlar süfrə üzüm sortları üçün qoyulan tələblərə uyğundur. Tədqiq edilən sortlar gildə şəkərliliyin miqdarına

(OIV 505) görə də bir-birindən fərqlənmişlər. Sortlar arasında çox aşağı və aşağı göstərici (1-3 bal – 12-15 q/100 sm³) qeydə alınmamışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 4 sort orta (5 bal – şəkərlilik göstəricisi 15-18 q/100 sm³), 10 sort yüksək (7 bal – şəkərlilik göstəricisi 18-21 q/100 sm³), 11 sort isə çox yüksək (9 bal – şəkərlilik göstəricisi 21-24 q/100 sm³-dan çox) miqdarda şəkər toplayır.

Cədvəl. Introduksiya olunmuş kolleksiya sortlarının məhsuldarlıq və keyfiyyət göstəriciləri

Sortun adı	Tumurcuqların ümumi sayı	Açılmış gözlerin miqdari, %	Yaşlı zoğların ümumi miqdari, adəd	Salxumsuz zoğların sayı, adəd	Barlı zoğların miqdari		Salxımların miqdari, adəd	Zoğların bar əmsali	Barlı zoğların bar əmsali	Salxımların kütləsi, q	Kolun məhsuldarlığı və nəzarətə görə dürüstlük (p)	$\Delta \bar{X} \%$	Hektdən məhsuldarlıq, s/ha	Şəkərlilik, q/100 sm ³	
					adəd	%									
Danaburnu (nəzarət)	54	90,7	49	21	28	57,1±2,4	32±0,21	0,65	1,14	286,4	9,2	-	-	204,4±5,2	22,6
Gomuşiməmə	56	89,3	50	22	28	56,0±1,6	28±0,36	0,56	1,0	324,4*	9,1*	-0,1	1,1	202,2±4,8	19,6
Qara urza	46	82,6	38	14	24	63,0±2,5	30±0,08	0,79	1,25	330,0*	9,9*	+0,7	7,6	220,0±5,6	23,4
Qara keçiməməsi	48	85,4	41	16	25	61,0±1,2	25±0,09	0,61	1,0	384,4**	9,6*	+0,4	4,3	213,3±6,6	21,6
Qara xatını	42	90,5	38	16	22	57,9±1,3	28±0,24	0,74	1,27	278,5*	7,8*	-1,4	15,2	173,3±2,3	23,3
Gözel üzüm	46	87,0	40	14	26	65,0±2,8	26±0,36	0,65	1,0	218,6*	5,7*	-3,5	38,0	126,7±2,1	19,4
Gəncə keçiməməsi	48	87,5	42	10	32	76,2±3,2	42±0,45	1,0	1,31	297,8*	12,5***	+3,3	35,8	277,8±2,5	22,4
Gəlşən	42	88,1	37	18	19	51,4±0,6	28±0,24	0,76	1,47	264,6*	7,4*	-1,8	19,6	164,4±1,4	22,0
Xalbasar	38	92,1	35	11	24	68,6±1,8	40±0,44	1,14	1,67	186,4	7,5*	-1,9	20,6	166,7±1,8	24,8
Ağ pişraz	38	86,8	33	12	21	63,6±2,6	27±0,42	0,82	1,29	220,0*	5,9*	+3,2	34,8	132,0±2,2	20,2
Qara pişraz	38	84,2	32	9	23	71,9±3,2	32±0,36	1,0	1,39	196,3*	6,3*	-2,9	31,5	140,0±2,4	22,3
Moldova	55	83,6	46	17	29	63,0±1,3	36±0,28	0,78	1,24	347,8*	12,5***	+3,3	35,8	277,8±3,1	19,4
Dekabrski	52	90,4	47	12	35	74,5±1,6	52±0,46	1,1	1,48	268,5*	13,9***	+4,7	51,1	308,9±2,6	18,6
Dnestrovski rozovı	46	91,3	42	15	27	64,3±1,3	41±0,52	0,97	1,52	226,4*	9,3*	+0,1	1,1	206,6±1,7	18,8
İçkimar	48	87,5	42	10	32	76,2±1,4	35±0,35	0,83	1,13	476,4***	16,7***	+7,5	81,5	371,1±1,9	17,4
Kulçinski	46	89,1	41	11	30	73,2±1,6	36±0,21	0,87	1,20	366,4**	13,2***	+4,0	43,5	293,3±2,1	17,8
Prenentebi	46	86,9	40	16	24	60,0±1,7	32±0,19	0,80	1,30	475,6***	15,2***	+6,0	65,2	387,7±2,2	18,2
Tuya tiş	54	87	47	21	26	55,3±2,8	32±0,08	0,68	1,23	438,4***	14,0***	+4,8	57,2	311,1±1,3	17,6
İtalya muskatı	56	91,0	51	12	39	76,5±3,8	46±0,11	0,90	1,17	386,3**	17,8***	+8,6	93,5	395,5±2,5	22,4
Kardinal	38	92,1	35	13	22	62,8±2,1	32±0,41	0,91	1,45	324,4*	10,4***	+1,2	13,4	231,1±1,5	18,6
Doyna	39	87,2	34	4	30	88,2±5,4	58±0,93	1,70	1,93	184,6*	10,7**	+3,5	38,0	237,8±1,7	17,4
Çohrayı tayfı	66	87,9	58	26	32	55,2±1,3	26±0,09	0,62	1,12	674,4***	18,3***	+9,1	98,9	539,9±3,6	21,4
Sultani	64	89,1	57	22	35	61,4±1,5	37±0,25	0,65	1,06	342,8*	12,7***	+3,5	38,0	282,2±1,2	18,4
Cəncəl qara	48	89,6	43	15	28	65,1±1,2	36±0,33	0,84	1,28	316,5*	11,4**	+2,2	24,0	253,3±1,4	19,2
Pobeda	56	91,1	51	18	33	64,7±1,4	38±0,14	0,74	1,15	396,6**	15,1***	+5,9	64,1	335,5±1,5	19,8

Qeyd: 1)*-p>0,05; **-p<0,05; ***-p<0,001; 2) p- nəzarətə görə fərqli dürüstlüyü (U meyarına görə); 3) $\Delta \bar{X} \%$ - nəzarətə görə orta artım, yaxud azalma %-lə

References

1. Abduləliyeva, S.Ş. Üzümçülük. / S.Ş. Abduləliyeva, M.M. Ələkbərova - Bakı: Müəllim, - 2017. - 172 s.
2. Hüseynov, M.Ə. Bəzi intodusent üzüm sortlarının perspektivliyinin “innovativ model” əsasında qiymətləndirilməsi / M.Ə.Hüseynov, H.N.Nəsibov, A.S.Hüseynova [və b.] // “Azərbaycan aqrar elmi” jurnalı, - Bakı: - 2018. № 4, - s. 106-110
3. Səlimov V.S. Azərbaycanda üzüm genofondunun seleksiya məqsədilə qiymətləndirilməsi və yeni sortların yaradılması. Aqrar elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunan dissertasiyanın avtoreferatı. Bakı, 2017, 47 s.
4. Səlimov, V.S. Üzüm genotiplərinin əlamət və xüsusiyyətlərinin ampelodeskriptorlar əsasında öyrənilməsi və təsviri // AzET Əkinçilik İnstitutunun elmi əsərləri məcmuəsi, Bakı: - 2014. XXV cild, - s. 106-116
5. Səlimov, V.S. Üzümçülükdə “İdeal sortun” ampelodeskriptor xüsusiyyətləri və sortların perspektivliyinin qiymətləndirilməsinin yeni modeli // AMEA Mərkəzi Nəbatat Bağının Elmi Əsərləri, - Bakı: - 2016. XIV cild, - s. 10-23
6. Səlimov, V.S. Üzümün ampeloqrafik skrininqi / V.Səlimov. - Bakı: “Müəllim” nəşriyyatı, - 2019. - 319 s.
7. Səlimov, V.S., Hüseynova, A.S., Hüseynov, M.Ə. Üzümün məhsuldarlığının genotipik, fenotipik və aqroekoloji parametrləri // Bakı: - Azərbaycan Aqrar Elmi, 2020. № 1, - s.19-32
8. Cabaroğlu, Turgut. Üzümün işlenmesi ve qida sanayinde degerlendirilmesi // Bağcılık vizyon 2023 eylem planı, - Tekirdağ: - 2013. - s. 44-61.
9. Клименко В.П., Павлова И.А., Зленко В.А. Биотехнология в селекции и размножении винограда: исторические аспекты и перспективы развития // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. ФГБУН «ВНИИВИВ «Магарач» РАН». - Том XLIX. - Ялта, - 2020, - с.39-42
10. Пасхалидис Х.Д., Заманидис П.К., Папаконстантину Л.Д., Сотиропулос С.С., Таскос Д.Г., Чамурлиев Г.О. Роль ампелографической коллекции Греции в генетическом улучшении аборигенных сортов и выведении новых // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. ФГБУН «ВНИИВИВ «Магарач» РАН». - Том XLIX. - Ялта, - 2020, - с.77-81
11. Полулях А.А., Волынкин В.А. Генетические ресурсы винограда для интродукции и селекции // Виноградарство и виноделие: Сб. науч. тр. ФГБУН «ВНИИВИВ «Магарач» РАН». – Том XLIX. – Ялта, - 2020, - с.83-87

AGROBIOLOGICAL PARAMETERS OF SOME NATIVE AND INTRODUCED COLLECTION GRAPE VARIETIES

V.S. Salimov¹, A.S. Huseynova², T.G. Huseynova³, E.H. Jafarguliyev⁴, L.R. Suleymanova⁵

Research Institute of Wine and Viticulture, Absheron region, Azerbaijan

¹ vugar_salimov@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0001-6383-158X>

² a.huseynova19@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9712-7750>

³ <http://orcid.org/0000-0002-0542-1336>

⁴ <http://orcid.org/0009-0002-3721-5796>

⁵ <http://orcid.org/0009-0006-9795-6739>

ABSTRACT

In the article, some local (Agh pishraz, Gelshan, Ganja kechimisemi, Gomushimema, Gozal uzim, Kara kechimisemi, Kara pishraz, Kara urza, Kara khatiny, Khalbasar) and introduced ones (Janjal black, Chahrayi tafi, Danaburnu, Dekabrski, Dnistrovski) cultivated in the conditions of Absheron region are presented. The results of the research conducted on the study of agrobiological parameters, morphological and technological characteristics of collection table grape varieties (rozovy, Doyna, Ichkimar, Italian muscat, Kardinal, Kulchinsky, Moldova, Pobeda, Prenentebl, Sultani, Tuya tish) are presented.

During the research, Wilcoxon's Mann-Whitney U-criterion, Student's t-criterion, χ^2 criterion, digital description of varieties according to international ampelodescriptors, assessment of variety's prospects according to the "new model" of OIV, etc. classical and modern methods and methodologies were used.

Mathematical-statistical analysis of the figures obtained as a result of the research showed that the yield indicators of Ichkimar, Italian muscat, Pobeda, Prenentebl, Pink type and Tuya tooth varieties are much higher than the Danaburnu control variety. The difference between the other varieties and the control variety was not significant.

Keywords: grape, cluster, introduced variety, yield, quality, mathematical-statistical analysis, collection garden.

АГРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕКОТОРЫХ НАРОДНЫХ И ИНДУКТИРОВАННЫХ КОЛЛЕКЦИОННЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА

Салимов В.С.¹, Гусейнова А.С.², Гусейнова Т.Г.³, Джадаргулиев Э.Х.⁴, Сулейманова Л.Р.⁵

Научно-Исследовательский Институт Винограда и Виноделия АР КТН, Ашхеронский район, Азербайджан

¹ vugar_salimov@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0001-6383-158X>

² a.huseynova19@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9712-7750>

³ <http://orcid.org/0000-0002-0542-1336>

⁴ <http://orcid.org/0009-0002-3721-5796>

⁵ <http://orcid.org/0009-0006-9795-6739>

АБСТРАКТ

В статье представлены некоторые местные (Аг пишраз, Гельшан, Гянджа кечимисеми, Гомушимема, Гозал узим, Кара кечимисеми, Кара пишраз, Кара урза, Кара хатины, Халбасар) и интродуценты (Джанджал черный, Чахрайи тафи, Данабурну, Декабрьский, Днестровский). Представлены результаты исследований, проведенных по изучению агробиологических показателей, морфологических и технологических характеристик коллекционных столовых сортов винограда (розовый, Дойна, Ичкимар, Мускатитальянский, Кардинал, Кульчинский, Молдова, Победа, Пренентебл, Султаны, Туя тиш).

В ходе исследований применялись U-критерий Манна-Уитни Уилкоксона, t-критерий Стьюдента, критерий χ^2 , цифровое описание сортов по международным ампелодескрипторам, оценка перспективности сорта по «новой модели» OIV и др. использовались классические и современные методы и методики.

Математико-статистический анализ показателей, полученных в результате исследований, показал, что показатели урожайности сортов Ичкимар, Мускат итальянский, Победа, Пренентебл, Розовый тип и Туя зубчатая значительно выше контрольного сорта Данабурну. Разница между остальными сортами и контрольным сортом была недостоверной.

Ключевые слова: виноград, гроздь, интродуцированный сорт, урожайность, качество, математико-статистический анализ, коллекционный сад.

QIDA MƏHSULLARINA RADİASIYANIN TƏSİRİ

Fariz Əmirli¹, Nərmin Quliyeva², Nərgiz Ömərova³, Firəngiz Rəhimova⁴, Samirə Bayramova⁵, Aynur Məmmədova⁶, Günel Əzizova⁷, Kənül İrəvanlı⁸, Vüsalə Rzayeva⁹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² AR ETN Radiasiya Problemləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² guliyevanarmin.1991@gmail.com

³ <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-7626-1472>

5 <http://orcid.org/0000-0001-8142-3483>6 <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>7 <http://orcid.org/0000-0003-1913-4554>8 <http://orcid.org/0000-0002-9696-0887>9 <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

XÜLASƏ

Bəşəriyyət qarşısında duran qlobal problemlərdən biri də artan dünya əhalisini qida məhsulları ilə təmin etmək, eyni zamanda ətraf mühitin qida tullantılarından qorumaq və ekoloji təhlükəsizliyi bərpa etməkdir. Bu gün dünya alımları qarşıda duran bu qlobal problemin həlli yollarını axtarırlar. Qarşıda duran əsas məqsəd əhalinin sağlam qida məhsulları ilə təmin olunması ilə yanaşı, eyni zamanda ətraf mühitin ekoloji balansının qorunması və düzgün istifadəsidir.

Açar sözlər: γ-şüalanma, antioksidantlar,toxum,adaptasiya, hüceyrə.

Giriş

Qida məhsullarının düzgün istifadəsi ilə yanaşı onların yetişdirilməsi, istehsalı əsas rol oynayır. Bu istehsalda qida məhsullarının sterlizasiyası başlıca yer tutur. Belə ki, düzgün sterlizasiya qaydalarına əməl olunmayan hər bir qida maddəsi potensial zəhərləyici maddəyə çevrilə bilir.

Dünya əhalisinin qidaya olan təlabatını təmin etmək üçün tez yetişən və məhsul verə bilən bitki sortlarının alınması, onların istehsalı bu problemlərin həllində ön sıralarda durur. Belə ki, tezyetişib məhsul verə bilən bitki sortları qida balansının təmin olunmasında əsas rol oynayır. Eyni zamanda məlumdur ki, qlobal miqyasda yaxınlaşan təhlükələrdən biridə quraqlıq və şoranlıq kimi amillərdir. Beləliklə alımların qarşısında duran vəzifələrdən biri də seleksiya yolu ilə quraqlıq və şoranlığı davamlı bitkilər əldə edərək və bu mühitdə yetişib məhsul verən bitki sortalarının alınmasından ibarətdir.

Məlumdur ki, qida məhsullarının əsasının təşkil edən bitkilər toxum vasitəsi ilə çoxalır. Toxumların stimullaşdırılması bu gün elmdə ən çox istifadə olunan metodlardandır. Bu gün elmə məlum olan bir necə stimullaşdırma üsulları vardır ki, bunlara kimyəvi, bioloji və fiziki üsullar aid edilir. Kimyəvi maddələrdən istifadə edərək toxumların stimullaşdırılması həmin maddələrin özündən sonra ciddi fəsadlara yol açmasına gətirib çıxarmışdır. Belə ki, torpaqda toplanan kimyəvi maddələr zamanla əkin sahəsinin yararsız hala düşməsinə səbəb olur. Bioloji üsullardan da istifadənin fiziki üsullara nisbətən baha başa gəlməsini nəzərə alaraq fiziki üsullardan istifadə

daha geniş yayılmıştır. Fiziki üsullar eyni zamanda ekoloji cəhətdən təmiz və təhlükəsizliyi ilə də digər üsullardan fərqlənir. [1]

Kiçik stimullaşdırıcı dozalarda γ - şüalanma enerjisi toxumlarda embrionu həyəcanlandırma bilir. Bununla da ferment aktivliyi artır və hüceyrədə gedən bütün bioloji və kimyəvi, həmçinin bölünmə proseslərinin (mitoz, meyoz) sürətini artırı bilir. Bitkilərdə cürcərmə, vegetativ və generativ orqanların böyüməsi artır. Yaşıl kütlənin əmələ gəlməsi ilə bitkilərin əsas prosesini olan fotosintezin işini sürətlənirdir.

Ədəbiyyat matriallarını təhlil edərkən görürük ki, sterilizasiya zamanı radiasiya texnologiyalarından istifadə geniş yayılmışdır. Bunun bir neçə səsəbini göstərə bilərik. Belə ki, γ - şüalanma zamanı stimmulaşdırıcı effektin olması, toxumların zədələnməməsi və eyni zamanda toxumlar üçün letal dozaların əvvəlcədən müəyənləşdirilməsini və s.

Toxum bitki organizmində bütün proseslərin (metabolik proseslərin) dayandığı generativ orqandır. Hər bir toxumun tərkibi rüseyim, endosperm və toxum qabığından ibarətdir. Əlverişli şəraitdə (su, işıq, istilik) rüseyimdə yerləşən genetik inkişaf kodu hesabına toxumlar cürcərməyə başlayır. Məlumdur ki, toxumun inkişafı və metabolik proseslərin gedisi üçün enerji lazımdır. Bu enerji mənbəyini tənəffüz və qlikoliz prosesi oynayır. Cürcəmə prosesinin ardınca yaşıl kütlə əmələ gəldikdən sonra fotosintez zamanı udulan kvantın hə enerjisinin hesabına yağlar, züləllər, polisaxaridlər kimi yüksəkenerjili qida maddələrin sintezi başlayır.[2]

Aparılan tədqiqat işlərinin nəticələrinə əsasən qeyd etmək olar ki, səpindən əvvəl toxumların stimullaşdırıcı dozalarda γ şüalanması genetik inkişaf programını dəyişməsədə bitkilərin inkişafını sürətləndirə, ontogenezin ilkin fazasını sürətli keçməsinə səbəb ola bilir. Eyni zamanda toxumların səpindən əvvəl γ - şüalanması digər sterşə amillərinin təsinin də qarşısını ala bilir [3].

Məlumdur ki, bitkilərin sters zamanı organizmində aktiv oksigen radikalları (AOR) əmələ gəlir. Bitkilərin normal həyat fəaliyyəti zamanı radikalların əmələ gəlməsi və antioksidant aktivlik arasında balans yaranır. Lakin bu balans pozulan zaman bitki stresə düşür. AOR –nın artıq miqdarda yaranması bitkilərin orqan və toxumlarının dağılımasına səbəb olur. Hüceyrədə lipidlərin peroksid oksidləşməsi (LPO), züləllərin denaturasiyası, nuklein turşularının dağılması, fermentlərin inhibirləşməsinə, hüceyrənin dağılmasına və sonda orqanizmin tamamilə məhviniə gətirib çıxardır.[3].

Bitkilər xarici mühitin stres amillərinə qarşı üç fazada cavab verirlər. Bunlar ilkin- "həyəcan siqnalı", adaptasiya fazası ilə davam edir və tükənmə fazası ilə bitir. Birinci fazada bitkilərdə baş verən pozulmalar zamanı müdafiə reaksiyaları formalıdır. Əgər bitkidə müdafiə reaksiyası güclü davam edərsə bu zaman ikinci faza olan adaptasiya fazası başlayır. Bu fazada bitki döşdürü şəraitə uyğunlaşma prosesini həyata keçirir. Əgər stersin təsiri çox güclü olarsa bu zaman bitkilərdə tükənmə fazası başlayır ki, bununla da hüceyrələrdə fermentinin aktivliyinin inhibirləşməsi və sitoplazmanın pH-nin azalması, züləl sintezinin ləngiməsi, züləllərin konformasiya dəyişkənliliyinə uğraması kimi proseslər orqanizmin məhviniə gətirib çıxardır [4].

Radiasiya şüalanmasından kənd təsərrüfatında radiasiya seleksiyası zamanı geniş istifadə olunur. Bu şüalanma mutasiya dəyişikliklərinə səbəb olur. Genetik dəyişiklik olan mutasiya təbii təkamül zamanı da baş verir. Lakin şüalanma zamanı mutasiyanın intensivliyi bir neçə dəfə artır. İstər orqan, istərsə də hüceyrə səviyyəsində baş verən hər hansı bir dəyişiklik bitkinin keyfiyyət göstəricilərini aşağı salır. Bütün burlara baxmayaraq radiasiya şüalanması zamanı bitkilərdə bir çox faydalı əlamətlər də əmələ gelir.

γ -şüalanmanın təsiri zamanı belə bir ümumi nəticəyə gəlmək olar ki, aşağı dozalarda şüalanma bitkilərin məhsuldarlığını artırı və inkişafını sürətləndirə bilir. Lakin böyük dozalarda

bitkilərin inkişafı tormozlanır və məhsuldarlıqda kəskin azalma baş verir.

Təcrübə: Radiasiya seleksiyası zamanı doza həddi 100 – 300 QR-dir. Bu seleksiyada arzu olunmaz əlamətlər seçilib kənarlaşdırılır, lakin arzu olunan əlamətlər bir neçə nəsil sonra ortaya çıxır.

Tədqiqat obyekti olaraq paxlalı bitkilərdən olan lobya *Lobya* (*Phaselus vulgaris L*) bitkisi üzərində təcrübələr aparmışdır (Şəkil 1).



Şəkil 1. Lobya (*Phaselus vulgaris L*) bitkisi

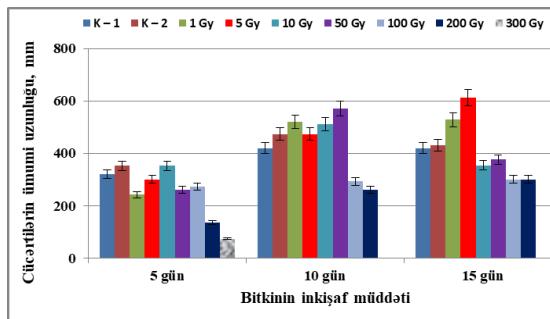
Təcrübələrimiz 5, 10 və 15 günlük bitkilər üzərində laboratoriya şəraitində aparılmışdır. Bitki toxumları səpindən əvvəl 1,5,10,50,100,200 və 300 QR şüalanma dozasına məruz qalmışdır. Daha sonra toxumlar əkindən əvvəl tam steril şəraitdə becərilmişdir.

Nəticə: Nəticədə 1-50 QR şüalanma dozasında bitkilərdə inkişaf sürətləndiyi halda, 100 QR şüalanma dozasında bu inkişafda ləngimələr başlamış, 200 QR şüalanma dozasında bu ləngimələr irimiqyaslı olmuş 300 QR şüalanma dozasında artıq heç bir nəticə əldə olunmamışdır. Şəkil 2



Şəkil 2. Şüalanmış bitkilərdən alınmış cüccətilər.

Nəticələri analizi aşağıdakı dioqramda daha aydın göstərilmişdir. Dioqramdan da göründüyü kimi şüalanmış toxumlarda 5, 10 və 15 günlük bitkilərdə inkişaf dinamikası 1-50 QR şüalanma dozasında kontrola nisbətən daha sürətli getmiş, 100-300 QR şüalanma dozasında isə zəifləməyə başlamışdır.



Şəkil 3. Şüalanmış toxumların su mühitində yetişən cüccətilərinin ümumi uzunluqlarına dair

göstəricilər.

Bununla da alınan nəticələrin analizindən biz 1-50 Qurş şüalanmanın lobya bitkisi üçün stimullaşdırıcı doza, 100 Qurş – dən başlayaraq isə inhibirləşdirici dozanın olduğunu qeyd edə bilərik.

Ədəbiyyat

1. Cəfərov, E.S. Radiobiologiya / E.S.Cəfərov, - Bakı: Elm, - 2014, - 328 s.
2. Geraskin S.A., Churyukin R.S., Kazakova E.A. Modification of γ -irradiation of seeds of barley plant development in the early stages of ontogenesis // Radiation biology. Radioecology. 2015. T. 55, No. 6, p. 607-615;
3. Козьмин, Г.В. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Г.В.Козьмин, С.А.Герасъкин, Н.И.Санжарова. – Обнинск:ВНИИРАЭ, - 2015. – 87 с
4. Noreen, Z. Salt induced regulation of some key antioxidant enzymes and physio-biochemical phenomena in five diverse cultivars of turnip (*Brassica rapa* L.) / M.Ashraf, N.A.Akram, // J. Agron. and Crop Sci., - 2010, 196, № 4, - p. 273-285.
5. Алексина, Н.Д. Балнокин, Ю.М. и др. Физиология растений / Под ред. И.П. 151 Ермакова. - М.: Издат. центр “Академия“, - 2005, - 635 с.

EFFECT OF RADIATION ON FOOD PRODUCTS

Fariz Amirlı¹, Narmin Guliyeva², Nargiz Omarova³, Firangiz Rahimova⁴, Samira Bayramova⁵, Aynur Mammadova⁶, Gunel Azizova⁷, Konul Iravanlı⁸, Vusala Rzayeva⁹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² AR ETN Institute of Radiation Problems, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² guliyevanarmin.1991@gmail.com

³ <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-7626-1472>

⁵ <http://orcid.org/0000-0001-8142-3483>

⁶ <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

⁷ <http://orcid.org/0000-0003-1913-4554>

⁸ <http://orcid.org/0000-0002-9696-0887>

⁹ <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

ABSTRACT

One of the global challenges facing humanity is to provide food for the growing world population, while protecting the environment from food waste and restoring ecological security. Today, world scientists are looking for solutions to this global problem. The main goal ahead is providing the population with healthy food products, as well as protecting the ecological balance of the environment and using it correctly.

Keywords: γ -irradiation, antioxidants, seed, adaptation, cell.

ДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИИ НА ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Фариз Амирли¹, Нармин Гулиева², Наргиз Омарова³, Фирангиз Рагимова⁴, Самира Байрамова⁵, Айнур Мамедова⁶, Гюнель Азизова⁷, Конуль Иреванлы⁸, Вусала Рзаева⁹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
² АР ЭТН Института радиационных проблем, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² gulievanarmin.1991@gmail.com

³ <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

⁴ <http://orcid.org/0000-0002-7626-1472>

⁵ <http://orcid.org/0000-0001-8142-3483>

6 <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>7 <http://orcid.org/0000-0003-1913-4554>8 <http://orcid.org/0000-0002-9696-0887>9 <http://orcid.org/0000-0003-4352-099X>

АБСТРАКТ

Одна из глобальных задач, стоящих перед человечеством, — обеспечить продовольствием растущее население мира, одновременно защищая окружающую среду от пищевых отходов и восстанавливая экологическую безопасность. Сегодня мировые ученые ищут решения этой глобальной проблемы. Основная задача на будущее – обеспечение населения продуктами здорового питания, а также защита экологического баланса окружающей среды правильное ее использование.

Ключевые слова: γ -облучение, антиоксиданты, семя, адаптация, клетка.

BİTKİLƏRİN STRES FAKTORLARINA ADAPTASIYASI

Nərmin Quliyeva

AR ETN Radiasiya Problemləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
guliyevanarmin.1991@gmail.com

XÜLASƏ

Ekoloji böhranın kəskinləşdiyi bir şəraitdən ətraf mühitin stres amillərinin bitkilərin vegetasiyasına ciddi təsir edir. Stres amillərinin təsiri şəraitində bitkilərin inkişafını dayandırmadan, yeni şəraitə uyğunlaşma mexanizimləri araşdırılmışdır. Ətraf mühitin əlverişsiz iqlim şəraitində bitkilər stesə düşür ki, bu da onların ya tamamilə məhv olmasına, ya da stes şəraitinə uyğunlaşmasına gətirib çıxardır. Bitkilərin stesə düşməsi onların normal həyat fəaliyyətinin zəifləməsi ilə nəticələnir. Belə ki, bitki hüceyrələrdə gedən biosintezdə zəifləmərlə başlayan proses toxuma və orqanlar səviyyəsinə qədər davam edir ki, bu da bitkinin nornal həyat fəaliyyətinin pozulmasına və sonda ölümlə nəticələnir.

Açar sözlər: Ətraf mühit,bitki, duz, PK, pigment.

Giriş

Dövrümüzdə baş verən ekoloji dəyişiklirlər və ətraf mühitin ekoloji böhran vəziyyətinin artması,quraqlıq,şoranlıq,radiasiya və digər abiotik amillərin təsirindən bəzi bitki növlərinin sıradan çıxmışına səbəb olmuşdur. Bu bitkilərin insan qidasının əsasını təşkil etdiyini nəzərə alsaq, gələcəkdə əhalinin qida balansının pozulmasına və ciddi qida çatışmamazlığına səbəbolacaqdır. [1]

Hər bir canlı orqanizim kimi bitkilər də həyat fəaliyyəti dövründə ətraf mühit amillərinin təsirinə məruz qalırlar. Bu təsirlərə qarşı cavab reaksiyaları bitkilərin həyatında mühüm rol oynayır. Bitkilərin ətraf mühitin stres amillərinə cavab reaksiyaları adaptasiya xarakterlidir. Məlum olmuşdur ki, bitkilər əlverişsiz şəraitdə ətraf mühitin stres amillərinə qarşı cavab reaksiyaları bir sıra biokimyəvi və fizioloji dəyişikliklərlə baş verir. Bu cavab reaksiyalarında stresin müddəti, bitkinin inkişaf fazası və s. mühüm rol oynayır.

Məlumdur ki, bitkilər həyat fəaliyyəti dövründə şoranlıq kimi amillərin təsirinə məruz qalırlar. Bu gün qlobal problem olan şoranlıq bizim ölkəmiz üçün də xarakterikdir. Belə ki, hal hazırda şoranalşan torpaq ərazilərimizin sahəsi durmadan artır. Şoranlıq kənd təsərrüfatı bitkilərinin inkişafına mənfi təsir göstərərək onların məhsuldarlığını aşağı salır [2].

Duz stresinə məruz qalan bitkilər dedikdə onların osmotik stresə məruz qalmaları başa düşülür. Yüksək osmotik təziq suyun bitkilərə daxil olmasını çətinləşdirir Toxuma və orqanlardao cümlədən hüceyrə səviyyəsində gedən proseslərdə ləngimələr başlayır. Stres uzun müddətli davam edən zaman bitkinin məhvini səbəb olur [3].

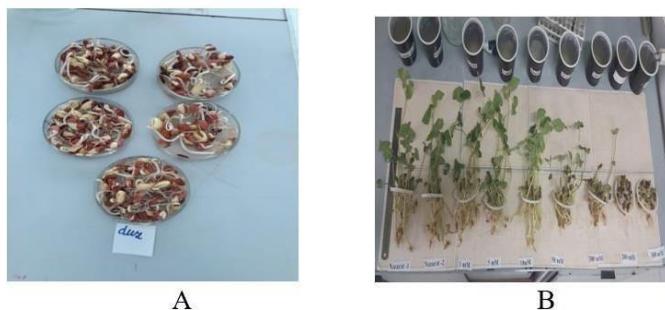
Bitkilərin duz stresinə qarşı verdikləri cavab reaksiyaları su stresinə qarşı verdikləri cavab reaksiyaları ilə bənzərlik təşkil edirlər. Duzluluq bitkilərin su udma qabiliyyətini azaldır və tez bir zamanda bütün proseslərin zəifləməsinə gətirib çıxardır.

Təcrübə

Tədqiqat obyekti olaraq dənli bitkilərdən paxlahılar fəsiləsinin ikiləpəli, birillik bitki növü olan lobya (Sevinc sortu) bitkisi götürülmüşdür. Lobya bitkisinin bütün növləri istisəvəndir. Bitkinin cürcərməsi üçün ən əlverişli temperatur isə $18-20^{\circ}\text{C}$ -dir.

Təcrübələrimizi aparmaq üçün lobya toxumlarını 15 dəqiqə 3% -li H_2O_2 məhlulunda dezinfeksiya edilmişdir. Daha sonra bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulmuş və petri çäşkalarında cürcədilmişdir. 5 günlük cürcətilər əvvəlcədən hazırlanmış 1,5,10,50,100,200 və 300 mM NaCl qatılıqlı qablara köçürülmüşdür. Tədqiqatımız 5,10 və 15 günlük bitkiler üzərində aparılmışdır.

Şəkil 1 (a)-da petri qablarında cürcədilmiş lobya toxumları, (b) –də duz mühitinə köçürülmüş lobya cürcətiləri göstərilmişdir.



Şəkil 1: (a) petri qablarında cürcədilmiş lobya toxumları (b) –də duz mühitinə köçürülmüş lobya cürcətiləri.

Təcrübələr zamanı fotosintezin əsas elementlərindən olan piqmentlər baş verən dəyişiklik, energetik mübadilənin əsas fermentlərindən olan Piruvatkinaza (PK) fermentində baş verən dəyişikliklər izlənilmişdir.

Nəticə

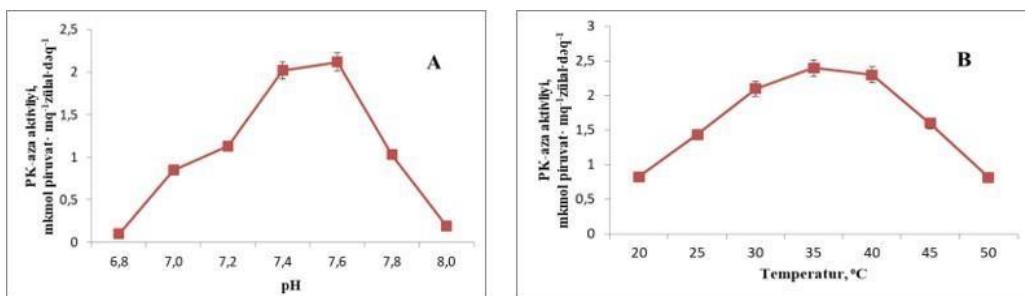
Məlumdur ki, bitkilərdə əsas enerji mənbəyi rolunu fotosintez prosesi oynayır. Fotosintez prosesinin də əsasını piqmentlər təşkil edir. Stersin təsirində bitkilərdə baş verən zəifləələr fotosintezlə tənəffüz prosesi arasında yaranan balansın pozulması ilə əlaqədardır. Duz stresinin təsirindən bitki hüceyrələrində piqmentlərin parçalanması və fotosintez prosesinin getdikcə zəifləməsi baş vermişdir. Lobya bitkisində duz stresinin təsirindən zamandan asılı olaraq dəyişmə dinamikası belədir: kontrol variantlarda (heç bir əlavə təsir olmadan, yalnız hidropanika şəraitində becərilmiş bitkilər) zaman keçdikcə piqmentlərin miqdarı 8; 15,7 və 11 mM/ml olduğu halda təcrübə variənti bitkilərində isə azalmağa doğru irəliləmişdir. Burada bitkiyə təsir edən həm duzun, həm də stresin davametmə müddətinin rolü vardır. Burada 5, 10 və 15 günlük bitkilərin müqaisəsi zamanı aydın olur ki, 100 mM duz qatılığına qədər bitkilərdə piqmentlərində artım müşahidə olunsa da, ən çox artım 50 mM duz qatılığında olmuşdur. 200 mM duz qatılığında becərilmiş bitkilərdə piqmentlərin artımı zəifləməşdir. 300 mM qatılıqda isə bitki cürcətilərinin inkışafı tamamilə dayanmış və heç bir nəticə əldə olunmamışdır. [4]

Enzimologiyadan məlumdur ki, hər bir fermenti təyin etmək üçün onun aktivlik şəraiti seçilməlidir. PK –za üçün ilk önce aktivlik şəraitinə baxılmışdır. Şəkil.2

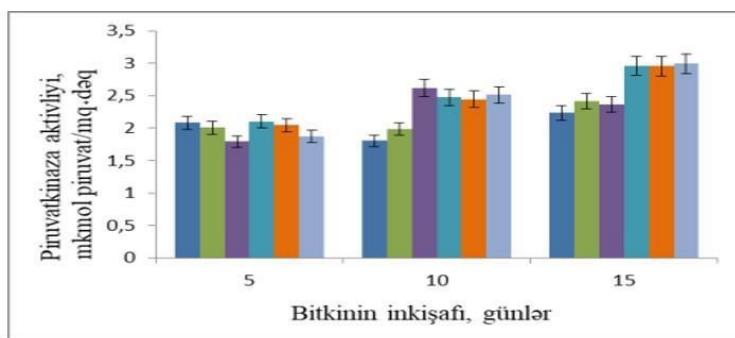
Fermentin şəraiti müəyyən olunduqdan sonra kontrol və hər bir nümunə üçün piruvatkinazanın aktivliyi nəzərdən keçirilmişdir. Alınan nəticələrin analizindən aydın olur ki, PK

fermenti duz mühitində yetişdirilən bitkilərdə ilk 5 gündə kontrol, 1,10 və 50 mM qatılıqda daha yüksək olmuş zaman keçdikcə isə azalmalar müşahidə olunmuşdur.[5]

Şəkil 3 də nəticələr dioqram şəklində verilmişdir.



Şəkil 2: Loba yarpaqlarında PK-aza aktivliyinin homogenizasiya mühitinin pH-ından (A), temperaturundan (B) asılılığı.



■ -K, ■ -1 mM, ■ -5 mM, ■ -10 mM, ■ -50 mM, ■ -100 mM

Şəkil 3. Loba bitkisinin inkişafının ilkin dövrlərində duzun PK aktivliyinin dəyişmə dinamikasına təsiri

Məlumdur ki, bitkilər stresə adaptasiyalarında mühüm rolü ATF – in sintezi oynayır. PK fermentinin bu cür dəyişiklik göstərməsi onun energetik mübadilədə əsas rol oynadığını və bitkilərin stresin təsiri şəraitində enerjiyə olan təlabatını artırmağa və yaşamağa uyğunlaşmağa çalışdığını sübut edir.

Ədəbiyyat

- Boyer, J. Plant productivity and environment potential for increasing crop plant productivity, genotypic selection // Science, - 1982, 218, - p. 443-448.
- Афанасьева, Н.Б. Введение в экологию растений / Н.Б.Афанасьева, Н.А.Березина, - М.: Изд-во МГУ, - 2011, - 800 с.
- Babayev, H.Q. C3 və C4-bitkilərin quraqlıq stresinə fizioloji-biokimyəvi adaptasiyası / H.Q. Babayev, N.M. Quliyev, İ.M. Hüseynova, C.Ə. Əliyev, - Bakı: Elm, - 2019, - 248 s.
- He, W. Chemistry of Biomimetic mixed valence oxomanganese-based materials mimicking photosynthetic water splitting. Edited by Allakhverdiev S.I., Rubin A.B., Shuvalov V.A. Contemporary problems of Photosynthesis. Moscow, - 2014, 1, - p. 381-405.
- Романова, А.К. Биохимические методы изучения автотрофии у микроорганизмов / - М.: Наука, - 1980, - 160 с

ADAPTATION OF PLANTS TO STRESS FACTORS

Narmin Guliyeva

AR ETN Institute of Radiation Problems, Baku, Azerbaijan
gulievanarmin.1991@gmail.com

ABSTRACT

Environmental stress factors have a serious effect on the vegetation of plants due to the worsening of the ecological crisis. Mechanisms of adaptation to new conditions were investigated without stopping the growth of plants under the influence of stress factors. In unfavorable climatic conditions of the environment, the plants fall into the stress, which leads to either their complete destruction or adaptation to the stress conditions. Plant stress results in weakening of their normal life activity. Thus, the process that begins with the weakening of the biosynthesis in plant cells continues to the level of tissues and organs, which results in the disruption of the plant's normal life activity and eventually death.

Keywords: Environment, plant, salt, PK, pigment.

АДАПТАЦИЯ РАСТЕНИЙ К СТРЕССОВЫМ ФАКТОРАМ

Нармин Гулиева

АР ЭТН Институт Радиационных Проблем, Баку, Азербайджан
gulievanarmin.1991@gmail.com

АБСТРАКТ

Факторы экологического стресса оказывают серьезное влияние на вегетацию растений в связи с обострением экологического кризиса. Исследованы механизмы адаптации к новым условиям без остановки роста растений под действием стрессовых факторов. В неблагоприятных климатических условиях среды растения попадают в стресс, что приводит либо к полному их уничтожению, либо к приспособлению к условиям стресса. Стресс растений приводит к ослаблению их нормальной жизнедеятельности. Таким образом, процесс, начинающийся с ослабления биосинтеза в растительных клетках, продолжается на уровне тканей и органов, что приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности растения и в конечном итоге к его гибели.

Ключевые слова: среда, растение, соль, ПК, пигмент.

QIDA MƏHSULLARI TULLANTILARININ ƏTRAF MÜHİTƏ TƏSİRİ

Naibova T.M.¹, Ömərova N.A²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

XÜLASƏ

Sürətlə inkişaf edən dünyamızda tullantıların əmələ gəlməsi insan fəaliyyətinin qəcilməz nəticəsi olmuşdur. Sənaye proseslərindən tutmuş məişət istehlakına qədər tullantıların ətraf mühitə təsiri getdikcə artan problemlərdəndir. Xüsusən qida məhsulları tullantıları aktual qlobal problemdir. Dünya miqyasında qida məhsullarının bir çox hissəsi çöp qutularına atılır və bir sıra ekoloji problemlərə səbəb olur.

Tədqiqat işində qida məhsulları tullantılarının ətraf mühitə çoxşaxəli təsiri araşdırılmış və onun nəticələrini təcili aradan qaldırılması probleminə baxılmışdır.

İstehsal və emaldan tutmuş daşınma və saxlanmaya qədər bütün qida məhsullarının tədarük zənciri əhəmiyyətli enerji xərcləri tələb edir. Bu zəncirin hər hansı bir mərhələsində qida israf edildikdə, onun istehsalına və paylanmasına sərf olunan enerji də boş yerə sərf olunur. Qida məhsulları tullantılarının azaldılması nəinki enerji qənaət edəcək, həm də qalıq yanacağa olan tələbatı azaldacaq. Beləliklə, enerji istehlakı ilə bağlı ətraf mühitə olan mənfi təsirlər azalacaq.

Qida məhsullarının istehsalı üçün geniş torpaq və su ehtiyatları tələb olunur. Ərzaq israf edildikdə, onu becərmək, suvarmaq və məhsul yiğmaq üçün istifadə olunan resurslar mahiyyət etibarilə israf edilir. Bu, təkcə ekosistemlərə əlavə gərginlik göstərmir, həm də məşələrin qırılmasına, yaşayış mühitinin məhvini və su mənbələrinin tükenməsinə səbəb olur. Qida məhsulları tullantılarını azaltmaqla biz bu həyati resurslara olan təzyiqi azalda bilərik.

Açar sözlər: qida məhsulları, enerji, tullantı, kənd təsərrüfatı, ətraf mühit.

Giriş

Qida məhsulları tullantıları bioloji parçalana bilən maddə kimi zərərsiz görünə bilər. Bununla belə, qida məhsulları çürüdükdə, lazımı idarəetmə olmadan atmosferə metan emissiyaları buraxır. Belə tullantıların nəticələrinin araşdırılması problemin daha yaxşı həllinə kömək olar. Qida israfı təkcə humanitar və ya sosial problem deyil, həm də ekoloji problemdir.

Poligonlarda çürüyən qida məhsulları tullantıları böyük miqdarda metan istehsal edir. Belə ki, CH₄, CO₂ və xloroflorokarbon kimi birləşmələr həddindən artıq miqdarda olduqda istixana qazları infraqırmızı şüaları udur, atmosferi qızdırır, qlobal istiləşməyə və iqlim dəyişikliyinə səbəb olur.

Qida məhsulları tullantılarının ekoloji mühitə olan təsirlərindən biri onun istixana qazı emissiyalarına verdiyi töhfədir. Üzvi maddələr zibilxanalarda parçalanarkən, karbon qazından daha çox güclü istixana qazı olan CH₄ (metan) buraxır. Əslində, qida məhsulları tullantıları qlobal miqyasda metan emissiyalarının əsas mənbəyidir, iqlim dəyişikliyini və onunla bağlı nəticələrini daha da gücləndirir. Poligonlarda israf edilən qida qlobal emissiyaların təxminən 8%-nə malikdir. Bundan əlavə, qida məhsullarını atdığımız zaman, ilkin olaraq bu qidanın ərsəyə gəlməsinə sərf

olunan vaxtı, resursları və enerjini də israf edirik.

Experimental hissə

Təxminən 3,4 milyon hektar torpaq, yəni dünyyanın ümumi kənd təsərrüfatı torpaqlarının üçdə biri israf olunan qidaları yetişdirmək üçün istifadə edilir.

Dünya miqyasında istifadə olunan suyun 70%-i kənd təsərrüfatına sərf olunduğu nəzərə alınsa, qida məhsullarının tullantıları şirin su və yeraltı su ehtiyatlarının da əhəmiyyətli itkisinə səbəb olur. Yalnız hər il yeyilməyən yeməklər istehsal məqsədilə istifadə edilən suyun İsveçrədəki Cenevə gölünün həcmindən üç dəfə çox olduğu (ümumi su həcmi 21m³) hesablanmışdır. Bir kilogram mal əti atmaqla, biz bu əti istehsal etməkçün istifadə olunan 25.000 litr suyu israf etmiş oluruq.

Qida məhsulları istehsalı çox vaxt bioloji müxtəlifliyə zərərli təsir göstərə bilən pestisidlərin, gübrələrin və digər kimyəvi maddələrin istifadəsini nəzərdə tutur. Büyük miqdarda qida zibilliklərə düşdükdə, həmin qida ilə əlaqəli kimyəvi maddələr torpağa və suya qarışaraq ekosistemlərə daha çox zərər verir və biomüxtəlifliyin itirilməsinə gətirib çıxarır.

Qida məhsulları tullantılarının utilizasiyası tullantıların idarə edilməsində ciddi problem yaradır. Poliqonlar tez-tez həddindən artıq yüklenir, bu da tullantıların utilizasiya sahələrinə tələbatın artmasına və ətraf mühitin daha da pisləşməsinə səbəb olur.

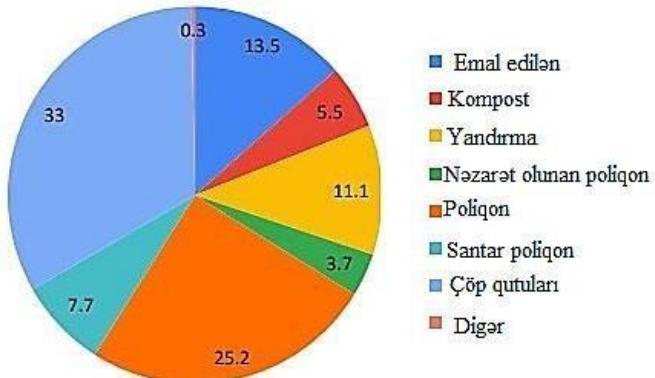
İstehsal mərhələsində ərzaq itkisi əsasən qeyri-kafi bacarıqlar, təbii fəlakətlər, lazımı infrastrukturun olmaması və uğursuz təcrübələr səbəbindən baş verir. Qida itkisi qida istehlakçıya çatmadan əvvəl baş verir. Bəzən həddindən artıq istehsal səbəbindən də qida məhsulları tullantıları baş verə bilər. Həddindən artıq istehsal restoranlar, ərzaq mağazaları və digər oxşar müəssisələrə ehtiyaclarından çox yemək sıfariş etdikdə baş verir ki, bu da israf edilən tez xarab olan qidalarnın artmasına səbəb olur.

Forbes bildirir ki, “həddindən artıq istehsal, yanacaq, su, gübrə kimi resurslardan istifadə edir və bu prosesdə, istixana qazı emissiyalarını artırır. Yemək israf edildikdə, tullanti yiğılan sahələrə daha çox ehtiyac yaranır və nəticədə CO₂ istehsalı daha da artır”.

2021-ci il UNEP-in (BMT-nin Ətraf Mühit Proqramı) Ərzaq Tullantıları İndeksi Hesabatına əsasən, qlobal ərzaq istehsalının 17%-i israf edilir, bu tullantıların 43%-i ev təsərrüfatlarından, 26%-i qida xidmətlərindən və 13%-i pərakəndə satışdan yaranır.

Dünya miqyasında ərzaq məhsulları tullantılarının çoxu açıq sahələrə atılır. Belə ki, 37%-i poliqonlara, 8 %-i sanitər poliqonlara atılır. Təxminən 33% tullantılar açıq ərazilərə atılan, 11%-i isə utilizasiya məqsədi ilə yandırılan tullantıların payına düşür. 19%-i kompostlaşma (müxtəlif növ üzvi tullantılardan alınan gübrə) və təkrar emal yolu ilə bərpa olunur.

Dünya miqyasında qida məhsulları tullantılarının idarə edilməsi (%)



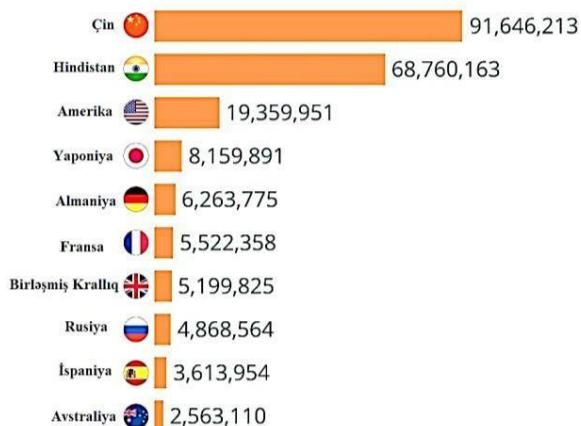
Qida məhsulları zənciri boyunca nə qədər çox israf edilərsə, onun ətraf mühitə təsiri də, bir o qədər çox olar, çünki o zaman biz onun emalı, daşınması, saxlanması və bışırılməsinə sərf olunan enerji və təbii resursları da nəzərə almaliyiq.

Qida məhsulları tullantılarının qarşısını almaq üçün prosesin hər mərhələsində - fermerlərdən və qida məhsulu emalçılarından tutmuş supermarketlərə qədər fəaliyyət göstərənlər təlimatlara uyğun öz işlərini yerinə yetirməlidirlər. İlk addım olaraq istehsalın tələblə balanslaşdırılmasına üstünlük verilməlidir. Bu, tarlada çürüyəcək artıq qida istehsal etmək məqsədilə təbiiətiytardan daha az istifadə deməkdir.

İkinci, qida məhsullarının daha yaxşı yığılması, saxlanması, emalı və paylanması proseslərini inkişaf etdirmək üçün daha çox səy göstərilməlidir. Həddindən artıq tədarük baş verərsə, qidanın yenidən paylanması və ya ehtiyacı olan insanlara yönəldilməsi üçün addımlar atılmalıdır. BMT 2050-ci ilə qədər artan əhalinin tələbatını ödəmək üçün ərzaq istehsalının yarısından çox artmalı olacağını söyləsə də, ərzaq tullantıları azalsa, faktiki artım daha az olacaq.

Bir çox əhalisi böyük ölkələrdə istehsal olunan ümumi qida məhsulları tullantıları müxtəlifdir. Belə ki, təxminən Çində 91,6 milyon ton, Hindistanda 68,8 milyon ton, ABŞ-da 19,4 milyon ton, Yaponiyada 8,1 milyon ton qida məhsulları tullantıları israf olunur. Avropa, Fransa və Almaniyada isə ildə beş ilə altı milyon ton arasında qida məhsulları tullantıları istehsal olunur.

Müxtəlif ölkələrdə istehsal olunan ümumi illik qida məhsulları tullantılarının miqdarı (2022-ci il)



Azərbaycanda (2022-ci il) 3984,1 min ton tullantı əmələ gəlmışdır. Onların çoxu (66,7%) bərk məişət tullantıları, digər hissəsi isə (33,3%) müəssisələrdə istehsallar nəticəsində yaranmış müxtəlif növdə tullantılar olmuşdur.

Son ildə isə (2023-cü il) 2658,3 min ton bərk məişət tullantılarının, 78,3%-i zərərsizləşdirilməsi üçün poliqonlara daşınmış, 21,2% enerji məqsədilə istifadə olunmuş və 0,5% ölkə daxilində satılmışdır. Qida məhsullarının tullantılarından istifadə etməklə 205,3 mln. kVt saat elektrik enerjisi istehsal olunmuşdur.

İqtisadiyyatın bir çox sahələrində öncəki dövrlərdə yaranan qalıqlar da daxil edilməklə, ötən il qida məhsullarının istehsalat tullantılarının 28,5 %-i xammal kimi müəssisələrdə istifadə olunmuşdur. 42,7 % ölkə daxilində satılmış, 3,8 % ixrac olunmuş, 13,8%-i zərərsizləşdirilməsi məqsədilə poliqonlara daşınmış, 11,2 %-i isə itki olaraq müəssisələrdə qalmışdır.

Nəticə

Qida məhsulları tullantılarının aradan qaldırılması üçün səylər əsas maraqlı tərəfləri əhatə edən vahid və birgə yanaşma tələb edir.

Qida məhsulları israfına səbəb olan amillərin mürəkkəb şəbəkəsini dərk etməklə, cəmiyyətdə resurslardan səmərəli istifadə olunduğu, ətraf mühitə təsirlərin minimuma endirildiyi və qlobal ərzaq təhlükəsizliyinin gücləndirildiyi gələcəyə doğru tədqiqatlar aparılmalı

Qida tullantılarının ətraf mühitə təsiri fəndlərdən, müəssisələrdən və hökumətlərdən dərhal diqqət və birgə səylər tələb edən məsələdir.

Qida tullantılarının iqlim dəyişikliyi, resursların tükənməsi və biomüxtəlifliyinitməsi ilə qarşılıqlı əlaqəsini dərk edərək, daha dayanıqlı və davamlı qida sistemi üzərində işlər aparılmalı.

Təchizat zəncirinin bütün proseslərində qida tullantılarının azaldılması üçün tədbirlərin həyata keçirilməsi təkcə etik vacib deyil, həmçinin planetimizin sağlığının gələcək nəsillər üçün qorunmasında mühüm addımdır.

Ədəbiyyat

1. Azərbaycan Dövlət Statistika Komitəsi (DSK); Tullantıların statistik təsnifatı 2022-ci il 28 sentyabr
2. Əcəb İbrahimova, Azərbaycanda bərk məişət tullantılarının emalı; Davamlı inkişafda ekoloji amillər; Demokratik Təşəbbüsələr İnstitutu, Bakı 2023; s.7-10
3. L.H.Salamzadə, Y.X.Yusifov, V.H.Məmmədəlizadə; Az. Respublikasının Dövlət Statistika Komitəsi
4. Eunomia Research & Consulting Ltd "The environmental cost of food waste: A report for the Waste & Resources Action Programme (WRAP)" Year: 2013
5. Davide Tonini, Paola Federica Albizzati; Thomas Fruergaard Astrup Environmental impacts of food waste: Learnings and challenges from a case study on UK; Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, Bygninstorvet 113, 2800 Lyngby, Denmark 2013, s 321
6. <https://laboratoria.by/stati/pishchevyye-otkhody-klassifikatsiya-pererabotka-i-utilizatsiya>
7. <https://greenly.earth/en-us/blog/ecology-news/global-food-waste-in-2022>
8. <https://www.scielo.br/j/bjps/a/VWg4JQyVX7rdL7XdNbPBqXP/>

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПИЩЕВЫХ ОТХОДОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Наибова Т.М.¹, Омарова Н.А²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

АБСТРАКТ

В нашем быстро развивающемся мире образование отходов стало неизбежным следствием человеческой деятельности. От промышленных процессов до внутреннего потребления – воздействие отходов на окружающую среду становится растущей проблемой. Пищевые отходы, в частности, являются актуальной глобальной проблемой. Во всем мире большая часть пищевых продуктов выбрасывается в мусорные баки, вызывая ряд экологических проблем.

В исследовательской работе было исследовано многоплановое воздействие пищевых отходов на окружающую среду и рассмотрена проблема немедленной ликвидации его последствий.

Вся цепочка поставок продуктов питания, от производства и переработки до транспортировки и хранения, требует значительных энергетических затрат. Когда пища выбрасывается на любом этапе этой цепочки, энергия, использованная для ее производства и распределения, также тратится впустую. Сокращение пищевых отходов позволит не только сэкономить энергию, но и снизить потребность в ископаемом топливе. Таким образом, будет снижено негативное воздействие на окружающую среду, связанное с потреблением энергии. Производство продуктов питания требует огромных земельных и водных ресурсов. Когда еда выбрасывается, ресурсы, использованные для ее выращивания, полива и сбора урожая, по сути, тратятся впустую. Это не только создает дополнительную нагрузку на экосистемы, но и приводит к вырубке лесов, разрушению среды обитания и истощению водных источников. Сокращая пищевые отходы, мы можем снизить нагрузку на эти жизненно важные ресурсы.

Ключевые слова: продукты питания, энергетика, отходы, сельское хозяйство, окружающая среда.

ENVIRONMENTAL IMPACT OF FOOD WASTE

Naibova T.M.¹, Omarova N.A²

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8721-1059>

ABSTRACT

In our rapidly developing world, the generation of waste has become an inevitable consequence of human activity. From industrial processes to domestic consumption, the impact of waste on the environment is a growing problem. Food waste in particular is an urgent global problem.

Worldwide, a large portion of food products are thrown into trash cans, causing a number of environmental problems.

In the research work, the multifaceted impact of food waste on the environment was investigated and the problem of immediate elimination of its consequences was considered.

The entire food supply chain, from production and processing to transportation and storage, requires significant energy costs. When food is wasted at any stage of this chain, the energy used to produce and distribute it is also wasted. Reducing food waste will not only save energy, but also reduce the need for fossil fuels. Thus, the negative effects on the environment related to energy consumption will be reduced.

Food production requires vast land and water resources. When food is wasted, the resources used to grow it, water it, and harvest it are essentially wasted. This not only puts additional stress on ecosystems, but also leads to deforestation, habitat destruction and depletion of water sources. By reducing food waste, we can reduce the pressure on these vital resources.

Keywords: food products, energy, waste, agriculture, environment.

QIDA MÜHƏNDİSLİYİNDE REOLOGİYA

T.M.Naibova¹, F.Ə.Əmirli², T.T.Şirinov³, K.Q.Abbasova⁴, Z.N.Əliyeva⁵

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0009-0000-8433-7492>

⁴ nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8327-0791>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

XÜLASƏ

XX əsrin əvvəllərindən professor Peyner və Binqamon reologiyanın əsasını qoyan alimlər kimi tarixə düşübələr. Reologiya termini yunan sözü (ρεω) olub, mənası “axma” deməkdir. Bu baxımdan reologiya müxtəlif birləşmələrin, o cümlədən qida sənayesində qida məhsullarının işxılığı və qəlizlik (konsistensiya) dərəcəsini, deformasiyasını və axmasını öyrənən elm sahəsidir. Deformasiya xarici qüvvələrin təsirindən temperaturun, rütubətin və s. göstəricilərin (formasının və xətti ölçülərinin) dəyişməsi prosesidir. Nəticədə birləşmədə olan molekullar və hissəciklər tamlıq pozulduğundan bir-birinə keçirlər. Birləşmənin materialından, formasından və xarici qüvvələrin təsiri kimi amillər deformasiyanın həcmində və xarakterinə təsir edir.

Açar sözlər: reologiya, qida, elastiki, plastiki, deformasiya.

Giriş

Hər hansı bir qida məhsulunun bioloji və kimyəvi tərkibi həmçinin quruluşundan asılı olan fiziki xüsusiyyətlərin bir çoxu onun keyfiyyətinin bəzi mühüm göstəriciləri haqqında tam təsəvvür yaradır. Beləki, qida məhsullarının xammalının əsas göstəriciləri hazır qidanın əsas göstəricilərini əvvəlcədən müəyyənləşdirir, hansı ki, bu göstəricilər reoloji xüsusiyyətlərə aid edilir.

Həm heyvan, həm də bitki mənşəli qida məhsullarının emalında fiziki-kimyəvi, mexaniki və bioloji proseslərin olduğunu nəzərə alsaq onların reologiyasının öyrənilməsi istehsal prosesinin müəyyən mərhələlərində texnoloji proseslərin səmərəli və obyektiv nəzarətin təşkilinə imkan verir. Qida sənayesində həyata keçirilən proseslərin əksəriyyəti dispers sistemlərin, suspenziyaların, kolloid məhsulların elastiki, plastiki və özlü məhsulların emalı kimi qəbul olunur. Qida məhsullarının emalı zamanı əmələ gələn fiziki hadisələri ətraflı mənimsəmək məqsədi ilə aparılan reoloji tədqiqatların araşdırılması mütləqdir. Qida məhsullarında reologiya öz tətbiqini müxtəlif qida məhsullarının emalının düzgün aparılmasına xidmət edir.

Eksperimental hissə

Reoloji tədqiqatlara əsaslanaraq qida məhsullarının emalında istifadə olunan avadanlıq və qurğuların iş rejimini və texnologiyasının optimal parametrlərini, məhsulların keyfiyyətinin yüksəldilməsi və digər mərhələlərdə istifadəsi məqsədə uyğundur.

Reoloji tədqiqatlar eyni zamanda qida məhsullarına daxil edilən əlavələrin, rejimin və mexaniki – texnoloji üsulların dəyişdirilməsində qida məhsulunun keyfiyyətinə təsir edən amilləri öyrənməyə imkan verir. Qida məhsullarının əsas göstəriciləri temperaturdan, rütubətdən,

mexaniki təsirdən, saxlanma müddətindən, daşınma və saxlanma şəraitindən asılıdır. Qida məhsulları da digər məhsullar kimi deformasiyaya uğraya bilirlər. Deformasiya – kənar qüvvələrin təsirindən mühitin temperaturu və rütubətindən asılı olaraq müəyyən vaxtdan sonra formasının və ölçülərinin dəyişməsidir.

Deformasiyanın xarakteri kənar qüvvələrin təsir gücündən, qida məhsulunun təbiətindən və formasından aslıdır. Deformasiyanın iki növü var:

- Elastiki (qayıdan), yəni kənar qüvvənin təsiri yox olandan sonra yenidən əvvəlki vəziyyətinə qayıdır;
- Plastiki (özlü) yəni kənar qüvvənin təsiri yox olandan sonra əvvəlki vəziyyətinə qayıtmır.

Reologyanın növlərindən olan nəzəri reologiya (makroreologiya) elastiklik və plastiklik nəzəriyyələri ilə əlaqəlidir. Qida məhsuluna deformasiyadan yaranan mexaniki gərginliyin təsirilə zamanın dəyişməsi arasında olan asılılıq təyin olunmalıdır. Ümumiyyətlə, qida məhsullarının kifayət qədər olması üçün onların qatılığı diqqət mərkəzində olmalıdır. Bu istiqamətdə aparılan elmi-tədqiqat işlərində reologiyadan geniş istifadə olunur.

Qida məhsullarının istehlakı onların özlülük, möhkəmlik, plastiklik, elastiklik və s. mexaniki xüsusiyyətləri ilə qiymətləndirildiyindən, əsas diqqət quruluş – mexaniki xüsusiyyətlərə yönəldilir. Bu zaman qida məhsulunun qatılığını həm dəqiqləşdirmək, həm də istənilən qatılıqda məhsul hazırlamaq üçün reoloji tədqiqatlara üstünlük verilir.

Ümumiyyətlə, qida məhsullarının əsas reoloji göstəriciləri aşağıdakılardır:

- Özlülük;
- Plastiklik;
- Elastiklik;
- Bərklik;
- Sərtlik

Qida məhsullarının kimyəvi və bioloji tərkibi, həmçinin quruluşu onun keyfiyyətinin öyrənilməsində əsas amillərdəndir. Bu göstəricilər arasında olan əlaqələr isə quruluş – mexaniki (reoloji) göstəricilərlə müəyyən olunur. Reoloji tədqiqatlar qida sənayesində emal mərhələsində yaranan fiziki hadisələri daha mükəmməl öyrənməyə imkan verir. Reoloji göstəricilərinə görə qida məhsulları maye, ərinti, şirə, pasta, bərk və s. formalarda olur. Bu növ qida məhsullarının reoloji göstəriciləri Nyuton özlülük, qeyri – Nyuton özlülük, özlü- elastiklik, plastik özlülük, sərtlik, yüksək axılcılıq, bərklik və kövrəklik xüsusiyyətləri ilə bir-birindən fərqlənirlər.

Reologiya qida məhsullarının özlülüyünü ölçmək, axını öyrənmək və materialın quruluşunu təyin etməyə imkan verir. Məsələn, xəmirin reoloji göstəricilərinə aiddir – onun texnoloji proseslərdə axılcılıq qabiliyyətinin dəyişməsinə səbəb olan faktorlar, belə ki, birinci növbədə onun keyfiyyətinə nəzarət etmək və QOST-a uyğunluğunu müəyyən etmək lazımdır. Müxtəlif ölkələrdən (Rusiyadan, İtaliyadan, Fransadan və s.) alınan unların QOST-a görə tərkibləri və keyfiyyəti fərqlənirlər. Undan hazırlanan qida məhsullarının texnoloji prosesinin gedişinin bütün mərhələlərində unun xüsusiyyətinə reoloji göstərici ilə nəzarət olunur, yəni xəmirin hazırlanmasından tam hazır olan (bişmə) mərhələsində belə məhsulun xarici görünüşünə və quruluşuna diqqət yetirilməlidir.

Xəmirin reoloji xüsusiyyətinə əsasən elastiklik və suudma qabiliyyəti təsir edir. Tədqiqat işində bugdanın, unun, xəmirin və çörəyin reoloji xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Xəmir adətən plastik axın xüsusiyyətləri nümayiş etdirir. Xəmirdəki qlüten, yəni elastik kütlə qabiliyyətli zülal maddələri kompleksindən ibarət olub, onun elastikliyinə və axılcılığına təsir göstərir. Qatqısız xəmirdə elastiklik və genişlənmə 80-85%, konsistensiyası isə 450-500

intervalında olur. Əlavə qatqılı xəmirlərdə (südlü və ya bitki yağlı) onun reoloji göstəriciləri dəyişmişdir. Elastikliyi 35% artmışdır.

Çörək hazırlamaq üçün xəmiri yoğurma zamanı əmələ gələn qlüten tərkibinə görə axıcılıq xüsusiyyətləri nümayiş etdirir. Beləliklə, bişdikdən sonra çörəyin quruluşu onun axıcılıq xüsusiyyətlərinə, xüsusilə də sıxılma qabiliyyətinə təsir göstərir. Qida məhsullarının axıcılıq xüsusiyyətlərinin öyrənilməsində inqrediyentlərin səmərəli işlənməsini və emalını təmin etmək üçün avadanlıq dizaynını və emal parametrlərini optimallaşdırmağa kömək edir. Həmçinin qida məhsullarının axıcılıq xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi onların saxlanması və qorunmasına təminat verir.

Ədəbiyyat

1. Астарита Дж., Марруччи Дж. Основы гидромеханики – неньютоновских жидкостей М.:Мир, 1978, 312 с.
2. Fətəliyev E.B. Qida məhsullarının müasir tədqiqat üsulları. B.: İqtisad Universiteti, 2014, 365s.
3. Малькин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. М.: Профессия, 2007, 500 с.
4. Горбатов А.В. Реология мясных и молочных продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1979, 383 с.
5. Максимов А.С., Черных В.С. Реология пищевых продуктов. Лабораторный практикум. М.: Профессия, 2006, 176 с.
6. Косой В.Д., Малышев А.Д., Юдина С.Б. Инженерная реология в производстве колбас. М.: Колос, 2005, 264 с.
7. Пищевая инженерия: справочник с примерами расчетов. /Под. Ред. К.Дж.Валентас. М.: Профессия. 2004, 645 с.
8. Авроров В.А., Тутов Н.Д. Основы реологии пищевых продуктов в вопросах и ответах. М.: Колос, 2022, 268 с.
9. Крусь Г.Н., Шалыгина А.М., Волокитина З.В. Методы исследования молока и молочных продуктов. М.: Колос, 2002, 366 с.
10. Пучкова Л.И., Поландова Р.Д., Матвеева И.В. Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий. М.: Технология хлеба, 2005, 559с.

RHEOLOGY IN FOOD ENGINEERING

T.M. Naibova¹, F.A. Amirli², T.T. Shirinov³, K.G. Abbasova⁴, Z.N. Aliyeva⁵

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0009-0000-8433-7492>

⁴ nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8327-0791>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

ABSTRACT

Since the beginning of the 20th century, professors Payner and Bingamon have gone down in history as scientists who laid the foundations of rheology. The term rheology is a Greek word

(ρεω), meaning "to flow". In this regard, rheology is a science that studies the degree of density and roughness (consistency), deformation and flow of various compounds, including food products in the food industry. Deformation due to the influence of external forces, temperature, humidity, etc. is the process of changing indicators (shape and linear dimensions). As a result, the molecules and particles in the compound move to each other due to the violation of integrity. Factors such as the material, shape, and external forces of the joint affect the extent and nature of the deformation.

Keywords: rheology, food, elasticity, plasticity, deformation.

РЕОЛОГИЯ В ПИЩЕВОЙ ТЕХНИКЕ

Наибова Т.М.¹, Амирли Ф.А.², Ширинов Т.Т.³, Аббасова К.Г.⁴, Алиева З.Н.⁵

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0001-5543-1033>

² <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0009-0000-8433-7492>

⁴ nergiz_ktf@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8327-0791>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

АБСТРАКТ

С начала XX века профессора Пейнер и Бингамон вошли в историю как учёные, заложившие основы реологии. Термин «реология» - греческое слово (ρεω), означающее «течь». В связи с этим реология – наука, изучающая степень плотности и шероховатости (консистенции), деформации и текучести различных соединений, в том числе пищевых продуктов пищевой промышленности. Деформация вследствие воздействия внешних сил, температуры, влажности и т.д. – это процесс изменения показателей (формы и линейных размеров). В результате молекулы и частицы в соединении перемещаются друг к другу из-за нарушения целостности. Такие факторы, как материал, форма и внешние силы соединения, влияют на степень и характер деформации.

Ключевые слова: реология, питание, эластичность, пластичность, деформация.

SUSTAINABLE LIMONENE-BASED ORGANIC DEMULSIFIER

Vinesh Thiruchelvam¹, Catherine Bemah Abrah² and Harvin Kaur³

^{1,2,3} Asia Pacific University of Technology & Innovation (APU), Taman Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia

¹ dr.vinesh@apu.edu.my

² cat103.bem@gmail.com

³ harvin.kaur@apu.edu.my

ABSTRACT

Crude oils are the most important products in the world as that would later be used to produce petroleum. For many years, the petroleum industry has always faced a challenge in oil production which is oil production being accompanied by water. The water that is being discovered in the oil production could be discovered in two forms which would either be the free water or in the form of emulsion. This research is being conducted to investigate and propose a solution on demulsifying water from oil production. Limonene is being used for the demulsifying process. The limonene is being obtained from citrus fruit peels as an eco-friendly demulsify. Additional agents are being added to the limonene to improve effectiveness. The outcome of this investigation shows the organic demulsifies have effectively separated the emulsions. This research has emphasized limonene based organic demulsifies as a solution on separating water in oil emulsion. This would allow the crude oil production to provide both operational efficiency and environmental sustainability.

Keywords: crude oil, petroleum, emulsion, demulsifies, oil production, Limonene, free water.

Introduction

Crude oil is one of the most precious commodities in the world that petroleum engineers make it a duty to design and develop methods for extraction. The quality level of oil that is produced is a selling point for the oil industry. This makes it a necessity that oil produced is in its best state as much as possible. For many years of oil production, one of the major challenges that petroleum engineers encounter is oil production accompanied with water. It is very common to have oil production accompanied with water production from the formation. The water that is produced alongside oil can exist in two forms. The water can exist as free water or be produced in the form of emulsion. Having produced water exists as free water means that the water is produced and settles out quickly or rapidly. This water produced can be dealt with more easily because it makes a distinctive separation. Water that is produced in the form of emulsion however is a more complicated problem.

One of the major challenges in the oil and gas industry is the issues (W/O Emulsion issue) arising during the production and transportation of crude oil. Emulsification can happen inside the reservoir when crude oil and water is squeezed through the narrow pores in the reservoir or because of vigorous mixing of oil and water during oil production. Emulsions occur in almost every stage of oil production. The stability of emulsions however is very field dependent and

there would be varying characteristics for different fields. Emulsions can be formed when there is contact between the oil and water either in the reservoir, by turbulence during the mixing of the immiscible fluids when being produced or when there is the presence of an emulsifying compound in the crude oil, for example, asphaltenes.

Organic demulsifier is one of the best solutions to prevent environmental pollution without diminishing its main functions of emulsion breaker. An organic demulsifier is a great approach to reducing the negative impact chemical demulsifiers have on the environment without diminishing its main function of breaking the emulsions formed. The use of local raw materials to create organic demulsifiers would have a lesser negative impact on the environment. Considering environmental constraints from chemical demulsifiers, it would be great to have a more environmentally friendly, biodegradable demulsifier. Limonene is an oil extract from citrus fruits peels which has tendencies of breaking emulsions. This research entails the investigation of limonene as an emulsion breaker and an organic demulsifier.

Problem Identification on Sustainability of Production

Emulsions cause the malfunctioning of pumps reduces oil quality and generally decreases oil production. Lower levels of quality of the oils affect the prices of the oil resulting to economic loss and more challenges in the operational sector. As mentioned earlier, chemical demulsification is the most widely used demulsification technique in the petroleum industry. The over dependence on chemical demulsifiers has brought to the attention how the chemical demulsifiers are to an extent toxic to nature. Most of the conventional chemical demulsifiers are effective in resolving water-in-oil emulsions but their application is restricted due to environmental concerns. The chemical demulsifiers are toxic and may cause serious environmental degradation during water disposal (Abu et al., 2016). They cause water pollution and human health hazards. Chemicals in chemical demulsifiers are not eco-friendly, toxic, and expensive. Regardless of effectiveness of chemical demulsifiers in destabilizing emulsions, the drawbacks it has can be improved with an organic demulsifier.

In addition to crude oil, a secondary common component of produced water is synthetic chemicals, which are often referred to as production chemicals because they are added to assist in the oil production process. They serve a range of purposes and have a correspondingly wide range of chemical compositions, although their precise formulations are often undisclosed, even to the producers that use them, as they are proprietary to the chemical manufacturers. The concentration of most production chemicals is low in treated produced water. Discharge of treated water is continuous during production and the slow accumulation of these nondegradable chemicals in the marine life after each disposal eventually becomes extremely toxic. The aim of this research project was to formulate an environmentally friendly limonene-based organic demulsifier to breakwater in oil emulsion based on the following objectives:

1. To propose an organic demulsifier to break water in oil emulsion.
2. To devise the methodology for the development of the organic demulsifier.
3. To compare the organic and synthetic demulsifier in terms of effectiveness.

Overall System Block Diagram

The procedures involved in the overall block diagram are similar to the procedures other researchers had performed to create an organic demulsifier. The materials that were used in formulating the organic demulsified. Figure 1 shows the overall block diagram of the system.

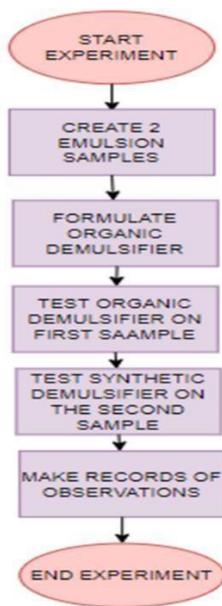


Fig 1: Overall block diagram

Creation of Synthetic Emulsion

In the block diagram, the experiment started by creating synthetic emulsion so that the demulsifiers can be tested. The demulsifier works when it breaks emulsion. It had been mentioned earlier that to prepare the emulsion the oil and water ratio was kept at a 70:30 percentage ratio. The greater percentage was oil. The oil that was used was heavy waxy crude oil. A very high viscous oil that could not flow under normal room conditions. The oil was semi-solid at room temperature and was melted into liquid in order to mix with water to create the emulsions. The heating and melting process of the waxy crude oil took a total of 4 hours in an oven kept at a temperature of 176°F. This temperature was appropriate for melting the wax without boiling it or causing it to evaporate. The waxy crude oil was kept in a glass bottle inside the oven. This glass bottle after every hour, was taken out of the oven, gently shaken, and placed back in the oven. This was to ensure that there was a heat equilibrium within the glass bottle to allow the wax melt properly throughout the bottle. The oil was ready to be used after melting properly.

All emulsions prepared in the laboratory were kept in a bottle sample for settling and observation purposes. A bottle sample can hold up to 50ml of volume. Following the 70:30 percentage ratio, melted oil of 35ml was mixed with 15ml of distilled water to create the emulsion. There are many ways of producing an emulsion and it is usually achieved by applying mechanical energy through agitation, normally by using a homogenizer. Initially, the interface between the two phases is deformed and large droplets are formed. These droplets are subsequently broken up into smaller droplets by the continuing agitation. (Pieter, 1993). To create the emulsion, the oil and water were kept in a homogenizer at a rotation of 1200 rpm.

The speed was kept high because a greater agitation would result in a more stable formation of emulsion. The whole process was kept in a hot water bath. This was to maintain the heat in the oil to prevent the oil from hardening back into wax. The emulsion creation process took a total of 15 minutes. By the last minute of the 15 minutes, the setup was taken out of the hot water bath and

the oil-water-mixture was transferred into the bottle sample and allowed to settle. Allowing sample settling enhances stabilization of emulsions. The oil-water-mixture could settle for a total of 24 hours with each hour, observing the bottle sample to see if there were any changes. In the first 3 hours of observations, the sample had settled and there was a distinct separation in layers of the fluid. The layers were oil, emulsion, and water at the bottom of the bottle. There were no differences in observation made after the 4th hour and that remained same until the 24th hour of observation. The oil in the mixture had also turned back to wax.

The total volume recorded after the oil water mixture was transferred into the bottle sample was 35ml for both bottle samples. After the samples were left to settle the volumes each layer occupied were marked and recorded as the bottle sample was calibrated. For identification purposes, first oil water mixture that was transferred into the bottle sample was named Bottle TestA and the second sample, Bottle test B. The changes in volumes with time are recorded and noted in Table 1 and Table 2.

Table 1: Bottle Test A layer recordings

LAYERS	LAYER VOLUMES (ml)				
	AFTER 1 HOUR	AFTER 2 HOURS	AFTER 3 HOURS	AFTER 4 HOURS	AFTER 24 HOURS
OIL	15	14	13	13	13
WATER-IN- OIL EMULSION	15	17	18	20.8	20.8
WATER	5	4	4	1.2	1.2

Table 2: Bottle Test B layer recordings

LAYERS	LAYER VOLUMES (ml)				
	AFTER 1 HOUR	AFTER 2 HOURS	AFTER 3 HOURS	AFTER 4 HOURS	AFTER 24 HOURS
OIL	19	21	22	22.5	22.5
WATER-IN- OIL EMULSION	11	9	8	7.5	7.5
WATER	5	5	5	5	5

Formulation of Organic Demulsifier

The demulsifier being formulated is a limonene based organic demulsifier. B1 to B5 are blending agents that are mixed with the lemon extract to enhance the efficiency of the organic demulsifier. In each sample of organic demulsifier formulated, EB is the outcome after E1 has been mixed well with B1-B5. This is to say that, for a sample of organic demulsifier to be formulated, measured portions of E1, B1, B2, B3, B4 and B5 are used and the final outcome of the mixture is EB.

To begin the formulation, E1 was extracted. Liquid juice from lemon was the best source of limonene for the purpose of the project. The extract was acquired by obtaining the juice from fresh lemons. The juice is kept fresh and kept in a beaker, B1 to B5 are all added to create the

mixture. The measurements of each material that was used are in Table 3.

Table 3: Material Measurements

Labels	Material	Amount
E1	Limonene	15ml
B1	Palm oil	8ml
B2	Calcium Hydroxide	3g
B3	Olive Castile soap	40ml
B4	Tapioca starch	20g
B5	Distilled Water	20ml

The tapioca starch that was added was to enhance the water resistance of the organic demulsifier. The demulsifier must have an ability to resist water in the emulsion so that water does not break the demulsifier even before it starts working. Water was added as a solvent and distilled water was most preferable to reduce the chances of having impurities in the demulsifier. Palm oil was added to enhance the emulsion breaking ability of the demulsifier. Olive castile soap was also added to enhance the emulsion breaking ability of the demulsifier since it acts as a surfactant. Calcium hydroxide was added to bind the blending materials together so that they do not form clamps in the mixture. The blending agents were finally added to the extract and the organic demulsifier was transferred into a bottle sample. The blending agents must be in a homogeneous blend to be added to the lemon extract. If the blending agents were unable to be in a homogeneous mixture, they would have been changed as shown that is the alternative step to follow in such a condition.

Testing Demulsifiers

The next step after organic demulsifier formulation was to test the demulsifiers on the emulsions that were created. The oil in the bottle samples had completely solidified however the water-in-oil emulsion layers were very visible. In order to test the demulsifier on the emulsions, the bottle samples had to be heated up to get the waxy oil back in a liquid state so that the demulsifier could sink through to reach the emulsions. Since the first layer in the bottle sample was waxy crude oil, there was no way the demulsifiers could penetrate through to reach the emulsion and break it. The bottle samples, in their racks, were directly placed into a preheated oven at a temperature of 176°F. The bottle samples were kept in the racks in an upright position to prevent the layers from mistakenly mixing up.

The bottle samples were kept in the oven for an hour. Every 15 minutes of that hour was used to check on the bottle samples. At the end of the hour, the bottle samples still in the racks were taken out and quickly transferred into a hot water bath. The rack was kept in the hot water bath to maintain the heat in the bottle samples to prevent the oil in the bottle samples from hardening up back into wax. The samples were ready to be tested on with the demulsifier.

Testing Organic Demulsifier

The materials in the organic demulsifier had already settled and distinct layers in the bottle sample could be seen. The bottle was shaken for 2 minutes to ensure that all the materials mixed up properly to have one consistency before it was tested on the emulsion. With the emulsion

bottle samples still in the hot water bath, the organic demulsifier was added to the emulsion bottle sample. Bottle Test A was assigned to the organic demulsifier. The demulsifier was added in small amounts of 0.2ml with the help of the dropper into Bottle Test A and as it slowly moved to the emulsion layer, keen observations were made. 0.2ml of the organic demulsifier being added to the emulsion bottle sample had already caused the emulsion to slowly disintegrate. An extra volume of 0.2ml was added and there was more disintegration of the emulsion. Still under keen observation, 0.2ml more of the demulsifier was added to the sample and the rate of disintegration had increased at this point. The emulsion was slowly breaking apart as the demulsifier travelled through it.

The oil and water in the emulsion layer were being separated. An extra volume of 0.2ml of the organic demulsifier was once again dropped into the sample and there was no significant change in the disintegration rate of the emulsion. The water-in-oil emulsion was being disintegrated, however, additional volume of the organic demulsifier was not making any difference in how fast it was being disintegrated. After 180 seconds of observation, the emulsions had been completely broken. There had been successful separation of the water-in-oil mixture. A total volume of 0.8ml was used to separate the water-in-oil emulsion that was present in Bottle Test.

Constructional Flow

The work of the organic demulsifier that has been formulated is to break emulsions that are created because water and oil cannot mix up. An emulsion has to be present for one to be able to tell if a demulsifier is effective. When the emulsion was created and the demulsifier was formulated, the demulsifier could be tested. The demulsifier would work in breaking the emulsions which would cause the separation of oil and water back into 2 different fluids. Figure 2 shows how the entire system is connected and how each step is related to each other in the entire system implementation.

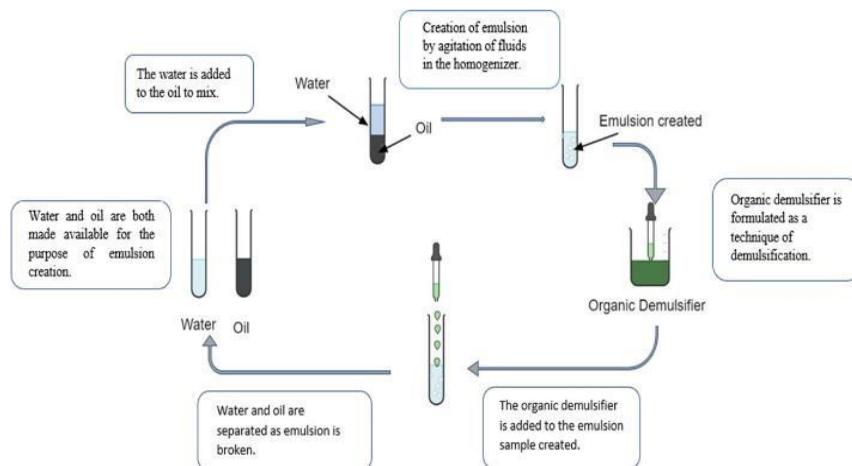


Fig 2: Connection of entire system

Working Principle

The working principle of the entire system is explained with the help of a flowchart that is shown in Figure 3.

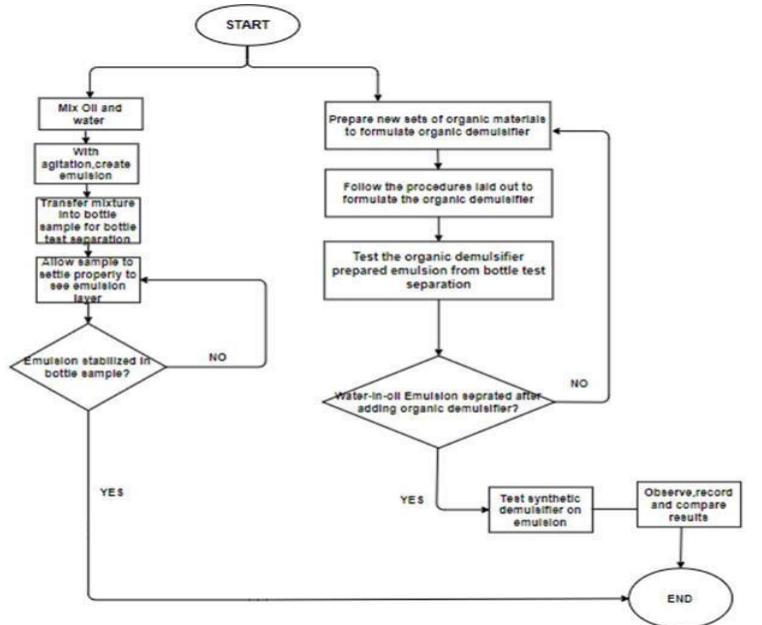


Fig 3: Working principle

Bottle Test Emulsion Separation

Figure 4 shows the bottle test separation of the oil water mixture after it had been allowed to settle. It can be seen that the total volume of the oil water mixture amounts to a total of 35ml. The darkest layer at the uppermost top is the oil. Beneath the oil layer is the muddy looking brown layer which is the emulsion that has been created. Oil and water have been trapped in this layer. This is the layer of concern as the demulsifier that has been formulated separates the oil and the water from the mixture that is trapped in that layer. Beneath the muddy looking layer of emulsion is the slightly clear layer of water at the bottom of the bottle sample.

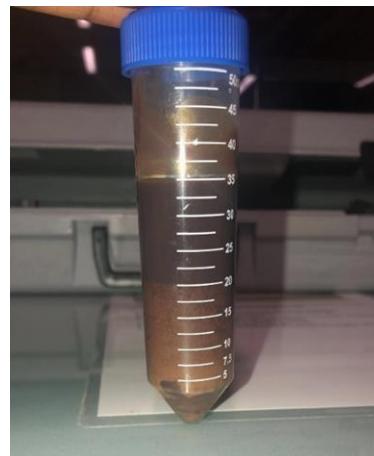


Fig 4: Bottle Test A before Demulsification

Emulsion Separation with Organic Demulsifier

Bottle Test was used to test the effectiveness of the organic demulsifier that had been formulated. The emulsion that was present had trapped an amount of water and oil. Addition of the organic demulsifier into the bottle was able to disintegrate the emulsion. Figure 5 shows that when the organic demulsifier was added to the sample, the layer of emulsion that was between the water and the oil had been fully separated. There is no longer a layer of emulsion. Only 2 layers of fluids can be seen.

At the top is the oil and at the bottom is the separated water mixed with the organic demulsifier that was added. The organic demulsifier was able to successfully separate the oil and water from the mixture and fully break the emulsion layer that was between the two fluids. The oil that was trapped in the emulsion layer has returned into the oil layer and the water that was trapped in the emulsion layer has also returned to the bottom of the bottle. It had been mentioned earlier that the bottle sample containing the emulsion was heated before the demulsifier was tested on it. Before the organic demulsifier was added to the bottle sample, the volume of oil, not regarding the ones trapped in the emulsion, was marked at a volume of 13ml but after the demulsification process, the volume of oil was marked at a volume of 25ml. The demulsification process had released a volume of 12ml of oil that was trapped in the emulsion. At the bottom of the bottle sample is a mixture of water and demulsifier. The mixture is reading at a volume of 13 ml indicating that volume of water that was in the oil water mixture before sample settling was 11ml. Table 4 simplifies the final volume recorded after demulsification with the organic demulsifier.



Fig 5: Bottle Test A after Demulsification

Table 4: Water and Oil Layer Readings

Layer	Oil(ml)	Water (ml)
Before demulsification	13	1.2
After demulsification	25	12.2

Increase in volume of both oil and water is as a result of separation of the emulsion. The

emulsion had trapped this much volume of both oil and water. This is how emulsion plays a role in reducing the total volume of oil that is acquired from the reservoir.

The results that were obtained from the demulsification process would be compared based on

- I. Rate of emulsion separation.
- II. Amount of demulsifier used.
- III. Oil recovery from emulsion.
- IV. Water removal efficiency.

Rate of Emulsion Separation

The chemical demulsifier that was used separated the emulsions faster than that of the organic demulsifier. After each drop of the chemical demulsifier into the bottle sample, an immediate disintegration of emulsion was observed. However, the organic demulsifier slowly separated the emulsion as the drops were being added. The demulsifier was seen to travel slowly between the emulsion. The organic demulsifier separated the emulsion in 180 seconds while the chemical demulsifier separated the emulsion in 68 seconds.

Amount of Demulsifier Used.

1.2ml was the volume of chemical demulsifier that was used to separate the emulsion while the volume of organic demulsifier used was 0.8ml. There was more chemical demulsifier needed to break emulsions but the organic demulsifier did the separation just fine with a lesser amount.

Oil recovery from emulsion.

The chemical demulsification did not yield in any oil recovery after the emulsion was separated. It worked as if it took the emulsion away with the oil trapped in it. The organic demulsifier however, showed a very good amount of oil recovery that was trapped in the emulsion after separation. From oil volume of 13ml, a total of 25ml of oil was obtained after organic demulsification resulting in 12ml of oil recovery which is about 52% recovery of total oil in the bottle sample. The volume of oil increased after organic demulsifier was used and no oil recovered after chemical demulsification

Table 6: Comparison between chemical and organic demulsification

RESULTS	CHEMICAL DEMULSIFICATION	ORGANIC DEMULSIFICATION
Ability to separate emulsion	Separates emulsions completely	Separates emulsions completely
Volume of demulsifier used	1.2ml was used in the demulsification process	0.8ml was used in the demulsification process
Oil recovery from emulsion	There was no oil recovery from emulsion after demulsification	There was an oil recovery of 52% from the emulsion after demulsification
Water Separation efficiency(wt.100%)	The water separation efficiency of chemical demulsifier is 67%	The water separation efficiency of organic chemical demulsifier is 90%

Testing of the proposed design.

Formulation of the organic demulsifier was completed within 8 minutes. The organic materials that were needed to formulate the organic demulsifier had been made ready, so it was a matter of measuring, mixing, and transferring into the bottle sample to be used. The demulsifier formulated came out with a yellowish colour and that is prior to the usage of palm oil. The formulation had a nice but strong smell. Limonene is heavily scented and because of that the demulsifier was an orange scented formulation. The demulsifier was not highly viscous. The flow of evaporated milk the demulsifier could be compared to that of the demulsifier. Figure 6 shows the final outcome of the organic demulsifier after it had been formulated and transferred into the bottle sample. The demulsifier was formulated and tested on the emulsions. The results recorded are explained in the previous chapter.



Fig 6: Formulated Organic Demulsifier

The data provided is plotted in Figure 7.

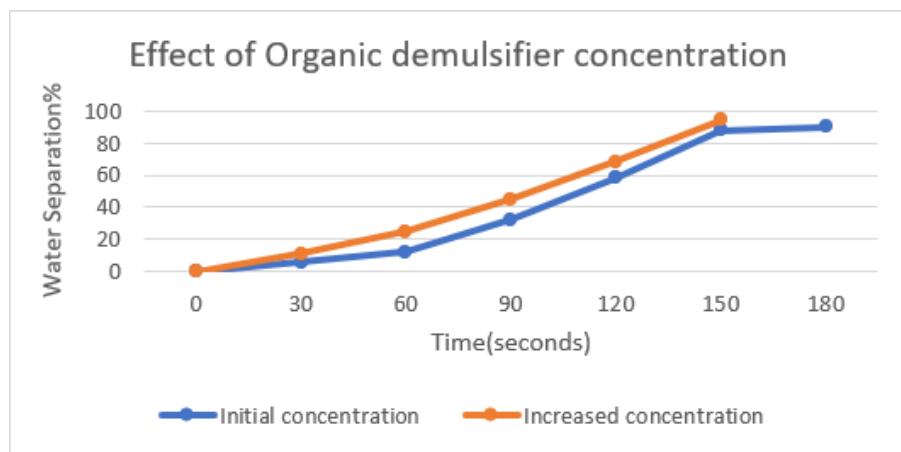


Fig 7: Effect of organic demulsifier concentration on emulsion separation

Biodegradability Testing.

Biodegradability can be referred to as the ability of a material to break down or decompose to reduce pollution. This is the ability of that material to disintegrate by bacteria or microorganisms

acting on it. The decomposition process is usually within a year. There is usually no ecological harm during a biodegradability process. The demulsifier biodegradability testing is a test that is performed to help evaluate the biodegradation potential of the organic demulsifier formulated. Emulsion separation separates water and oil. When the water is separated from the emulsion, the organic demulsifier is remained inside the water separated. In an oil treatment operation, water that is separated from emulsions are treated and returned back to water sources. For this test, organic demulsifier is added to emulsion sample to break the emulsion. When the emulsion is separated, the water at the bottom of the bottle sample contains the water that is separated and the organic demulsifier that is added. That is the portion of interest for this test. 1ml of organic demulsifier is used for this test and is expected to reduce with time as biodegradation begins. The setup is checked every 30 days to record changes. The results recorded during observation is tabulated in Table 10.

Table 10: Volume of demulsifier during biodegradation

DAY	Volume of Demulsifier(ml)
1	1
30	1
60	1
90	0.95
120	0.9

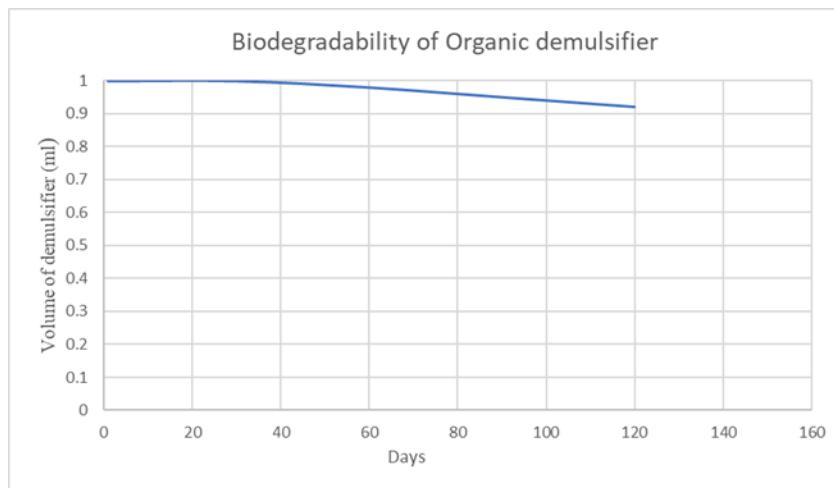


Fig 8: Biodegradability of organic demulsifier

The demulsifier started to reduce in volume as the time increased. This shows that the demulsifier is able to degrade on its own with given time. At 120 days, the demulsifier in the water had reduced.

Sustainable Development and Environmental considerations

Beginning with environmental sustainability, the materials that are used to formulate the organic demulsifier are organic and local. They are organic materials that can rot and return back to living matter. In chapter 5, in test 3, the biodegradability of the organic demulsifier was tested. It was observed that with time, the organic demulsifier started biodegrading and reducing. This

characteristic of the organic demulsifier makes the organic demulsifier achieve environmental sustainability. The organic demulsifier has the ability to get rid of itself with time. This means that with a given time, organic demulsifier would not contribute to waste in the environment. The continuous break down of demulsifier would prevent it from piling up in the environment.

The formulated organic demulsifier contributes to waste minimization in the environment. This contributes to environmental sustainability. The organic demulsifier does not cause pollution air pollution either. In Test 4, it was seen that concentration of organic demulsifier changed the pH of water from 5 to 13. The organic demulsifier does not make water acidic which is a good characteristic. Even though it changes the pH of water, it makes the water more basic. Alkaline water is not as dangerous as acidic water to marine life as some marine lives can adapt in alkaline water but die in acidic water. Also, with treatment, the pH of the water can be reversed to a more suitable pH before deposited into water sources.

The organic demulsifier does not make the waters acidic. Acidic water harm marine lives very greatly. It thickens mucus on gills of fishes which prevents the fishes from obtaining oxygen hence causing them to die. Acidic water also retards the growth of other marine lives like octopus and shrimps. The organic demulsifier formulates does not contribute to acidification of water which kills marine live, pollute the water, and prevent the growth of other sea weeds. The use of an organic demulsifiers instead of a synthetic demulsifier reduces the negative impacts these chemicals have on the environment..

References

1. ABED, S., ABDURAHMAN, N., YUNUS, R., ABDULBARI, H. and AKBARI, S. (2019) Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry - A review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 702. p.012060.
2. ABU, B. AND SULAIMON, A. (2017). Performance Assessment of Plant Extracts as Green Demulsifiers. Journal of Japan Petroleum Institute. 60(40). p. 186-193.
3. CHENG, F. (2020) Preparation of emulsifiers from pea and corn starches using octenylsuccinic anhydride modification.
4. HAJIVAND, P. AND VAZIRI, A. (2015). Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 32 (1). p.107-118.
5. SAARI, H., WAHLGREN, M., RAYNER, M., SJOO, M. and MATOS, M. (2019) A comparison of emulsion stability for different OSA-modified waxy maize emulsifiers: Granules, dissolved starch, and non-solvent precipitates. PLOS ONE. 14(2). p.e0210690.
6. TOMI, E., NOVIA, R. AND IRNA, E. (2019). Effects of adding local materials on demulsifier performance for oil-water emulsions. International Journal of GEOMATE. 17(62). p.102-117.

ЭКОНОМИЧНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОР НА ОСНОВЕ ЛИМОНЕНА

Винеш Тиручелвам¹, Кэтрин Бема Абра² и Харвин Каур³

^{1,2,3} Азиатско-Тихоокеанский университет технологий и инноваций (APU), Taman Teknologi Malaysia, Куала-Лумпур, Малайзия

¹ dr.vinesh@apu.edu.my

² cat103.bem@gmail.com

³ harvin.kaur@apu.edu.my

АБСТРАКТ

Сырая нефть является наиболее важным продуктом в мире, поскольку она будет использоваться для производства нефти. На протяжении многих лет нефтяная промышленность всегда сталкивалась с проблемой добычи нефти, связанной с добывчей нефти и воды. Вода, обнаруживаемая при добывче нефти, может быть обнаружена в двух формах: либо в свободной воде, либо в форме эмульсии. Это исследование проводится с целью изучить и предложить решение по деэмульгации воды при добывче нефти. Лимонен используется в процессе деэмульгирования. Лимонен получают из кожуры цитрусовых в качестве экологически чистого деэмульгатора. Для повышения эффективности к лимонену добавляются дополнительные агенты. Результаты этого исследования показывают, что органические деэмульгаторы эффективно разделяют эмульсии. В этом исследовании особое внимание уделялось органическим деэмульгаторам на основе лимонена как решению для отделения воды в масляной эмульсии. Это позволит добывче сырой нефти обеспечить как операционную эффективность, так и экологическую устойчивость.

Ключевые слова: сырая нефть, нефть, эмульсия, деэмульгаторы, нефтедобыча, лимонен, свободная вода.

LİMONEN ƏSASLI DAVAMLI ORQANİK DEMULQATOR

Vinesh Thiruchelvam¹, Catherine Bemah Abrah² və Harvin Kaur³

^{1,2,3} Asiya Sakit Okean Texnologiya və İnnovasiya Universiteti (APU), Taman Technology Malaysia, Kuala Lumpur, Malayziya

¹ dr.vinesh@apu.edu.my

² cat103.bem@gmail.com

³ harvin.kaur@apu.edu.my

XÜLASƏ

Xam neftlər dünyanın ən vacib məhsullarıdır, çünkü daha sonra neft hasil etmək üçün istifadə ediləcəkdir. Uzun illərdir ki, neft sənayesi həmişə neft hasilatında problemlə üzлəşmişdir ki, bu da neft hasilatının su ilə müşayiət olunmasıdır. Neft hasilatında aşkar edilən su sərbəst su və ya emulsiya şəklində olan iki formada aşkar edilə bilər. Bu tədqiqat neft hasilatından suyun demulsifikasiyası üzrə həll yolunun araşdırılması və təklif edilməsi üçün aparılır. Demulsifikasiya prosesində limonen istifadə olunur. Limonen sitrus meyvərinin qabıqlarından ekoloji cəhətdən təmiz demulsiya kimi alınır. Effektivliyi artırmaq üçün limonene əlavə agentlər əlavə edilir. Bu

araşdırmanın nəticəsi üzvi demulsiyaların emulsiyaları effektiv şəkildə ayırdığını göstərir. Bu tədqiqat neft emulsiyasında suyun ayrılması üçün bir həll kimi limonen əsaslı üzvi demulsifikasiyaları vurğulamışdır. Bu, xam neft hasilatına həm əməliyyat səmərəliliyini, həm də ekoloji dayanıqlığı təmin etməyə imkan verəcək.

Açar sözlər: xam neft, neft, emulsiya, demulsiya, neft hasilatı, Limonen, sərbəst su.

ZEYTUN TOXUMLARININ TƏRKİBİNİN MÜXTƏLİF HƏLLLEDİCİLƏRLƏ EKSTRAKSİYASI

F.Ə.Əmirli¹, N.A.Quliyeva², C.İ.Bəkirov³, A.F.Abuşov⁴, D.N.Cəfərova⁵

^{1,2} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² ETİ – Neft, Qaz və Kimyanın Geotexnoloji Problemləri, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ bekirov.celil2@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0003-4537-5519>

⁴ <http://orcid.org/0009-0009-1076-1923>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-2758-2421>

XÜLASƏ

Zeytun toxumlarından (müxtəlif ölçülərdə və üyüdülmə dərəcələrində) əldə edilmiş nümunələri tədqiq etdik, həmçinin qabığı soyulmuş zeytun toxumlarından toz əldə etməyin yollarını müəyyənləşdirirdik, sonra zeytunun yiğilması və toxumların təmizlənməsi üçün ən vacib və uyğun təbii amilləri və vaxtları öyrəndik. Zeytun toxumları toz halına salınmış və sümüyü bərkimiş, sonra sınaq borularına qoyulmuş və həllledicilərlə doldurulmuşdur. Ən yaxşı nəticələri 2021-ci ilin oktyabr ayında Bakının Suraxanı rayonundan toplanmış zeytun toxumu tozundan müxtəlif həllledicilərlə (etil spirti və benzol) ekstraksiya edilmiş məhlullar göstərmişdir. Alınan konsentratlar qısa müddətdə təcrid olunmuş və təhlil edilmiş, həmçinin məhlulların optik sıxlığı

(A) Lambert-Bouger-Beroscope (LBB) qanunundan istifadə etməklə UV spektroskopiyası ilə müəyyən edilmişdir. Ən yaxşı nəticəni ehtiva edən məhlulları öyrənərkən, həllledici kimi etanoldan istifadə edərək 3 qəzilmiş zeytun toxumu olan bir nümunə göstərildi. Konsentrasiya 1.3qiymətini almışdır. Bu, spirt həllledici istifadə edərək əldə edilən ekoloji cəhətdən təmiz ən yaxşı göstəricidir. Aparılan işlərin nəticələrinə əsasən çıxarılan yağların və toz halında qalan zeytun qalıqlarının gələcəkdə mümkün istifadəsi üçün çıxarılması üsulları müəyyən edilmiş və göstəricilər öyrənilmişdir.

Açar sözlər: zeytun toxumları; yağlar, optiki sıxlıq, spirt, benzol.

Giriş

Ölkəmizin kənd təsərrüfatının ən perspektivli sahələrindən biri zeytun bitkisinin yetişdirilməsidir. Bir çox yerli ekspert bu fikirlə razılaşır, çünkü Azərbaycan bu sahə üçün bütün ilkin şərtləri əhatə edir və ölkəmizdə yetişdirilən zeytunların kimyəvi tərkibi çox zəngindir. Zeytun ağacılarının yetişdirilməsi dövlət xəzinəsinə çoxlu mənfəət gətirə bilər. Zeytun bitkisi çox uzun müddətdir ki, yetişdirilir. Bu, Abşeron, Bərdə və müasir Azərbaycan ərazisinin digər hissələrində aparılan qazıntınlarda təpişan bu bitki qalıqları tərəfindən təsdiqlənir.

Təəssüflər olsun ki, Azərbaycanın zeytun plantasiyaları çoxsaylı işgalçılardan tərəfindən, xüsusən də monqol istilası zamanı kəsilib yandırılıb. Hazırda Bakı şəhərinin Nardaran kəndindən qədim zeytun ağacılarından biri qorunub saxlanılıb. Tədqiqatçılar müəyyən edib ki bu ağacın ənəzəsi 182-203 yaşı vardır. Bakıda Qubernator bağında 80-90 yaşlı 100-ə yaxın ağac, Gəncədə isə altı ağac mövcuddur [1, 2].

Abşeronda, xüsusən də Bakıda zeytun ağacları təbii landşaftın tanış hissəsidir, çünki şəhərin bütün rayonlarında zeytun ağacları əkilir. Yeri gəlmişkən, Abşeron yarımadasında zeytun bağları 1860-ci ildən böyük və bəzi ağacların yaşı 300 ilə çatır. Bakı yaxınlığında dəqiq göstərsək - Zığ, Maştağa, Türkən və Zirədə zeytunçuluq sovxozları yaradıldı. Sonra zeytunlar hər yerdə, o cümlədən yolların kənarlarında böyüdü. Bu həmişəyaşıl ağaclar iddiasız olduqları üçün fəal şəkildə əkilmişdir. O günlərdə çox vaxt bütün ailələr zeytunu daha da qorumaq üçün yığmağa gedirdilər. Bu gün isə bu mədəniyyət Abşeronda ən geniş yayılmış mədəniyyətlərdən biridir.

Bugünkü dövrdə zeytun toxumunun yağı dünya bazارında kifayət qədər yüksək tələbata malikdir və qida, kosmetika və əczaçılıq sənayesində geniş istifadə olunur.

Zeytun toxumunun müalicəvi xüsusiyyətlərinə çoxlu məqalələr həsr olunub və bu gün bütün dünyada zeytun yağı və ekstraktı əsasında hazırlanan dərman maddələrinə tələbat artır. Bir ay ərzində hər gün 5 və 15 arası zeytun toxumu udmaq tövsiyə olunur ki, bu da bədənin tənəffüs və həzm sistemindəki xəstəliklərin öhdəsindən gəlməyə kömək edir. Qədim dövrlərdə xüsusiylə zeytun toxumlarından yağı çıxarmaq üsulu var idi. Qozun tərkibində çoxlu miqdarda yağı turşuları – trigliceridlər (yaşıl meyvələrdə 50%, qarada 77-83%) var [3,4].

Zeytun toxumlarının tərkibində əhəmiyyətli miqdarda polifenollar, tokoferollar, skualen var. Omega 6, Omega 3, oleuropein, karotenoidlər, fenolik birləşmələr hidroksitirozol, verbaskozid kimi maddələrlə doyma zeytun toxumları üçün xarakterikdir. Tərkibində bir çox vitaminlər: A, PP, C, E, K, o cümlədən, zülallar, karbohidratlar, minerallar kalsium, dəmir, fosfor, kaliummögvcuddur. Toxumlar hətta giləmeyvələrin belə tərkibində olmayan bioloji aktiv birləşmələrlə zəngindir.

Toxumlardan yağı iki yolla çıxarılır: presləmə və ekstraksiya. Baxmayaraq ki, bu üsul onun faydalı xassələrini müəyyən edən bütün zəruri bioloji aktiv maddələrə (BAS) qənaət etməyə imkan verir, soyuq presləmə üsulu son məhsulun nisbətən aşağı məhsuldarlığına görə praktikada nadir hallarda istifadə olunur. Yağ əldə etmək üçün ekstraksiya üsulu onun məhsuldarlığını əhəmiyyətli dərəcədə artırı bilər, lakin bu metodun ilk növbədə zəhərli üzvi həllədicilərin istifadəsi ilə əlaqəli çatışmazlıqları var. Məqsəddən çıxış edərək əsas vəzifə toxumların xirdalanma dərəcəsi, ekstraktorun vəziyyətinin seçimi, hasilatın çoxluğu və müddəti kimi amillərin çıxarılması prosesinə təsirini öyrənməkdən ibarətdir ki, bunlar da yüksək yağı məhsulunun alınmasında böyük rol oynayır [5].

Eksperimental hissə

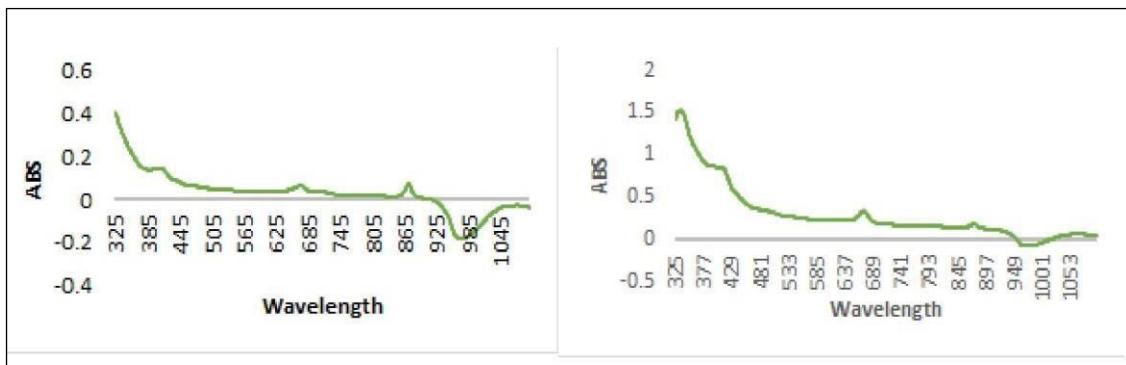
Tədqiqatın obyektləri: toz halına salınmış zeytun toxumlarıdır. Güclü antioksidant xassələrə malik bioloji aktiv ekstraktların alınması texnologiyasını hazırlanmaq üçün xammalın qurudulması, həllədicinin seçimi, ekstraksiya temperaturu və ekstraksiya müddəti kimi parametrlər ekstraksiya prosesinə mühüm təsir göstərir.

Yeyinti sənayesində bitki xammalının müxtəlif həllədicilərlə çıxarılması prosesi ekoloji təhlükəsizlik nəzərə alınmaqla həyata keçirilməli olan mürəkkəb multifaktorial prosesdir. Ən mühüm amillərdən biri ekstraksiya üçün istifadə olunan həllədicinin xarakteridir, zeytun toxumu ekstraktlarının alınması üçün optimal həllədicinin müəyyən edilməsi məqsədilə ekstraksiya üçün həllədicinin təbiəti ilə xammal ekstraktlarının anti-radikal xassələri arasında əlaqə öyrənilmişdir.

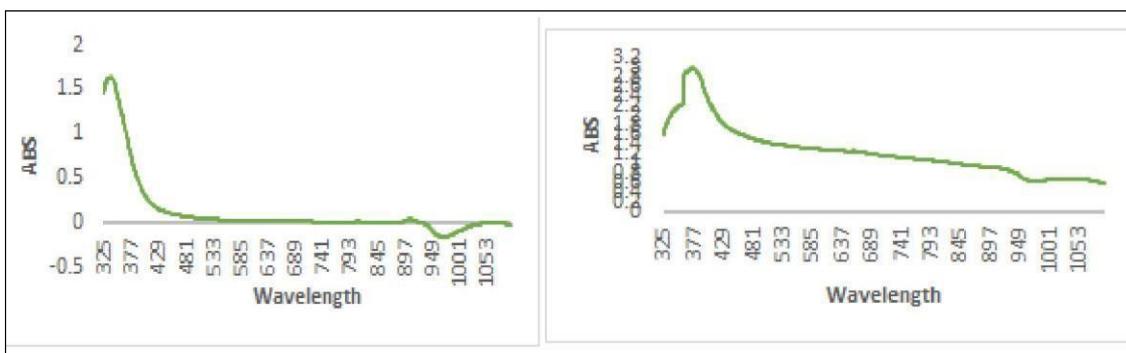
Materiallar

Zeytun toxumları, etil spirti, benzol, distillə edilmiş su.

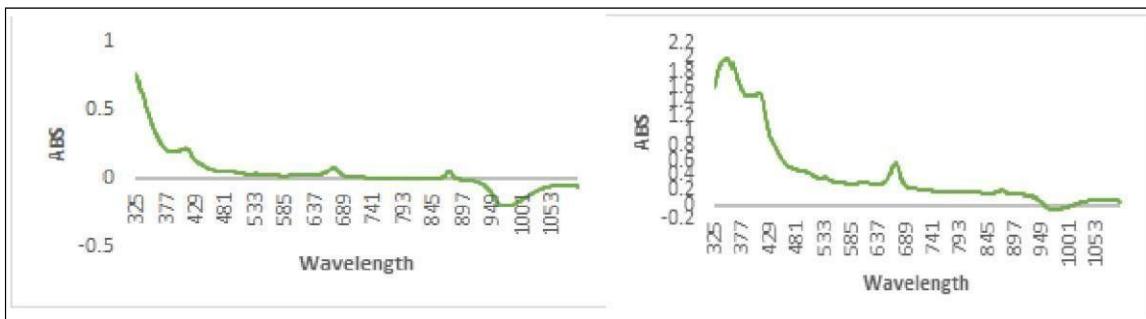
Avadanlıqlar: UB detektoru (Shimadzu SPD) / 40V, Sentrifuqa (Eppendorf SE)



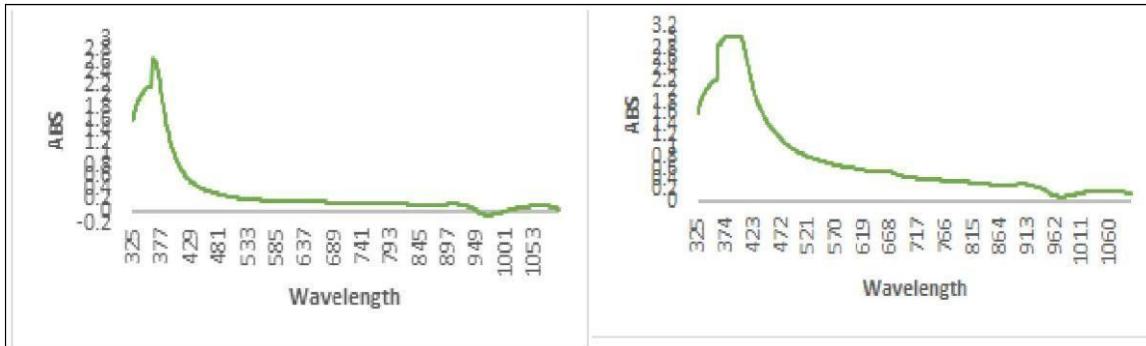
Şəkil 1. Benzolda 1q dənəvər və toz halda zeytun tumunun UB spektri



Şəkil 2. Etanolda 1q dənəvər və toz halda zeytun tumunun UB spektri



Şəkil 3. Benzolda 3q dənəvər və toz halda zeytun tumunun UB spektri



Şəkil 4. Etanolda 3q dənəvər və toz halda zeytun tumunun UB spektri Nəticələr və müzakirələr

Cədvəl 1: Alınmış nümunələrin qatılığı

Nº	Xammalın xirdalanma dərəcəsi	Həllədicinin seçimi	Ekstraksiya temperaturu	Ekstraksiya müddəti	Xammal toxumunun kütləsi	Ekstraksiya olunan yağıñ qatılığı
1	dənəvər	benzol	60 °C	7 gün	1q	0.10175
2	dənəvər	spirt	30 °C	7 gün	1q	0.40675
3	toz	benzol	60 °C	7 gün	1q	0.38
4	toz	spirt	30 °C	7 gün	1q	0.75
5	dənəvər	benzol	60 °C	7 gün	3q	0.1885
6	dənəvər	spirt	30 °C	7 gün	3q	0.66975
7	toz	benzol	60 °C	7 gün	3q	0.48525
8	toz	spirt	30 °C	7 gün	3q	1.3

Öldə edilən məlumatlardan göründüyü kimi, ən yaxşı nəticə zeytun toxumlarının tozu ilə əldə edilir. Etanolun, ekstraksiya prosesində ən yaxşı ekstraktor olduğu müəyyən edilmişdir. Bu amil neft emalı və neft hasil edən şirkətlər üçün çox vacibdir. Həmçinin, nəticələrimizə əsaslanaraq, əldə edilən məhlulun qatılığını yoxlamaq üçün distillə edilmiş suda toz halına salınmış zeytun toxumlarının ultrasəsləməyə çalışdıq. Nəticədə, suyun səthində yağılı təbəqənin əmələ gəlməsini müşahidə etdik, yəni ultrasəsləmə zamanı zeytun tumalarından yağılı maddələr ayrıla bilər.

Nəticə

Müxtəlif ölçülü zeytun toxumlarından alınan nümunələr tədqiq edilmiş və nəticələr, oktyabr ayının məhsul yiğimi üçün ən münasib vaxt olduğunu göstərir. Ən yaxşı nəticəni 2021-ci ilin oktyabr ayında Bakının Suraxanı rayonunda toplanmış zeytun toxumlarının əzilmiş tozundan bir neçə həllədici ilə ekstraksiya yolu ilə alınan məhlullar göstərib. Ən yaxşı nəticəni həllədici kimi etanoldan istifadə edərək 3q toz zeytun toxumlarından ibarət olan nümunə göstərdi. Konsentrasiyası 1,3-dür.

Ədəbiyyat

1. Katia Ait Kaci Azzou, Achour Terbouche, Chafia Ait Ramdane-Terbouche, Hakim Belkhalfa, Khaldoun Bachari, Didier Hauchard, Djillali Mezaoui, Electrochemical performance of new hybrid activated carbon materials from binary and ternary Date-Olive pits for supercapacitor electrodes, Journal of Energy Storage, Volume 47, 2022, 103559, ISSN 2352-152X, <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103559>.
2. Yael Ehrlich, Harsh Raj, Eugenia Mintz, Lior Regev, Elisabetta Boaretto, Olive pits as a high-resolution proxy archive of climate: $\Delta^{13}\text{C}$ in modern and archaeological olive pits reflecting environmental conditions, Quaternary Science Reviews, Volume 294, 2022, 107738, ISSN 0277-3791, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2022.107738>.
3. Huseyin Topal, Tolga Taner, Syed Arslan Hassan Naqvi, Yelda Altınsoy, Ehsan Amirabedin,

- Mehmet Ozkaymak, Exergy analysis of a circulating fluidized bed power plant co-firing with olive pits: A case study of power plant in Turkey, Energy, Volume 140, Part 1, 2017, Pages 40-46, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.042>. [4]. Z. Salem, H. Lebik, W.K. Cherafa, K. Allia, Valorisation of olive pits using biological denitrification, Desalination, Volume 204, Issues 1–3, 2007, Pages 72-78, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.025>.
4. Edurne Redondo, Javier Carretero-González, Eider Goikolea, Julie Ségalini, Roman Mysyk, Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits, Electrochimica Acta, Volume 160, 2015, Pages 178-184, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.006>.

EXTRACTION OF OLIVE SEED CONTENT WITH DIFFERENT SOLVENTS

F.A. Amirli¹, N.A. Guliyeva², C.I. Bakirov³, A.F. Abushov⁴, D.N. Jafarova⁵

^{1,2} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

² ETI - Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ bekirov.celil2@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0003-4537-5519>

⁴ <http://orcid.org/0009-0009-1076-1923>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-2758-2421>

ABSTRACT

We studied samples obtained from olive seeds (of different sizes and degrees of grinding), as well as determined ways to obtain powder from peeled olive seeds, then studied the most important and suitable natural factors and times for olive harvesting and seed cleaning. Olive seeds were ground into powder and solidified into a bone, then placed in test tubes and filled with solvents. The best results were shown by solutions extracted with different solvents (ethyl alcohol and benzene) from olive seed powder collected in Surakhani district of Baku in October 2021. The obtained concentrates were isolated and analyzed shortly, and the optical density (A) of the solutions was determined by UV spectroscopy using the Lambert-Bouger-Beroscope (LBB) law. When studying solutions containing the best results, a sample containing 3 g of crushed olive seeds was shown using ethanol as a solvent. The concentration received a value of 1.3. This is an environmentally friendly best indicator obtained using an alcohol solvent. Based on the results of the work, the extraction methods for the possible future use of the extracted oils and olive residues remaining in powder form were determined and the indicators were studied.

Keywords: olive seeds; oils, optical density, alcohol, benzene.

ЭКСТРАКЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОЛИВКОВЫХ СЕМЯН РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Амирли Ф.А.¹, Гулиева Н.А.², Бакиров С.И.³, Абушов А.Ф.⁴, Джадарова Д.Н.⁵

^{1,2} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² ETI – Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии, Баку, Азербайджан

¹ Fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² <http://orcid.org/0009-0006-4571-9520>

³ bekrov.celil2@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0003-4537-5519>

⁴ <http://orcid.org/0009-0009-1076-1923>

⁵ <http://orcid.org/0000-0002-2758-2421>

АБСТРАКТ

Мы изучили образцы, полученные из семян оливы (разного размера и степени измельчения), а также определили способы получения порошка из очищенных семян оливы, затем изучили наиболее важные и подходящие природные факторы и сроки сбора оливок и очистки семян. Семена оливы измельчали в порошок и превращали в косточку, затем помещали в пробирки и заполняли растворителями. Наилучшие результаты показали растворы, экстрагированные различными растворителями (этиловым спиртом и бензолом) из порошка семян оливы, собранного в Сураханском районе Баку в октябре 2021 года. Полученные концентраты выделяли и вскоре анализировали, а оптическую плотность (A) растворов определяли методом УФ-спектроскопии с использованием закона Ламберта-Буже-Бероскопа (ЛББ). При изучении растворов, дающих наилучшие результаты, был показан образец, содержащий 3 г измельченных семян оливы, с использованием этанола в качестве растворителя. Концентрация получила значение 1,3. Это экологически чистый лучший индикатор, полученный с использованием спиртового растворителя. По результатам работы определены методы экстракции для возможного дальнейшего использования экстрагированных масел и оливковых остатков, остающихся в виде порошка, и изучены показатели.

Ключевые слова: семена оливок; масла, оптическая плотность, спирт, бензол.

IMPROVING THE PROPERTIES OF EGG SHELLS THROUGH THE USE OF Vitamin D

Fariz A. Amirli¹, Guliyeva A. Narmina², Mammadova F. Aynur³, Nasibova A. Fidan⁴, Abdullayev Q. Raul⁵, Cafarov O. Tural⁶, Bahmanov I. Vasif⁷, Gardashov Nihad⁸, T.N. Akylbekova⁹

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

⁹ Abai Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

⁴ <http://orcid.org/0009-0007-9318-5751>

⁵ <http://orcid.org/0009-0000-7223-3442>

⁶ <http://orcid.org/0009-0001-3068-3872>

⁷ <http://orcid.org/0009-0003-0841-5163>

⁸ <http://orcid.org/0009-0001-5780-0266>

⁹ <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

ABSTRACT

In the work presented by us, we conducted a comparative study of the dried egg shells of chickens grown from broiler eggs with the shells of other chicken eggs (Siyazan Broiler JSC, Shafa Mills Broiler, MERCAN). It was determined how feeding chickens with Vitamin D supplements affects the shell. The importance of Vitamin nutrition is fully explained and standard solutions are defined. One of the main tasks of the Republic of Azerbaijan is to achieve a leading position in the global food market, and we have developed and provided a scheme for feeding chickens to achieve the best result. Thus, we have proved that when Vitamin D is used as an additive to compound feed of parent flock hens and broiler-laying eggs, changes occur in the teat layer of the egg shell, indicating an improvement in their qualities. In parent flocks, these positive structural changes occur at the end of the production period, which allows the high hatchability of the eggs to be maintained. In our work, we experimentally studied the effect of Vitamin D, i.e. Tenat, on the structure of the shell. Thus, the use of Vitamin D contributes to the accumulation of nutrients, in particular calcium stores in the body, which helps the bird survive periods of stress without losing productivity and egg quality.

Keywords: polystyrene waste, polyvinyl chloride, capillary viscometry, static and dynamic exchange capacity, mechanical strength.

Introduction

Nowadays, the increasing population of the country, prevailing environmental scenarios, the amount of food consumed, advancements within the food industry, and the manufacturing of a wider range of higher-quality products hold special importance. [1].

Almost 90% of calcium carbonate is in the shell of chicken eggs that we lay every day. In addition to calcium, egg shells contain many other useful elements: copper, iron, silicon, phosphorus, manganese, zinc, and selenium. Those eggshells can be used after some simple processing operations.

Eggshell serves as an excellent calcium source, a naturally balanced product easily assimilated by the body. Calcium plays a pivotal role in various bodily functions, including excretion, digestion, and the nervous, immune, and reproductive systems. Calcium deficiency stands as one of the prevalent metabolic disorders in the contemporary world.

A disturbance in the calcium exchange within bones, specifically, results in childhood rickets, spinal curvature, premature tooth damage, bone fragility at a certain age, and diminished reproductive activity in women. Insufficient calcium in the body results in compromised immunity, increased susceptibility to colds, and the onset of allergic diseases.

From natural minerals, for example, ordinary eggshell is well absorbed as a natural food. Medical synthetic preparations of gypsum, chalk, and calcium chloride are slowly absorbed by the body [2,3].

It should be noted that the daily use of eggshells in the form of powder should be 1.5-3 grams with food (mixed with porridge

or cottage cheese) during breakfast [4,5]. When consuming the powder in its unadulterated state, it's advised to mix it with a few drops of fresh lemon juice. The utilization of eggshell powder is particularly crucial for pregnant women, seniors, and infants younger than six months. [6].

Frequently, specialists consider factors influencing the economic productivity of bird rearing. They primarily aim to enhance the yield of both marketable and breeding eggs, boost the egg-laying capacity of hens, and advance bone mineralization alongside the consistent development of contemporary broiler strains.



Nutritional and energy values per 100 grams:

Protein: 19.7 gr

Fat: 12.2 gr

Energy: 188kcal

Fig.1. brands we use to compare broiler chickens, to which Vitamin D has also been added to the feed mixture

The process of metabolizing vitamin D, calcium, and phosphorus is intricate, involving the

liver and kidneys. This is because these organs are responsible for converting the primary form of vitamin D into its active variant, 1,25-dihydroxyvitamin D₃ in these organs. However, this conversion is often restricted at critical stages of production (e.g., laying hens over 50 weeks of age). Factors such as fatty liver or mycotoxin contamination of feed adversely affect liver function and cause liver damage. A compromised liver struggles to process Vitamin D effectively, leading to a decrease in the availability of calcium and phosphorus needed for plaque formation. Specifically, Vitamin D's crucial function in any animal's body, ranging from chickens to humans, is to regulate metabolism. When there isn't sufficient calcium consumed through the diet, a scenario of "calcium starvation" can occur, despite the presence of adequate calcium in the food intake. Specifically, in chickens, this manifests itself primarily in the fact that they begin to lay fewer eggs and almost burst from the side. There is no question of hatching a chicken from a babychicken and eating eggs for food.

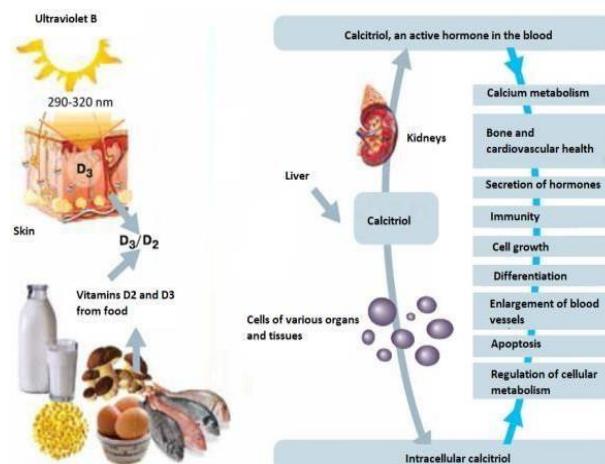


Fig.2. Cycling of Vitamin D in the body

Specifically, in chickens, the first indicator of deficiency is in the fact that they begin to lay fewer eggs. But it is not limited to eggs. If Vitamin D deficiency (starvation) started at an early age, the lack of absorption of calcium and phosphorus by the bird's body can lead to the following consequences:

We must not forget that the Vitamin we use as a food supplement is not soluble in water, only soluble in fat. This mixture can also be added to porridge - Vitamin D is the most resistant to heat, so it will not completely dissipate during heat exchange (e.g. steaming of grain).

Materials:

Tenat (vitamin D) drops, oats, barley, wheat and corn crushed grain, meat and bone meal, and chalk.

Methods :

IR spectroscopy (Perkin-Elmer IR spectrum) and comparison method.

Practical part

Composition of feed: We use the following feed recipe for chicken eggs under 3 months old, crushed grain from oats, barley, wheat and corn, meat and bone meal, and chalk.

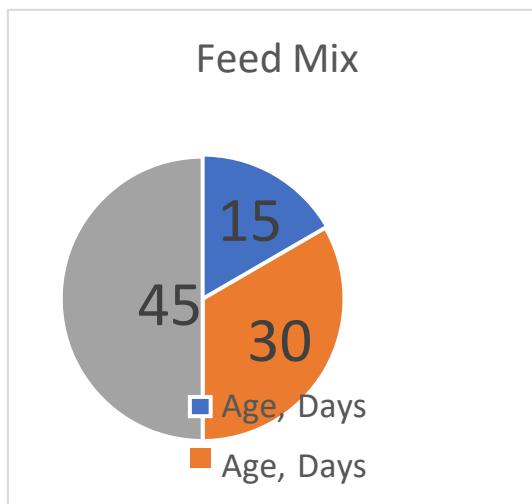
We pour a tablespoon of Vitamin D into this whole mixture of about 5 liters, after that, we

mix well until the composition is smooth and put the food aside. This is a daily allowance for about 15 young chickens or 10 adult chickens. It is used once in 2-3 days.



Tab 1. Feed mixture with the addition of Vitamin D by day

Feed mix: crushed grain from oats, barley, wheat and corn, meat and bone meal, chalk.



Vitamin D is "5" for all mix

Fig.3 Crushed egg shells

Results and discussions.

After we used Vitamin D in the feed mixture, we waited for periods to obtain eggs from broiler chickens of the above brands and manufacturers, and also the feed mixture was given to a village real chicken that grew from a village chicken egg, unlike other chickens that were grown from broiler eggs. According to the results of IR spectroscopy (Perkin-Elmer IR spectrum), we can state that the use of Vitamin D in the feed mixture gives a positive result in all cases since when analyzing the powder obtained from the shells of eggs fed with our Vitamin D fortified mixture, we can speak of a harder shell and better mechanical and physical indicators for these eggs, since even the shape of the eggs is more elongated, more similar to real eggs, in contrast to broiler eggs, which are known to be more rounded, since their shell is thinner and more inflatable.

According to the data we received, it can be seen that Vitamin D is found in the eggshell powders we tested.

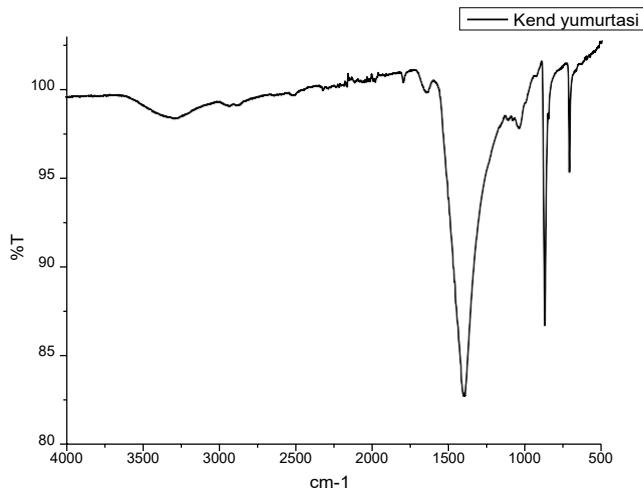


Fig.4. IR spectrum (Perkin-Elmer IR spectrum) of egg powder after Vitamin D supplementation in the feed mixture.

References

7. Bar, A., E. Vax, and S. Striem. 1999. Relationship among age, eggshell thickness and Vitamin D metabolism and its expression in the laying hen. *Comp. Biochem. Physiol.* 123A:147–154. (16) (PDF) Effect of Vitamin D₂- and D₃-Enriched Diets on Egg Vitamin D Content, Production, and Bird Condition During an Entire Production Period.
8. Barker, D. H., R. R. Biehl, and J. L. Emmet. 1998. Vitamin D₃ requirement of young chicks receiving diets varying in calcium and available phosphorus. *Br. Poult. Sci.* 39:413–417.
9. Shen, H., J. D. Summers, and S. Leeson. 2009. Egg production and shell quality of layers fed various levels of Vitamin D₃. *Poult. Sci.* 60:1485–1490. (16) (PDF) Effect of Vitamin D₂- and D₃-Enriched Diets on Egg Vitamin D Content, Production, and Bird Condition During an Entire Production Period.
10. Eastell, R., and B. L. Riggs. 1999. Vitamin D and Osteoporosis. Pages 695–71 in Vitamin D. D. Feldman, F. H. Glorieux, and J. W. Pike, ed. Academic Press, London.
- Food and Nutrition Board. 2005. Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, Vitamin D, and fluoride. Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Institute of Medicine. National Academy Press, Washington, DC (16) (PDF) Effect of Vitamin D₂- and D₃-Enriched Diets on Egg Vitamin D Content, Production, and Bird Condition During an Entire Production
11. Lamberg-Allardt, C., T. Outila, M. Kärkkäinen, H. Rita, and L. Valsta. 2001. Vitamin D deficiency and bone health in healthy adults in Finland: Could this be a concern in other parts of Europe? *J. Bone Miner. Res.* 16:2066–2073. (16) (PDF) Effect of Vitamin D₂- and D₃-Enriched Diets on Egg Vitamin D Content, Production, and Bird Condition During an Entire Production
12. https://www.researchgate.net/publication/8650453_Effect_of_Vitamin_D2_and_D3-Enriched_Diets_on_Egg_Vitamin_D_Content_Production_and_Bird_Condition_During_an_Entire_Production_Period

D VİTAMİNİN İSTİFADƏSİ İLƏ YUMURTA QABIĞININ XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN YAXŞILAMASI

Fariz A. Əmirli¹, Quliyeva A. Nərminə², Məmmədova F. Aynur³, Nəsibova A. Fidan⁴, Abdullayev Q. Raul⁵, Cəfərov O. Tural⁶, Bəhmənov İ. Vasif⁷, Qədaşov Nihad⁸, T.N. Akılbekova⁹

¹ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Abay adına Qazax Milli Pedaqoji Universiteti, Qazaxıstan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0000-0002-1938-1320>

⁴ <http://orcid.org/0009-0007-9318-5751>

5 <http://orcid.org/0009-0000-7223-3442>6 <http://orcid.org/0009-0001-3068-3872>7 <http://orcid.org/0009-0003-0841-5163>8 <http://orcid.org/0009-0001-5780-0266>9 <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

XÜLASƏ

Təqdim etdiyimiz işdə broyler yumurtasından yetişdirilən toyuqların qurudulmuş yumurta qabıqlarının digər toyuq yumurtalarının qabıqları ilə (Siyəzən Broyler ASC, Şəfa Mills Broyler, MERCAN) müqayisəli tədqiqi apardıq. Toyuqların D vitaminini əlavələri ilə qidalanmasının qabığı necə təsir etdiyi müəyyən edilmişdir. Vitamininə qidalanmanın əhəmiyyəti tam izah edilir və standart həllər müəyyən edilir. Azərbaycan Respublikasının əsas vəzifələrindən biri qlobal ərzaq bazارında lider mövqeyə nail olmaqdır və biz ən yaxşı nəticə əldə etmək üçün toyuqların yemlənməsi sxemini işləyib hazırlanmışaq və təmin etmişik. Beləliklə, biz sübut etdik ki, Dvitamini ana sürü toyuqlarının və broyler yumurtalarının qarışq yeminə əlavə kimi istifadə edildikdə, yumurta qabığının döş qatında dəyişikliklər baş verir ki, bu da onların keyfiyyətinin yaxşılaşdığını göstərir. Ana sürülərdə bu müsbət struktur dəyişiklikləri istehsal dövrünün sonunda baş verir ki, bu da yumurtaların yüksək yumurtalık qabiliyyətini saxlamağa imkan verir. İşimizdə D vitamininin, yəni Tenatin qabığın quruluşuna təsirini eksperimental olaraq öyrəndik. Beləliklə, D vitamininin istifadəsi qida maddələrinin, xüsusən də bədəndə kalsium ehtiyatlarının yığılmamasını kömək edir ki, bu da quşun məhsuldarlığını və yumurta keyfiyyətini itirmədən stress dövrlərində sağ qalmasına kömək edir.

Açar sözlər: polistirol tullantıları, polivinilxlorid, kapilyar viskozimetriya, statik və dinamik mübadilə qabiliyyəti, mexaniki möhkəmlik.

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИТАМИНА Д

**Фариз А. Амирли¹, Гулиева А. Нармина², Мамедова Ф. Айнур³, Насибова А. Фидан⁴,
Абдуллаев Г. Рауль⁵, Джагаров О. Турал⁶, Бахманов И. Васиф⁷, Гадашов Нихад⁸,
Т.Н. Акылбекова⁹**

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

⁹ Казахский Национальный Педагогический Университет имени Абая, Казахстан

¹ Fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ <http://orcid.org/0002-1938-1320>

⁴ <http://orcid.org/0009-0007-9318-5751>

⁵ <http://orcid.org/0009-0000-7223-3442>

⁶ <http://orcid.org/0009-0001-3068-3872>

7 <http://orcid.org/0009-0003-0841-5163>8 <http://orcid.org/0009-0001-5780-0266>9 <http://orcid.org/0000-0002-6028-6229>

АБСТРАКТ

В представленной нами работе мы провели сравнительное исследование сушеної яичной скорлупы кур, выращенных из яиц бройлеров, со скорлупой других куриных яиц (ОАО «Сиязанский бройлер», Shafa Mills Broiler, MERCAN). Установлено, как скармливание цыплятам добавок витамина Д влияет на скорлупу. Подробно объяснена важность витаминного питания и определены стандартные решения. Одной из основных задач Азербайджанской Республики является достижение лидирующих позиций на мировом продовольственном рынке, и мы разработали и предоставили схему кормления кур для достижения наилучшего результата. Таким образом, нами доказано, что при применении витамина Д в качестве добавки к комбикормам кур родительского стада и яиц бройлеров-несушек происходят изменения в сосковом слое скорлупы яиц, что свидетельствует об улучшении их качеств. В родительских стадах эти положительные структурные изменения происходят в конце производственного периода, что позволяет поддерживать высокую выводимость яиц. В нашей работе мы экспериментально изучали влияние витамина Д, то есть Тената, на структуру скорлупы. Таким образом, применение витамина Д способствует накоплению в организме питательных веществ, в частности запасов кальция, что помогает птице пережить периоды стресса без потери продуктивности и качества яиц.

Ключевые слова: отходы полистирола, поливинилхлорид, капиллярная вискозиметрия, статическая и динамическая обменная емкость, механическая прочность.

ESTABLISHING THE CHARACTER AND SHARE OF CHANGES IN MINERALS DURING THE PRODUCTION OF BREAD WITH THE ADDITION OF SYRUP PERSIMMON

Eldaniz Bayramov¹, Vuqar Mikayilov² and Ahad Nabihev³

^{1,3} Azerbaijan Technology University, Ganja, Azerbaijan

² Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ e.bayramov@atu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-0798-253X>

² <http://orcid.org/0009-0000-9283-2952>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9171-1104>

ABSTRACT

In the daily diet, bread is an excellent carrier of nutrients to replenish the human body. In this direction, as an additive, persimmon syrup (PS) can be indispensable for the production of a wide range of bakery products. One of the factors limiting the widespread use of cholesterol in baking production is the insufficient knowledge of its mineral value, the nature and proportion of changes in their content in the technological process. Therefore, the purpose of the study is to analyze the mineral value of wheat flour Azamatli-95 (A95-WF), persimmon syrup (PS) from the Hiakume variety and bread with the addition of PS and to establish the nature and proportion of changes in their content in the technological process. Therefore, the purpose of the study is to analyze the mineral composition of wheat flour A95-WF of the first grade, PS, and bread with the addition of PS. It was found that with the addition of 5, 10 and 15 % PS to A95-WF in bread samples, the content in g/100 g significantly increases: potassium (43.44 ± 21.72), magnesium (38.5 ± 19.25), phosphorus (31.7 ± 14.34); in $\mu\text{g}/100 \text{ g}$: iron (137.51 ± 68.76) and zinc (82.65 ± 41.33) and the content in g/100 g slightly increases: calcium (6.0 ± 3.0), sodium (1.58 ± 0.4), sulfur (8.32 ± 4.16); in $\mu\text{g}/100 \text{ g}$: iodine (0.48 ± 0.24), cobalt (0.76 ± 0.38) with deviation from the best bread with the addition of 10 % PS to A95-WF. The resulting regression equations ($AE<7\%$) make it possible to predict and establish a relationship between the shares of changes in significantly changing minerals in the technological process and the increase in their content in bread.

Keywords: wheat, flour, persimmon, syrup, bread, minerals.

Introduction

The main product of the human diet is bread, which can be used as a good carrier of minerals substances. In the food ration of the population, not everyone has fruits and vegetables. Therefore, it is possible to say with great probability that there is a lack of minerals substances in their body, which eventually leads to illnesses. When buying bread, consumers pay attention primarily to the volume, correctness of shape, condition and color of the surface of the crust, and the softness of the bread. However, they do not pay attention mainly to the minerals value of bread. Therefore, it is very important to provide the population with mineral ingredients that contribute to the normal development and vital activity of the body, increasing its resistance to adverse environmental factors and disease prevention [1]. In this area, the most innovative is the development of baking technologies, increasing efficiency based on scientific and technical progress, development and

implementation of technological processes in production, aimed at increasing mineral ingredients [2].

In this regard, the enrichment of bread products by adding raw materials rich in mineral substances to the recipe will prevent the development of unwanted diseases of the human body and at the same time expand the range of bakery products [3]. The World Health Organization (WHO) recommends an intake of 400 grams of bread per day, to have the carbohydrates needed to serve as an energy source. However, according to the State Statistics Committee of Azerbaijan (SSCA), per capita bread consumption is set at 380 g/day [4].

Persimmon has a high immune defense system, it is not badly damaged by diseases and microorganisms, is more resistant to spoilage, the frost resistance of persimmon, especially the eastern one, is higher than that of most other subtropical crops [5].

The world of persimmon crops is very diverse. The most common types of persimmon (*Diospyros*): Caucasian (*D. lotus*), virgin (*D. virginiana*) and eastern (*D. kaki*). Cultivated varieties of oriental persimmon in Azerbaijan are mainly Hyakume, Xachia, Goshe, Zanji-maru and others [6].

Environmental degradation in the world has increased the level of food contamination, and stress damages the mechanisms of self-regulation of the body, leading to an increase in negative trends in public health [7]. Improving the health, performance and livelihoods of all age groups through quality and safe food is the main goal of all governments.

Modern technologies should ensure the production of complete bread products. Therefore, it is necessary to develop and improve technologies based on scientific and technical progress. In this regard, the wide use of local raw materials and including them in technological processes remain insufficiently solved problems [8].

In [9], a study was conducted to assess the physiological and organoleptic properties of bread with different contents of persimmon peel. It was found that the moisture activation of the loaf of bread decreased as the shelf life increased, with a smaller range of decrease in the group with the addition of persimmon peel powder. The weight has increased and the volume has somewhat decreased. As a result of measurements using a texture analyzer, hardness, elasticity, cohesiveness, stickiness and chewing properties decreased. The results of the sensory test showed that bread with the addition of 4 % and 6 % persimmon peel was the best.

The results obtained by the authors [10] also confirmed the nutritional value of persimmon even under special dietary regimens such as hypertension and heart disease, as well as the authenticity of its cultivation in Central and Southern Italy. These works also do not provide recommendations on the use of persimmon and its products in the production of daily food products. However, the mineral composition and recommendations for the use of persimmon fruits and products of its processing as a fortifier of bread products are not shown. However, the paper [10] also did not study the nature and share of changes in the nutritional value of PS and its processed products as a fortifier for bread products.

Thus, bread products are a necessary daily product in the human diet, and do not fully enrich the body with minerals. Analysis of literature data confirms that the mineral value of persimmon and its processed products has been sufficiently studied. However, the problem is that the nature and proportion of changes in minerals in the technological process of preparing bread with the addition of PS have not been established. In addition, there has been insufficient research into the use of persimmon and its products, especially PS, in baking.

Therefore, in order to justify the development of technology for the production of new types

of bakery products, expanding their range and satisfying various consumer preferences, a comprehensive analysis is required to establish the nature and proportion of changes in the mineral substances of raw materials, i.e. A95-WF, PS and bread with the addition of PS in the technological process of making bread.

The aim of the study is to establish the nature and share of changes in minerals in the technological process of preparing bread with the addition of persimmon syrup. This will allow for correct adjustments when enriching bread with persimmon syrup.

Materials and methods

The objects of the research are A95-WF, PS and bread with the adding PS. The main hypothesis of the research is that establishing the nature of changes in minerals in the technological process of making bread will make it possible to determine or select the share of reduction in their content. The use of PS in the production of baked goods from WF will increase their biological value, expand the range, raw material base and the use of non-traditional raw materials. However, it should be borne in mind that the quality indicators of PS and WF vary depending on the region of cultivation.

Used the first grade flour A95-WF, obtained in the selection process carried out at the Azerbaijan Scientific Research Institute of Agriculture (ASRIA).

To increase the biological value of bread, PS was added to WF in amounts of 5, 10 and 15% by weight of flour, and it was determined how significant the nature and share of changes in minerals are in the technological process of preparing bread with the additive.

Theoretical methods studies were based on a comparative analysis of literature data, experimental methods studies were carried out on the basis of GOST standards. The research was carried out in the laboratory of the Department of Food Engineering and Expertise of the Azerbaijan Technological University, as well as in the laboratories of the Ganja-Deyirman, NEON, Research Institute of Georgia and ASRIA.

Pressed yeast of Azermaya trademark and table salt of Azeriduz trademark were purchased at Gold Amina market of Ganja city. The moisture content of pressed yeast was 75% and of table salt 3%. Persimmon fruits were purchased at the Ganja-Sabati market.

The bread was baked using the test laboratory baking method [11].

For uniform distribution of yeast and salt in the flour, they were used in liquid form. Pressed yeasts were finely chopped, dissolved in water in a ratio of 1:3, and used as a suspension in the preparation of tight sponge. Salt was dissolved in water in a ratio of 1:4 and added to wheat flour as a solution during dough kneading.

PS was prepared as follows. Fruit pre-washed, sorted and cleaned of impurities, then rinsed with clean water. After that, the stalk was removed, the skin was peeled off, cut along the diametrical plane into two halves, remove the pips, rubbed through a metal sieve. Then 10-15 % of pure water was added to the obtained homogeneous pulp and heated for 10 minutes to a temperature of 80÷85 °C with stirring. This facilitated the separation of juice from the pulp. After that, bentonite suspension in the amount of 1-2 % was added to the obtained juice. This was necessary to clarify the juice. The clarified juice was filtered, separated from the sediment and evaporated in a vacuum-apparatus M3C-320M to obtain 50 % of dry matter. Then the obtained syrup was cooled to room temperature and stored at 0÷1 °C. The obtained syrup had a slightly dark straw color. The amount of dry matter of PS was determined on an MA-871 digital refractometer (Romania).

For fast and uniform distribution of syrup in flour during dough kneading, the syrup was pre-diluted in water. The water consumption was 30.56, 60.73 and 91.09 g for I, II and III variants, respectively [12].

To prepare bread samples with natural additive, PS was added to A95-WF in the ratio of 5, 10 and 15 % to the weight of flour.

Table 1 shows the bread preparation variants.

Table 1. Options of preparation of bakery products.

Options	Raw material	Syrup addition to flour weight, %	Abbreviation of raw materials
Control	Azamatli-95 (A95) - wheat flour (WF)	0	A95-WF
I		5	A95-WF+5%PS
II	Azamatli-95 (A95) - wheat flour (WF) + persimmon syrup (PS)	10	A95-WF+10%PS
III		15	A95-WF+15%PS

The dough was prepared in two stages on a large dense sponge. Raw material consumption by stage was calculated in Microsoft Excel 2016 using the following formulas [11].

Technological modes and parameters were also adapted to production conditions. The temperature of the dough after kneading should be 32 °C, and the temperature of the water used for kneading the dough should not exceed 45 °C. During the experiment, the temperature of the flour was $t_f = 24$ °C.

First, tight sponge was made, then the dough was kneaded. Dough and tight sponge were prepared in an B20 (China) spiral kneading machine with a multi-speed drive.

To prepare tight sponge, the yeast suspension and a certain amount of water were poured into the pot according to the recipe (Table 2), mixed, then the flour was added and kneaded for 5 minutes until a homogeneous mass was obtained (mixing shaft speed 100 RPM). The kneaded tight sponge was weighed, the temperature was measured and then placed into a thermostat to ferment for 240 minutes. The air temperature in the thermostat was (31 ± 1) oC and the relative humidity was 80–85 %. The fermentation of the tight sponge was controlled by its final acidity and doubling in volume. The moisture content of the tight sponge was 43.5 %.

To prepare the dough, the rest of the flour and water, salt solution and PS were added to the tight sponge in the pot and kneaded for 10 minutes until a homogeneous mass was obtained (mixing shaft speed: at the beginning of 6 minutes – stirring at 100 RPM, then 4 minutes – the kneading 166 RPM). The kneaded dough was weighed, the temperature was measured and then placed into a thermostat at (31 ± 1) oC for 60 minutes for fermentation. The relative humidity in the thermostat was 80–85 %. After 30 minutes of fermentation, the dough was again kneaded for 2 minutes (mixing shaft speed 100 RPM). The fermentation of the dough was controlled by its final acidity and doubling in volume. The moisture content of the dough was 44 %.

After the end of the fermentation period, the dough was divided into three equal pieces. The dough pieces were formed manually on the table. Two dough pieces were given an elongated (baton-like) shape, and the third was given a spherical shape.

Elongated dough pieces (for baking in molds) were placed in metal molds pre-greased with vegetable oil. The dough with a spherical shape (for baking hearth bread) was placed on a round metal plate.

The molds and the plate were placed into a thermostat together with the dough, where it was ripened at a temperature of 35–40 oC and relative humidity of 75–85 %. As the ripening period

depends on many factors, it is not limited, i. e. it can be increased or decreased. The end of the ripening was organoleptically determined by the condition and appearance of the dough.

After the end of the fermentation period, the temperature of the dough was measured, the mass was weighed and recorded. The dough was then divided into three equal pieces. The dough pieces were formed manually on the table. First, it is intensively softened manually, spread out on the table, and then rounded. This operation was repeated several times. Then two dough pieces were given an elongated (baton-like) shape, and the third was given a spherical shape.

Elongated dough pieces (for baking in molds) were placed in metal molds pre-greased with vegetable oil. The dough with a spherical shape (for baking hearth bread) was placed on a round metal plate.

The molds and the plate were placed into a thermostat together with the dough, where it was ripened at a temperature of 35–40 oC and relative humidity of 75–85 %. As the ripening period depends on many factors, it is not limited, i. e. it can be increased or decreased. The end of the ripening was organoleptically determined by the condition and appearance of the dough.

After the ripening period finished, first, one mold and the plate and after 5 min, the other mold containing prepared dough were placed in the oven. Bread samples were baked in an oven at 220–230 oC after moisturization in the baking chamber. Dough pieces were baked in molds for 32 min, and on a sheet for 30 min.

After the bread samples were baked, water was sprinkled on their upper crust and weighed.

Mineral substances content of bread samples was determined after cooling to room temperature, within 8 hours of baking using the atomic absorption spectrometer AAnalyst 400 (Perkin Elmer, USA).

Moisture content of bread samples was determined by drying method 930.15 [13], which was 43.8, 43.8, 44.0 and 43.9 % for A95-WF, A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS, and A95-WF+15%PS, respectively.

Statistical processing of the experimental results was performed using one-factor analysis of variance (ANOVA) in Microsoft Excel 2016 program at a significance level of $p<0.05$ [14].

Analysis of minerals of persimmon syrup, wheat flour and bread with additives

The scope of this paper was to increase the biological value of bread by adding PS. For baking bread samples with additives to A95-WF, PS was added in the amount of 5, 10 and 15 %, which were compared with control bread.

In the course of experimental studies to study the nature and share of changes in the content of mineral compositions in the technological process of making bread, the best variant in terms of organoleptic indicators was bread A95-WF+10%PS made with the addition of PS in an amount of 10 % by weight of flour (option II).

Table 2 presents a comparative analysis of the mineral substances of A95-WF, PS, and samples of bread with an additive.

Table 2 shows that compared with the control bread, the content of minerals in all samples of bread A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS and A95-WF+15%PS, was higher than that of the control bread. When PS was added to A95-WF, among the macronutrients in bread samples A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS, and A95-WF+15%PS, the content of potassium, magnesium, and phosphorus increased significantly. At the same time, the share of changes in their content in bread samples with the additive was (mg/100 g): potassium – 43.44 ± 21.72 , magnesium – 38.50 ± 19.25 , phosphorus – 31.7 ± 14.34 . However, the content of calcium, sodium and sulfur

slightly increased. Simultaneously, the share of changes in their content in bread samples with the additive was (mg/100 g): calcium – 6.0 ± 3.0 , sodium – 1.58 ± 0.4 , sulfur – 8.32 ± 4.16 . In all samples of bread A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS, A95-WF+15%PS, the content, and share of sodium change was almost at the same level as in the control bread.

Table 2. Mineral substances of A95-WF, PS, and samples of bread with additives (per 100 g of product)

Mineral substances	Abbreviated	First-grade A95-WF	PS	The change of mineral substances*, %	Samples of bread by options			
					Control	I	II	III
Macroelements, mg								
Potassium	K	280	570	-23.8	213.36	235.08	256.79	278.51
Calcium	Ca	38	54	+11.11	42.22	45.22	48.22	51.22
Magnesium	Mg	95	440	-12.5	83.13	102.38	121.63	140.88
Sodium	Na	5	8	$\times 168$	505.42	506.60	507.0	507.40
Sulfur	S	75	110	-24.34	56.75	60.91	65.07	69.23
Phosphorus	P	310	380	-24.42	234.30	248.66	263.0	277.38
Microelements, μg								
Iron	Fe	1600	1500	-8.33	1466.72	1535.47	1604.23	1672.98
Zinc	Zn	784	1100	-24.86	589.10	630.42	671.75	713.08
Iodine	I	4.2	6.4	-25.63	3.12	3.36	3.60	3.84
Cobalt	Co	3.4	9.6	-20.83	2.69	3.07	3.45	3.83

* The change share of indices during the technological process

Table 2 shows that, compared with the control bread, in all bread samples A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS, A95-WF+15%PS, among the macronutrients the content of iron and zinc significantly increased. At the same time, the share of changes in their content was ($\mu\text{g}/100 \text{ g}$): iron – 137.51 ± 68.76 , zinc – 82.65 ± 41.33 . However, the content of iodine and cobalt increased slightly. At the same time, the share of changes in their content was ($\mu\text{g}/100 \text{ g}$): iodine – 0.48 ± 0.24 , cobalt – 0.76 ± 0.38 .

To predict the nature and quantitative changes of significantly changing minerals, regression equations were obtained.

The main characteristics of the significantly varying minerals of the bread samples are shown in Table 3.

Table 3. Main characteristics of significantly varying minerals of bread samples

Indices	Range of indicators change, $\text{g}/100 \text{ g}$	Regression equations	Correlation coefficient R^2	Approximation error, AE, %
Significantly varying minerals				
K	213.36–278.51	$y = 4.3432 \cdot x + 213.361$	0.9999	0.0008
Mg	83.13–140.88	$y = 3.85 \cdot x + 83.13$	0.9999	0.0001
P	234.30–277.38	$y = 2.872 \cdot x + 234.298$	0.9999	0.0267
Fe	1466.72–1673.0	$y = 13.7508 \cdot x + 1466.719$	0.9999	0.0001
Zn	589.10–713.08	$y = 8.2654 \cdot x + 589.097$	0.9999	0.0004
Slightly varying minerals				
Ca	42.22–51.22	$y = 0.6 \cdot x + 42.22$	0.9999	0.0001
Na	83.13–140.88	$y = 0.1268 \cdot x + 505.654$	0.957	0.0385
S	56.75–69.23	$y = 0.832 \cdot x + 56.75$	0.9999	0.0001
I	3.12–3.84	$y = 0.048 \cdot x + 3.12$	0.9999	0.0001
Co	2.69–3.83	$y = 0.076 \cdot x + 2.69$	0.9999	0.0001

The dependence of the content of significantly changing minerals in the technological process of preparing bread samples on the amount of PS added to A95-WF was studied (Table 3). Pairwise linear regression was chosen for minerals ($p < 0.05$).

The parameters of all regression equations were estimated by the least squares method. The statistical significance of the equations was tested using the correlation coefficient and Fisher's test ($F > F_{tab}$).

Discussion of the experimental results of the research of the share for changes in minerals PS, WF and bread with the additive

Minerals are vital components of our food. They fulfil a wide variety of functions in the optimal functioning of the immune system, building materials for our bones, influencing muscle and nerve function, and regulating the body's water balance [15].

In the bread samples A95-WF+5%PS, A95-WF+10%PS and A95-WF+15%PS, the content of macro- and microelements was higher than in the control bread. Among the macronutrients, the content of potassium, magnesium and phosphorus increased significantly (Table 2). Depending on the amount of PS added, in bread samples, the proportion of change in potassium was in the range of 21.72–65.15, magnesium – 19.25–57.75 and phosphorus – 14.34–43.08 mg/100 g. In an acceptable bread sample A95-WF+10%PS, the content of potassium, magnesium and phosphorus increased by an average of 43.44, 38.5 and 28.71 mg/100 g, respectively, compared to the control bread. The potassium and sodium content of PS is significantly greater than that of A95-WF and the Na/K ratio is less than 1. This is important for regulating sodium uptake, since the high potassium content promotes beneficial sodium uptake and therefore protects cardiovascular function, improves brain and muscle function, promotes the removal of excess salt from the body, which do not benefit the body. This is consistent with the findings of [16] that replacing white sugar by adding palm sugar to wheat flour results in a Na/K ratio of less than 1.

Magnesium is an important constituent of all cells and tissues, it is found mainly in bones and muscles; it maintains the ionic balance of the body's fluid media by interacting with ions of other elements; it is part of enzymes associated with the metabolism of phosphorus and carbohydrates; it participates in neuromuscular irritation and activates plasma and bone phosphatase [9]. The daily norm magnesium for an adult human is set at 150 mg in Azerbaijan [4]. In the preferred option A95-WF+10%PS, the amount of magnesium entering the body with bread was 121.63 mg/100 g (Table 2). At the same time, the daily requirement of the human body is provided with 81.1 % magnesium. By consuming 124 g of bread with the additive of A95-WF+10%PS, you can provide the body with 100 % magnesium.

By adding PS to A95-WF, bakery products can be enriched with phosphorus. Phosphorus compounds play an important role in all processes occurring in the human organism: phosphoric acid is involved in the construction of numerous enzymes (phosphatases) that perform chemical reactions in tissues. The human skeletal tissue is formed from salts of phosphoric acid [9]. In Azerbaijan, the daily phosphorus requirement for an adult is set at 730 mg [4]. In the preferred option A95-WF+10%PS, the amount of dietary phosphorus entering the body with bread is 263.0 mg/100 g (Table 2). In this case, the daily requirement of the human body is provided with phosphorus by 36.03 %. By consuming 278 g of bread A95-WF+10%PS, the human body meets 100 % of the dietary phosphorus requirement. Eating bread A95-WF+10%PS in excess of the Azerbaijani norm or the WHO recommended norm will not lead to any adverse consequences

[17].

On average, the calculated values of the content of potassium, magnesium and phosphorus in bread samples deviate from the actual ones by 0.0032, 0.0025 and 0.0749 %. Since the approximation error is less than 7 %, to calculate the share of change in potassium (varied within of 213.36–278.51 mg/100 g), magnesium (varied within of 83.13–140.88 mg/100 g) and phosphorus (varied within of 234.30–277.38 mg/100 g) in bread samples in the technological process, you can use the equations as a regression (Table 3).

The content of calcium, sodium and sulfur in the bread samples with an additive increased slightly and the share of their change was in the range of 42.22–51.22, 505.42–507.42 and 56.75–66.23 mg/100 g (Table 2). Compared to the control bread A95-WF, in an acceptable bread sample A95-WF+10%PS, the content of calcium, sodium and sulfur increased on average by 6.0, 1.58 and 8.32 mg/100 g, respectively.

By adding PS, the amount of calcium in the composition of bread can be increased. Calcium is responsible for the effectiveness of various processes, and its supply in the diet is necessary for the normal function of the human body, he important component of the skeleton, and also helps maintain the structure of cell organelles and regulates intracellular and extracellular fluid homeostasis [18]. According to the SSCA, the daily calcium intake is 950 mg [4]. This is inconsistent with data from [18] that the majority of the world's population consumes <1000 mg calcium daily. In preferred option II, the amount of calcium entering the body with A95-WF+10%PS bread was 48.22 mg/100 g (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day, the amount of calcium entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about 183.24 mg (19.29 % of the norm).

By adding PS to A95-WF, you can increase the sodium content of bread. Sodium salts have a positive effect on the cardiovascular system [19]. For the normal functioning of the neuromuscular system, normal growth and condition of the body play an important role [4]. In this respect, it has been shown that a reduction in the salt content of bread is possible, and an alternative approach involves partial replacement with other, mainly potassium-based salts, which also counteract the effects of sodium [3]. In Azerbaijan, the daily sodium requirement for an adult is set at 575 mg [4]. By adding 10 % PS to A95-WF, you can reduce the amount of table NaCl in the bread recipe to 0.31 %. This means, that assuming an intake of 380 g of A95-WF+10%PS bread per day, you can save 8 mg of NaCl (i. e. reduce Na by 3.2 mg), and accordingly reduce the amount of NaCl added to wheat flour when kneading the dough. Evidence has been found in a variety of randomised controlled experiments that a reduction in sodium consumption can decrease the risk factor of chronic diseases including cardiovascular disease, hypertension, stroke, kidney disease and other non-communicable diseases [19]. However, it is impossible to completely remove salt from the bread recipe. Because the inclusion of salt in bread formulationis crucial as it largely influences the technological processes that occur during breadmaking [20].

Sulfur destroys microbes and parasites, increases immunity, maintains oxygen balance for normal brain functioning, provides cell regeneration and is able to resist tissue destruction by free radicals of the human body, and promotes rejuvenation processes [12]. WHO recommendations amount to 13 mg/kg per 24 h in healthy adults, which for a 70 kg person equates to 910 mg/d. When adding 10 % PS to A95-WF, the amount of sulfur in the preferred option II of bread increases slightly, i. e. by 8.32 mg and the total amount of sulfur in bread A95-WF+10%PS was 65.07 mg/100 g (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day [4], the amount of sulfur entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about 247.27 mg (27.17 % of the norm).

This is good because sulfur has a positive effect on the quality of grain protein and the processing quality of wheat, increases the volume, reduces the hardness and chewiness of bread [21].

Among trace elements, the content of iron and zinc increased significantly (Table 2). When the PS was added to A95-WF in amounts ranging from 5 to 15%, the share of change in iron content was in the range of 68.76-206.26 and zinc 41.32-123.98 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively, compared to control bread. In bread sample A95-WF+10%PS, the content of iron and zinc increased on average by 137.51 and 82.65 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively, compared to the control bread.

Microelements are needed for the human body in very small amounts and have a visible impact on human health. Deficiencies of micronutrients like iron, zinc and other minerals can cause life threatening conditions. Zinc deficiency in the human body results in loss of appetite, skin lesions, impaired taste and smell. It also affects the utilization of VA and the metabolism of carbohydrates and protein. Through the proper selection of food these micronutrients deficiencies can be prevented to a reasonable extent [22].

According to the SSCA, the daily norm for an adult human is set at 9 mg in Azerbaijan [4]. In preferred option II, the amount of iron entering the body with A95-WF+10%PS bread was 1604.23 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day, the amount of iron entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about 6.1 mg (67.8 % of the norm).

In all regions of the world with 1.5 to 2.0 billion people suffering from one or multiple chronic mineral deficiencies [23].

According to the SSCA, the daily zinc intake is 9.4 mg [4]. In preferred bread sample A95-WF+10%PS (option II), the amount of zinc entering the body with bread was 671.75 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day the amount of zinc entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about 2.55 mg (28.33 % of the norm). This is consistent with research by [24] that healthy adults have an absolute need for 2–3 mg zinc per day to compensate for the relatively small loss of zinc in urine, stool, and sweat.

On average, the calculated values of the content of iron and zinc in bread samples deviate from the actual ones by 0.0005 and 0.0022 %. Since the approximation error is less than 7 %, to calculate the share of change in iron (varied within of 1472.64–1665.9 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) and zinc (varied within of 594.19–622.61 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) in bread samples in the technological process, you can use the equations as a regression (Table 3).

The content of iodine and cobalt in the bread samples increased slightly and the share of their change was in the range of 0.24–0.72 and 0.38–1.14 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively (Table 2). In an acceptable bread sample A95-WF+10%PS, the content of iodine and cobalt increased by an average of 0.48 and 0.76 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively, compared with the control bread.

The main component of thyroid hormones is iodine. Its participation contributes to the regulation of the rate of biochemical reactions, energy, water-electrolyte metabolism, body temperature, protein and fat metabolism, metabolism of some vitamins, as well as neuropsychiatric development and growth of the body. Iodine increases oxygen consumption by body tissues [8]. According to the SSCA, the daily iodine intake is 150 μg [4]. Studies also show that iodine intake for adults should be 150 μg per day [25]. In the preferred option bread A95-WF+10%PS, the amount of iodine entering the body with bread was 3.6 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day the amount of iodine entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about 13.68 mg (9.12 % of the norm). This is similar to the results of [26] that of the total 64 bread samples collected for iodine analysis, 18 bread was found to be non-iodized defined as bread with iodine content below 4.5 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ while the rest were iodized (>20

$\mu\text{g}/100 \text{ g}$). However, adding iodate preparations to bread is unacceptable from a chemical point of view. It is advisable to add products to bread that are rich in iodine of natural origin. This is also confirmed in the paper [8], where it is shown that one of these products can be persimmon, which contains $6.4 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ of iodine. By adding PS to A95-WF, you can increase the iodine content in bread.

Cobalt, as a necessary mineral for the human body, is involved in the internal processes of the body. Cobalt is part of vitamin B12 [8]. In the preferred option A95-WF+10%PS, the amount of iodine entering the body with bread was $3.6 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ (Table 2). Assuming an intake of 380 g of bread per day the amount of iodine entering the body with A95-WF+10%PS bread will be about $13.68 \mu\text{g}$. This is similar to the results the paper [27], which showed that levels of cobalt in different bread samples ranged between 3 ± 1 to $10\pm 3 \mu\text{g}/100 \text{ g}$. This is consistent with the results the paper [28] that when assessing the health risk, the level of cobalt in all types of bread ($n=60$) was $6.91 \mu\text{g}/100 \text{ g}$. The paper [29] also shows that in Italy the total consumption of cobalt is $19.68 \mu\text{g}/\text{day}$.

Thus, adding PS to A95-WF can increase the minerals in bread. It was found that when PS is added to A95-WF, the content of potassium, magnesium, phosphorus, iron and zinc in bread with the additive increases significantly. But the content of calcium, sulfur, iodine and cobalt increases slightly. The addition of PS to A95-WF increases the antioxidant and antimicrobial properties of bread, and therefore increases the shelf life of bread. The resulting regression equations make it possible to predict and establish a connection between the share of changes in minerals in the technological process and the increase in their content in bread. Since the approximation errors are less than 7%, this indicates the good quality of the found models. The used PS turned out to be a good raw material for baking bread.

The results of the study proved that the addition of PS to A95-WF during dough kneading allows to increase the nutritional value of bread, to establish the relationship between the proportion of change of mineral substances and increase their content in bread, to expand the range, raw material base and the use of non-traditional raw materials in baking.

The results obtained will be used in the baking industry to establish the nature and determine or select the share of changes in minerals, regulate their content before and after the technological process of processing raw materials and preparing bread with additives.

Further development of research is the improvement or development of appropriate technological regimes for the production of bread with additives to achieve greater preservation of useful substances. The shortcomings of the research include the lack of data on changes in essential amino acids in bread with PS. These data are planned to be obtained by continuing research on the production technology of bread with PS.

Conclusions

It has been established that when PS is added from 5 to 15 % to A95-WF, among the macroelements in bread samples with the additive, the content of potassium, magnesium and phosphorus increases significantly. Compared to control bread, the share of change in their content in the bread samples with the additive was with a discrepancy from the preferred option II for potassium – 43.44 ± 21.72 , magnesium – 38.5 ± 19.25 , phosphorus – $31.7\pm 14.34 \text{ mg}/100 \text{ g}$. However, the content of calcium, sodium and sulfur slightly increases. Compared to control bread, the share of change in their content in the bread samples with the additive was with a discrepancy from the preferred option II for calcium – 6.0 ± 3.0 , sodium – 1.58 ± 0.4 ; sulfur –

8.32 ± 4.16 mg/100 g. Among the microelements in the samples of bread with the additive, the content of iron and zinc significantly increases. Compared to control bread, the share of change in their content in the bread samples with the additive was with a discrepancy from the preferred option II for iron – 137.51 ± 68.76 , zinc – 82.65 ± 41.33 µg/100 g. Among the microelements in the samples of bread with the additive, the content of iodine and cobalt increases slightly. Compared to control bread, the share of change in their content in the bread samples with the additive was with a discrepancy from the preferred option II for iodine – 0.48 ± 0.24 , cobalt – 0.76 ± 0.38 µg/100 g. The study of the nature of changes in mineral substances in the technological process of making bread makes it possible to determine the share of changes in their content (in %). Based on this, it is possible to regulate the content of mineral substances before and after the technological process of processing raw materials and making bread with additives.

References

1. Tsykhanovska, I., Evlash, V., Alexandrov, A., Lazarieva, T., Svidlo, K., Gontar, T.: Design of technology for the rye-wheat bread “Kharkivski rodnichok” with the addition of polyfunctional food additive “Magnetofood.” East.-Eur. J. Enterp., 6 (11 (90)), 48–58 (2017). doi: 10.15587/1729-4061.2017.117279
2. Iorgachova, K., Makarova, O., Khvostenko, K.: The rationale of selecting pastries to be made with waxy wheat flour. East.-Eur. J. Enterp., 2 (11 (80)), 12–18 (2016). doi: 10.15587/1729-4061.2016.65756
3. Butt, M.S., Sultan, M.T., Aziz, M., Naz, A., Ahmed, W., Kumar, N., Imran, M.: Persimmon (*Diospyros kaki*) fruit: hidden phytochemicals and health claims. EXCLI Journal, 14, 542–561 (2015). doi: 10.17179/excli2015-159
4. Resolution of the board of the Food Safety Agency of the Republic of Azerbaijan. Baku. (2021). Available at: <https://e-qanun.az/framework/48615>
5. Guseinova, B.M.: Chemical composition of fruit of persimmon depending on the variety and growing conditions. Woks of the State Nikit. Botan. Gard., 144 (1), 171–175 (2017). Available at: <https://scbook.elpub.ru/jour/article/view/123/105> (in Russian).
6. Gasanova, H.Z.: Fertilization of oriental persimmon (*diospyros kaki*) under the conditions of the Guba-Khachmaz Region of Azerbaijan. Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta, 10 (180), 33–38 (2019). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/udobrenie-vostochnoy-hurmy-diospyros-kaki-v-usloviyah-kuba-hachmazskoy-zony-azerbaydzhana> (in Russian).
7. Takahashi, A., Flanigan, M.E., McEwen, B.S., Russo, S.J.: Aggression, Social Stress, and the Immune System in Humans and Animal Models. Front. behav. neurosci., 12 (2018). doi: 10.3389/fnbeh.2018.00056
8. Bayramov, E., Aliyev, S., Gasimova, A., Guranova, S., Kazimova, I.: Increasing the biological value of bread through the application of pumpkin puree. East.-Eur. J. Enterp., 2 (11(116)), 58–68 (2022). doi: 10.15587/1729-4061.2022.254090
9. Shin, D.-S., Park, H.-Y., Kim, M.-H., Han, G.-J.: Quality Characteristics of Bread with Persimmon Peel Powder. Korean J. Food Cook. Sci., 27 (5), 589–597 (2011). doi: 10.9724/kfcs.2011.27.5.589
10. Tardugno, R., Gervasi, T., Nava, V., Cammilleri, G., Ferrantelli, V., Cicero, N.: Nutritional and mineral composition of persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.) from Central and Southern Italy. Nat. Prod. Res., 36 (20), 5168–5173 (2021). doi: 10.1080/14786419.2021.1921768

11. Bayramov, E.E.: Determination of baking properties of flour by test laboratory baking: guidelines. Ganja: Asgaroglu, 40 (2017). Available at: <https://ru.calameo.com/read/005514285005b26dbb22c> (in Azerbaijan).
12. Bayramov, E., Akbarova, F., Mustafayeva, K., Gurbanova, S., Babayeva, U., Aslanova, M., Nabihev, A.: Application of persimmon syrup to increase the biological value and organoleptic indicators of bread. *East.-Eur. J. Enterp.*, 6 (11 (120)), 69–88 (2022). doi: 10.15587/1729-4061.2022.267161
13. AOAC 930.15: Official Methods of Analysis. In: 18th edn. Association of Official Analytical Chemists, Arlington (2005).
14. One-way analysis of variance. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/One-way_analysis_of_variance
15. Weyh, Ch., Krüger, K., Peeling, P., Castell, L.: The role of minerals in the optimal functioning of the immune system. *Nutrients*, 14(3), 644 (2022). doi: 10.3390/nu14030644
16. Olagunju, A.I.: Influence of Whole Wheat Flour Substitution and Sugar Replacement with Natural Sweetener on Nutritional Composition and Glycaemic Properties of Multigrain Bread. *Prev. Nutr. Food Sci.*, 24 (4), 456–467 (2019). doi:10.3746/pnf.2019.24.4.456
17. Younes, M., Aquilina, G., Castle, L., Engel, K., Fowler, P., Frutos Fernandez, M.J. et al.: Re-evaluation of phosphoric acid–phosphates – di-, tri- and polyphosphates (E 338–341, E 343, E 450–452) as food additives and the safety of proposed extension of use. *EFSA Journal*, 17 (6) (2019). doi: 10.2903/j.efsa.2019.5674
18. Wawrzyniak, N., Suliburska, J.: Nutritional and health factors affecting the bioavailability of calcium: a narrative review. *Nutr. Rev.*, 79 (12), 1307–1320 (2021). doi: 10.1093/nutrit/nuaa138
19. Dunteman, A., Yang, Y., McKenzie, E., Lee, Y., Lee, S. Sodium reduction technologies applied to bread products and their impact on sensory properties: a review. *IJFST*, 56 (9), 4396–4407 (2021). doi: 10.1111/ijfs.15231
20. Simsek, S., Martinez, M.O.: Quality of Dough and Bread Prepared with Sea Salt or Sodium Chloride. *J. Food Process Eng.*, 39 (1), 44–52 (2015). doi:10.1111/jfpe.12197
21. Cai, J., Zang, F., Xin, L., Zhou, Q., Wang, X., Zhong, Y. et al.: Effects of Cysteine and Inorganic Sulfur Applications at Different Growth Stages on Grain Protein and End-UseQuality in Wheat. *Foods*, 11 (20), 3252 (2022). doi:10.3390/foods11203252
22. Singh, P., Prasad, S.: A review on iron, zinc and calcium biological significance and factors affecting their absorption and bioavailability. *J. Food Compos. Anal.*, 123, 105529 (2023). doi: 10.1016/j.jfca.2023.105529
23. Duijsens, D., Alfie Castillo, A.I., Verkempinck, S.H.E., Pälchen, K., Hendrickx, M.E., Grauwet, T.: In vitro macronutrient digestibility and mineral bioaccessibility of lentil-based pasta: The influence of cellular intactness. *Food Chem.*, 423, 136303 (2023). doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136303
24. Maret, W., Sandstead, H.H.: Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 20 (1), 3–18 (2006). doi:10.1016/j.jtemb.2006.01.006
25. Clifton, V.L., Hodyl, N. A., Fogarty, P.A., Torpy, D.J., Roberts, R., Nettelbeck, T. et al.: The impact of iodine supplementation and bread fortification on urinary iodine concentrations in a mildly iodine deficient population of pregnant women in South Australia. *Nutr. J.*, 12 (1) (2013). doi: 10.1186/1475-2891-12-32

26. Longvah, T., Toteja, G.S., Upadhyay, A.: Iodine content in bread, milk and the retention of inherent iodine in commonly used Indian recipes. *Food Chem.*, 136 (2), 384–388 (2013). doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.008
27. Oyekunle, J.A.O., Adekunle, A.S., Ogunfowokan, A.O., Olutona, G.O., Omolere, O.B.: Bromate and trace metal levels in bread loaves from outlets within Ile-Ife Metropolis, Southwestern Nigeria. *Toxicol. Rep.*, 1, 224–230 (2014). doi:10.1016/j.toxrep.2014.05.007
28. Basaran, B.: Comparison of heavy metal levels and health risk assessment of different bread types marketed in Turkey. *J. Food Compos. Anal.*, 108, 104443 (2022). doi:10.1016/j.jfca.2022.104443
29. Filippini, T., Tancredi, S., Malagoli, C., Malavolti, M., Bargellini, A., Vescovi, L., Nicolini, F., Vinceti, M.: Dietary estimated intake of trace elements: Risk assessment in an Italian population. *Expo. Health*, 12, 641–655 (2020). doi: 10.1007/s12403-019-00324-w

XURMA ŞƏRRƏTİNİN ƏLAVƏ EDİLMƏSİ İLƏ ÇÖRƏYİN MİNERAL TƏRKİBİNİN TƏYİNİ

Eldəniz Bayramov¹, Vüqar Mikayılov² və Əhəd Nəbiyev³

^{1,3} Azərbaycan Texnologiya Universiteti, Gəncə, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ e.bayramov@atu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-0798-253X>

² <http://orcid.org/0009-0000-9283-2952>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9171-1104>

XÜLASƏ

Gündəlik pəhrizdə çörək insan organizmini doydurmaq üçün əla qidakırr. Bu istiqamətdə aşqar kimi xurma siropu (PS) geniş çeşiddə çörək məmulatlarının istehsalı üçün əvəz olunmaz ola bilər. Çörəkçilik istehsalında xolesterolun geniş istifadəsini məhdudlaşdırın amillərdən biri onun mineral dəyəri, texnoloji prosesdə onların tərkibindəki dəyişikliklərin xarakteri və nisbəti haqqında kifayət qədər məlumatın olmamasıdır. Odur ki, tədqiqatın məqsədi Hiakume sortundan buğda unu Əzəmətli-95 (A95-WF), xurma siropu (PS) və PS əlavəsi ilə çörəyin mineral dəyərini təhlil etmək və dəyişikliklərin xarakterini və nisbətini müəyyən etməkdir. texnoloji prosesdə onların məzmununda. Ona görə də tədqiqatın məqsədi birinci sort buğda ununun A95-WF, PS və PS əlavə edilmiş çörəyin mineral tərkibini təhlil etməkdir. Məlum olub ki, çörək nümunələrində A95-WF-ə 5, 10 və 15 % PS əlavə edildikdə, q/100 q-da miqdarı xeyli artır: kalium ($43,44 \pm 21,72$), maqnezium ($38,5 \pm 19,25$), fosfor ($31,7 \pm 14,34$); $\mu\text{g}/100 \text{ q}$ -da: dəmir ($137,51 \pm 68,76$) və sink ($82,65 \pm 41,33$) və q/100 q-da miqdarı bir qədər artır: kalsium ($6,0 \pm 3,0$), natrium ($1,58 \pm 0,4$), kükürd ($8,32 \pm 4,16$); $\mu\text{g}/100 \text{ q}$ ilə: yod ($0,48 \pm 0,24$), kobalt ($0,76 \pm 0,38$) A95-WF-ə 10 % PS əlavə etməklə ən yaxşı çörəkdən kənara çıxma ilə. Alınan regressiya tənlikləri ($AE < 7\%$) texnoloji prosesdə əhəmiyyətli dərəcədə dəyişən minerallarda dəyişikliklərin payları ilə onların çörəkdə miqdarının artması arasında əlaqəni proqnozlaşdırmağa və müəyyən etməyə imkan verir.

Açar sözlər: buğda, un, xurma, şərbət, çörək, minerallar.

УСТАНОВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА И ДОЛИ ИЗМЕНЕНИЙ МИНЕРАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛЕБА С ДОБАВЛЕНИЕМ СИРОПА ХУРМЫ

Эльданиз Байрамов¹, Вугар Микаилов² и Ахад Набиев³

^{1,3} Азербайджанский Технологический Университет, Гянджа, Азербайджан

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ e.bayramov@atu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0003-0798-253X>

² <http://orcid.org/0009-0000-9283-2952>

³ <http://orcid.org/0000-0001-9171-1104>

АБСТРАКТ

В ежедневном рационе хлеб является отличным носителем питательных веществ для пополнения организма человека. В этом направлении сироп хурмы (ПС) в качестве добавки может оказаться незаменимым для производства широкого ассортимента хлебобулочных изделий. Одним из факторов, ограничивающих широкое применение холестерина в хлебопекарном производстве, является недостаточная изученность его минеральной ценности, характера и пропорциональности изменения их содержания в технологическом процессе. Поэтому цель исследования - проанализировать минеральную ценность пшеничной муки Азаматли-95 (A95-WF), сиропа хурмы (ПС) сорта Хиакуме и хлеба с добавлением ПС и установить характер и долю изменений. по их содержанию в технологическом процессе. Поэтому целью исследования является анализ минерального состава муки пшеничной А95-ВФ первого сорта, ПС и хлеба с добавкой ПС. Установлено, что при добавлении 5, 10 и 15 % ПС к А95-ВФ в образцах хлеба существенно увеличивается содержание в г/100 г: калия ($43,44 \pm 21,72$), магния ($38,5 \pm 19,25$), фосфора ($31,7 \pm 14,34$); в мкг/100 г: железа ($137,51 \pm 68,76$) и цинка ($82,65 \pm 41,33$) и несколько увеличивается содержание в г/100 г: кальция ($6,0 \pm 3,0$), натрия ($1,58 \pm 0,4$), серы ($8,32 \pm 4,16$). ; в мкг/100 г: йода ($0,48 \pm 0,24$), кобальт ($0,76 \pm 0,38$) с отклонением от лучшего хлеба с добавкой 10 % ПС к А95-ВФ. Полученные уравнения регрессии ($AE < 7\%$) позволяют спрогнозировать и установить связь между долями изменения существенно изменяющихся минеральных веществ в технологическом процессе и увеличением их содержания в хлебе.

Ключевые слова: пшеница, мука, хурма, сироп, хлеб, минеральные вещества.

YAĞLARDA TRANS YAĞ TURŞULARIN TÖYİNİ

Tünzalə Qocayeva¹, Təranə Ağayeva², Rəsmiyyə Məmmədova³

¹ Azərbaycan Qida Təhlükəsizliyi İstututu, Bakı, Azərbaycan

^{2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0009-0004-2703-0119>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

XÜLASƏ

Yağların tərkibində transyağ turşularının istifadəsini minimuma endirmək üçün 30 yanvar 2023-cü il tarixində AQTA kollegiyasının 30 nömrəli qərarı ilə “Yaxılabilən yaqlarda və qatı yaqlarda trans yağ turşularının tənzimlənməsinə dair sanitariya norma və qaydası” təsdiq edilmişdir. Görülən tədbirlərlə əlaqədar Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatı (ÜST) tərəfindən hazırlanan “Ölkələrin Qiymətləndirmə Aləti”ndə Azərbaycan Respublikası 2023-cü ildən 2-ci səviyyədən 3-cü səviyyəyə yüksəlib.

Transyağ turşularının mövcudluğu ehtimalı daha yüksək olan marqarin və spred yaqlarda tənzimləmə sayəsində transyağ turşularının miqdarı (heyvan mənşəli yaqlarda və piylərdə təbii halda yaranan transyağ turşuları istisna olmaqla) məhsulun ümumi yağ tərkibinin ən çoxu 2 faizi həddində müəyyənləşdirilib.

Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatı qida məhsullarında transyağ turşularının azaldılması və ya təmamilə sıradan çıxarılması məqsədilə və bütün bu fəaliyyətlərə nəzarət etmək üçün “Ölkələrin Qiymətləndirmə Aləti”ni hazırlanmışdır. Alətdə cari il üçün 141 dövlət transyağ turşularının aradan qaldırılması istiqamətində gördükleri tədbirlərin növünə görə 4 səviyyə üzrə qruplaşdırılıb. Dördüncü səviyyəyə transyağ turşularının azaldılması (və ya sıradan çıxarılması) ilə bağlı ənyaxşı təcrübəyə malik ölkələr, üçüncü səviyyəyə isə ən yaxşı təcrübəyə nisbətən daha az tədbirlərə sahib dövlətlər aid edilib.

Açar sözlər: transyağ turşuları, gövşəyən heyvan mənşəli yaqlar, bitki mənşəli yaqlar, marqarin, spredlər.

Giriş

Trans yağ turşuları çox qədim zamanlardan müasir dövrə qədər insan qidalanmasında yer almaqdadır. Çünkü, inək və qoyun kimi gövşəyən heyvanların südlərində və yaqlarında az miqdarda trans yağ turşularına rast gəlinir. [1]

Trans yağ turşuları- bir və ya daha çox ikiqat rabitəyə malik doymamış yağ turşularının trans konfiqurasiyasıdır. Onlar həm təbii halda, həm də qidaların istehsal prosesləri zamanı əmələ gəlir və çoxsaylı qidaların tərkibində olurlar, məsələn: süddə və ya qismən hidrogenləşdirilmiş yaqlarda, həmçinin onlardan hazırlanan məhsullarda. [2]

Trans yağ turşularının orqanizmdə müsbət funksiyası məlum deyil. Əksinə, onların istehlakının səbəb olduğu maddələr mübadiləsinə mənfi təsirləri aydın şəkildə sübut edilmişdir. Trans yağ turşularının yüksək qəbulu sağlamlığa zərərli təsir göstərir, çünkü lipid metabolizmasının pozulması riski (triqliseridlərin, həmçinin ümumi və LDL xolesterol

konsentrasiyalarının artması və qanda HDL xolesterol konsentrasiyalarının azalması ilə) artır. Trans yağ turşularının qəbulunun artması ilə koroner ürək xəstəliyi (ÜİX) riski də artır [3-6].

Ədəbiyyat icmalı

Trans yağ turşuları təbii olaraq ilk növbədə gövşəyən heyvanların işgənbəsində meydana gələn mikroorganizmlər tərəfindən istehsal olunur və onların yedikləri qidadan yağ turşularını hidrogenləşdirir. Buna görə də, gövşəyən heyvanların süd yağında və ehtiyat yağında əhəmiyyətli miqdarda trans yağ turşuları var; Bura, məsələn, trans-vaksenik turşu daxildir [7-10].

Qida texnologiyasında hidrogenləşdirmə üsulundan yağların teksturasını və sabitliyini dəyişdirmək üçün istifadə olunur (yağ sərtləşməsi). Marqarin yaqlar doymamış yağ turşularını doymuş yağ turşularına çevirərək istehsal olunur.

Doymamış yağ turşuları qismən bərkidildikdə, əvvəlcə ikiqat bağları olan yağ turşuları əmələ gəlir. Bu ikiqat bağlar həm sis, həm də trans konfiqurasiyalarında mövcud ola bilər. Yalnız bərkimmiş yağların yağ turşuları tamamilə doymuşdur. Nümunə olaraq iki iki qat rabitəsi olan linolin turşusundan (C18:2) istifadə edildikdə, hidrogenləşmə yolu ilə əvvəlcə sis-olein turşuya (C18:1 sis 9) və daha sonra trans-elaid turşusuna (C18:1 trans 9), daha da sərtləşəndə doymuş stearin turşusu (C18:0) əmələ gəlir.

Bitki yağlarının termiki emalı zamanı hidrogenləşmə ilə yanaşı, trans yağ turşuları da əmələ gələ bilər. Buna arzuolunmaz ləzzətlərin çıxarıldığı bitki yağlarının emalının alt prosesi olan dezodorizasiya sübut ola bilər.

Həmçinin tədqiqatlarla sübut olunmuşdur ki, yaqları və piyləri yüksək temperaturda və təkrar-təkrar qızdırıldıqda trans yağ turşuları əmələ gələ bilər. Bununla belə, əmələ gələn trans yağ turşularının miqdarı temperaturdan, qızdırma müddətindən, yağıın tərkibindən və həmçinin istifadə olunan qabların materialından asılıdır. Bu şəkildə əmələ gələn trans yağ turşularının nə kimi funksiyalar yerinə yetirdiyi tam aydın deyil.

Əvvəlcə hidrogenləşdirilmiş bitki yaqları ucuz başa gəldiyi üçün kərə yağına alternativ olaraq nəzərdə tutulmuşdu. 1960-1980-ci illər arasında qida rasionunda heyvan və tropik yağların dəyişdirilməsini tələb edən tövsiyələrə görə qismən hidrogenləşdirilmiş yağların təsviri artmışdır. O dövrdə qismən hidrogenləşdirilmiş yağ həm xammalına, həm də dayanıqlığına, dəyərinə, mövcudluğuna və funksionallığına görə daha sərfəli hesab edilirdi. Bu yağların qida istehsalına daxil olması nəticəsində trans yağ turşularının qəbulu da əhəmiyyətli dərəcədə artmışdır [11].

Gövşəyən heyvanlardan alınan yaqlar.

İnək südü və inək südü məhsullarında trans yağ turşusunun tərkibinin təhlili ümumi yağıın 1,8%-8,6%-i arasında güclü dalgalanmalar olduğunu göstərir. Səviyyələr əsasən heyvandarlıq və qidalanma şəraitindən, daha az cinsdən, yaşdan və laktasiya mərhələsindən asılıdır.

Qoyun pendirində keçi və inək südü pendirindən orta hesabla daha yüksək səviyyədə trans yağ turşuları var (ümumi yağıın 3%-nə qarşı 5%). Qoyun və quzu ətinin yağ tərkibində mal ətindən daha çox trans yağ turşuları var (ümumi yağıın 2-7%-nə qarşı 9%-8%-ə qarşı) [12]. Bu məhsullardakı bütün trans yağ turşuları arasında trans-vaksenik turşu ən çox yayılmışdır və ümumi trans yağ turşusunun çəkisinin 30-50%-ni təşkil edir.

Maraqlıdır ki, gövşəyən heyvanların yağında olan trans yağ turşuları, konyuqasiya olunmuş linolin turşular (CLA) istisna olmaqla, sənaye emalı nəticəsində əldə edilən trans yağ turşuları ilə eynidir. Bununla belə, fərdi trans yağ turşuları yaqlarda çox fərqli miqdarda və nisbətlərdə olur.

Gövşəyən heyvanların piyində C18:1 trans yağ turşuları təxminən 60% C18:1 trans-11, trans yağ turşuları isə C18:1 trans-6 ilə C18:1 trans-10 və C18:1 trans-12 ilə C18 arasındadır: Hər biri trans-16 bütün trans yağ turşularının 5%-dən azını təşkil edir.

Sənaye üsulu ilə işlənmiş yaqlarda C18:1 trans 10 və C18:1 trans-11 ən çox yayılmış C18:1 trans yaq turşularıdır və hər biri təxminən 20% təşkil edir. Bunun əksinə olaraq, digər C18:1 izomerləri daha az miqdarda olur [13].

Bitki yaqları

Qismən hidrogenləşdirilmiş bitki yaqlarında trans-elaid turşusu ən çox yayılmış trans yaq turşusudur və bütün trans yaq turşularının çəkisinin 20-30%-ni təşkil edir.

Əvvəlcə marqarin trans yaq turşularının əsas mənbəyi idi. Ancaq, marqarin indi istehlak edilən ümumi qidaların miqdalarının 10%-dən əhəmiyyətli dərəcədə azını təmin edir.

Bir neçə il əvvələ qədər kommersiya məqsədləri üçün marqarin (sənaye marqarini) istifadəsi istisna idi, çünki bəzən tərkiblərində yüksək miqdarda trans yaq turşuları rast gəlinirdi [14]. Müvafiq olaraq, çörək və un məmulatları da, digərləri ilə yanaşı, əhəmiyyətli miqdarda trans yaq turşularını ehtiva edir. Bununla belə, istehsalçıların məqsədönlü tədbirləri nəticəsində sənaye marqarinlərdəki trans yaq turşularının səviyyəsi son illərdə çox aşağı səviyyəyə endirilib ki, bu da bəzi hallarda hətta hədəfdən də aşağıdır [15].

Tərəvəz marqarinin məişətdə azaldılmasına yaqların bərkidilməsi ilə nail olunub. Azərbaycanda bu nəticələr orta hesabla 17-22%-dən (1995/96) 2%-dən (2008) aşağı düşdü.

Yalnız bir növ yağıdan hazırlanan marqarinlər istisnadır. Günəbaxan marqarini məs: 97% günəbaxan yağı olmalıdır. Sərtləşmiş yaq və maye yaq qarışığının ilə optimal konsistensiyaya nail olmaq mümkün deyil, bu səbəbdən yağıın bir hissəsi qismən bərkidilməlidir. İstehsal prosesinə görə pəhriz marqarinlərdən heç bir trans yaq turşusu olmamalıdır.

Tədqiqat obyekti və metodikası

Tədqiqat obyekti olaraq müxtəlif adla istehsal olunan və ya ölkimizə idxlən yaqların nümunələri götürülmüşdür. Götürülən nümunələrin keyfiyyətinin müəyyən edilməsi üçün Azərbaycan Qida Təhlükəsizliyi İnstitutunun tərkibində fəaliyyət göstərən laboratoriyada yaq turşu tərkibinin müəyyənləşdirilməsi üçün müayinə aparılmışdır. Müayinə qaz xromotoqrafi cihazı (GC) vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Yaq nümunələri metoda uyğun olaraq müvafiqnəmənə hazırlığı prosesindən keçidikdən sonra cihaz vasitəsilə analiz olunmuşdur. Analiz nəticəsində əldə edilən xromotogramlardan müayinə edilən yaqdakı trans yaq miqdaları müəyyənedilmişdir.

Trans izomerlər müayinə gedışatı

Trans izomerləri əsasən bitki mənşəli yaqlarda və ya onların heyvan mənşəli yaqlar vəpiylərlə qarışığından əldə edilən yaqlarda təyin edilir. Müayinə ISO 12966-4:2015 metoduna əsasən yaqların tərkibində yaq turşularının metil efirlərinin (FAME) müəyyən edilməsi ilə aparılır. Nümunə hazırlığı ISO 12966-2:2017 metoduna əsasən qəleviləşdirmək yolu ilə həyata keçirilir. Metoda uyğun olaraq, marqarin və yaxud bitki spred yağıdırsa, bu zaman homogenizə olunmuş nümunədən 50 qr analitik tərəzidə çəkilir və bir saat ərzində, 50 °C temperaturda termostatda əridilir. Bu zaman nümunə yaq fazasına ayrılır. Əridilmiş nümunənin üst yaq fazası filtr kağızından süzülür. Daha sonra süzülmüş nümunədən 0.5 q sentrifuqa tubuna çəkilir, üzərinə 5 ml n-Hexane əlavə edilib qarışdırılır. Sonra 200 µl KOH- methanol məhlulu əlavə edilir. 1 dəqiqə vortex cihazında qarışdırılır və 5 dəqiqə gözlənilir. 0.5 q Na2SO4 əlavə edilib 3 dəqiqə 900 dövr ərzində otaq temperaturunda sentrifuqalanır. Sentrifuqadan çıxarılmış nümunə viala çəkilir və GC-də oxudulması üçün cihaza yerləşdirilir. Nümunə cihazda 37 dəqiqə ərzində oxudulur. Daha sonra cihazda yaranmış piklər integrallanır. İnteqrallanma bitdikdən sonra C18:1Tvə C18:2T yaq turşuları izomerlərinin göstəriciləri cəmlənir.

Cihazda kalibrasiya əyrisinin qurulması üçün Supelco 37-Component FAME Mix analitik

standartından istifadə olunmuşdur.

Tədqiqatın nəticələrinin təhlili. Azərbaycan Respublikası Qida Təhlüksizliyi Agentliyinin (AQTA) 2020-2023-cü illərdə pəspublikamızda istehsal olunan və xaricdən gətirilən yağı məhsullarının nümunələrində qiymətləndirmə aparmış və aşağıdakı nəticələr alınmışdır. Alınan nəticələr illər üzrə cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 1. 2020-ci ildə aparılmış tədqiqat nəticələri

Sıra	Nümunənin daxil olma tarixi	Akt nömrəsi	Müayinə nəticəsi
1	28.04.2020	Bərk marqarin	0,46
2	12.05.2020	Bitki-yağ spredi	0,52
3	03.06.2020	Bitki-yağ spredi	0,82
4	08.07.2020	Bitki-yağ spredi	0,89
5	20.08.2020	Bitki-yağ spredi	7,33
7	31.08.2020	Bitki-yağ spredi	0,25
8	07.09.2020	Bitki-yağ spredi	1,01
9	14.09.2020	Bitki-yağ spredi	0,61
10	16.09.2020	Marqarin	0,24
11	21.09.2020	Bitki-yağ spredi	6,73
12	25.09.2020	Qarışık bitki tərkibli yağı	1,36
13	08.10.2020	Bitki-yağ spredi	0,14
14	13.10.2020	Duzsuz bitki süd tərkibli pasta	0,43
15	16.10.2020	Bitki-yağ spredi	0,25
16	19.10.2020	Bitki-yağ spredi	0,16
17	21.10.2020	Bitki yağ tərkibli spred	0,3
18	22.10.2020	Kərə bitki tərkibli spred	0,45
19	19.11.2020	Bitki-yağ tərkibli spred	1,32
20	04.12.2020	Bitki-yağ spredi	1,85
21	09.12.2020	Bitki-yağ spredi	0,15
22	25.12.2020	Bitki-yağ spredi	0,44

Cədvəl 2. 2021-ci ildə aparılmış tədqiqat nəticələri

Sıra	Nümunənin daxil olma tarixi	Akt nömrəsi	Müayinə nəticəsi
1	16.03.2021	Bitki-yağ spredi	0,32
2	19.03.2021	Bitki-yağ spredi	0,26
3	12.04.2021	Bitki-yağ spredi	0,46
4	13.04.2021	Bitki-yağ spredi	1,29
5	07.05.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,39
6	29.07.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	1,24
7	29.07.2021	Əridilmiş bitki yağı	1,56
8	30.11.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,53
9	01.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,16
10	02.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,24
11	02.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,65
12	02.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,65
13	06.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,25
14	07.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,34
15	07.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	0,97
16	16.12.2021	Bitki-yağ tərkibli spred	1,53

Cədvəl 3. 2021-ci ildə aparılmış tədqiqat nəticələri

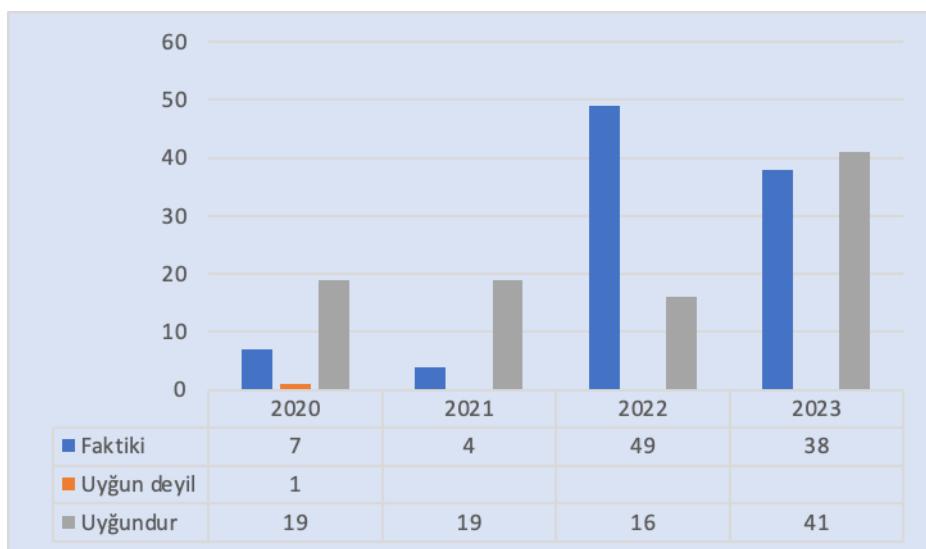
Sıra	Nümunənin daxil olma tarixi	Akt nömrəsi	Müayinə nəticəsi
1	06.01.2022	Bitki-yağ spredi	0,32
2	07.01.2022	Bitki-yağ tərkibli şokoladlı spred	0,45
3	19.01.2022	Bitki-yağ tərkibli spred	0,3
4	13.04.2022	Bitki-yağ spredi	0,3
5	01.07.2022	Bitki-yağ spredi	0,84
6	18.11.2022	Bitki-yağ spredi	<0,05
7	02.12.2022	Bitki-yağ spredi	<0,05
8	22.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,08
9	23.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,42
10	23.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,25
11	23.12.2022	Marqarin	0,16
12	23.12.2022	Marqarin	<0,05
13	23.12.2022	Bitki-kərə tərkibli spred	0,09
14	23.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,38
15	23.12.2022	Bitki-yağ spredi	1,27
16	24.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,31
17	24.12.2022	Bitki-yağ spredi	0,15
18	26.12.2022	Bitki tərkibli spred	0,25
19	26.12.2022	Bitki tərkibli spred	0,14
20	26.12.2022	Bitki tərkibli spred	0,12
21	27.12.2022	Kərə yağı	0,35
22	28.12.2022	Kərə yağı	0,47
23	28.12.2022	Kərə yağı	0,4
24	28.12.2022	Kərə yağı	0,18
25	28.12.2022	Kərə yağı	1,51
26	28.12.2022	Bitki-yağ spredi	1,21

Cədvəl 4. 2023-ci ildə aparılmış tədqiqat nəticələri

Sıra	Nümunənin daxil olma tarixi	Akt nömrəsi	Müayinə nəticəsi
1	12.01.2023	Bitki-yağ spredi	0,18
2	12.01.2023	Bitki-yağ spredi	0,25
3	24.01.2023	Bitki-yağ spredi	1,65
4	24.01.2023	Bitki-yağ spredi	1,9
5	02.02.2023	Kərə yağı	0,6
6	02.02.2023	Kərə yağı	0,54
7	14.02.2023	Bitki-yağ spredi	0,67
8	14.02.2023	Bitki-yağ spredi	0,6
9	14.02.2023	Bitki-piy tərkibli spred yağ	1,62
10	23.02.2023	Bitki-piy tərkibli spred yağ	0,37
11	28.02.2023	Kərə yağı	0,35
12	28.02.2023	Kərə yağı	0,7
13	31.03.2023	Qənnadı piy	0,11
14	05.04.2023	Marqarin	0,63
15	05.04.2023	Bitki-yağ spredi	0,09
16	06.04.2023	Marqarin	0,09
17	10.04.2023	Marqarin	0,38
18	10.04.2023	Bitki-yağ spredi	0,76

19	10.04.2023	Bitki-yağ spredi	0,45
20	14.04.2023	Kərə tərkibli spred	0,28
21	18.04.2023	Kərə tərkibli spred	0,16
22	18.04.2023	Kərə tərkibli spred	1,74
23	05.05.2023	Bitki-piy tərkibli spred	0,06
24	23.08.2023	Marqarin	<0,05
25	25.08.2023	Marqarin	0,25
26	01.09.2023	Süd yağı əvəzedicisi	0,29
27	01.09.2023	Marqarin	0,24

Ümumilikdə 2020-2023-cü illər 194 yağı nümunəsi üzərində aparılmış tədqiqat nəticələrinə əsasən yalnız bir nümunədə trans yağı turşularının miqdarının texniki-normativ sənədlərə əsasən uyğun olmadığı aşkar edilmişdir. Digər nümunələrin nəticələri isə tarsı yağı turşularının miqdarının yol verilən 2%-dən aşağı olduğu müəyyən edilmişdir.



Aparılan tədqiqatlardan da görünür ki, respublikamızda yağların tərkibində transyağ turşularının miqdarı texniki-normativ sənədlərin tələblərinə əsasən yol verilən həddən aşağıdır. Bunun nəticəsi olaraq Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatı (ÜST) tərəfindən hazırlanan “Ölkələrin Qiymətləndirmə Aləti”ndə Azərbaycan Respublikası 2023-cü ildən 2-ci səviyyədən 3-cü səviyyəyə yüksəlib.

Ədəbiyyat

- İ.Ə.Əhmədov, Ə.M.Əzimov, N.X.Musayev. “Yeyinti yaqları”, “Süd və süd məhsullarının ekspertizası”. Dərslik. Bakı, “Çaqşıoğlu” nəşriyyatı, 2002.
- В.И.Варифус, Ю.Т.Жук и др. Товароведение продовольственных товаров. –М: Экономика, 1976.
- В.Н.Гончарова, Е.Я.Голощапова. Товароведение пищевых продуктов. М: Экономика, 1990.
- Э.Ф.Бухтарева и др. Товароведение пищевых жиров, молоко и молочных продуктов. – М, Экономика, 1985. 11.Химический состав пищевых продуктов. /Под.ред.

И.М.Скурихина. – М.Агропромиздат, 1987

5. ГОСТ 29415-98. Маргарин. Общие технические условия.
6. ГОСТ 28414-90. Жиры для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности. Общие технические условия.
7. Aaltonen J, Ojala T, Laitinen K et al.: Impact of maternal diet during pregnancy and breastfeeding on infant metabolic programming: a prospective randomized controlled study. *Eur J Clin Nutr* 65 (2011) 10–19
8. Bähr M, Jahreis G, Kuhnt K: Trans-Fettsäuren in Lebensmitteln auf dem deutschen Markt und in Humangeweben. *Ernährungs Umschau* 58 (2011) 478–485
9. Brouwer IA, Wanders AJ, Katan MB: Effect of animal and industrial trans fatty acids on HDL and LDL cholesterol levels in humans – a quantitative review. *PLoS ONE* (2010) doi: 10.1371/journal.pone.0009434
10. Brückner J: Trans-Fettsäuren: gesundheitliche Aspekte des Verzehrs. *Ernährungs Umschau* 42 (1995) 122–126
11. Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde (BLL): Leitlinien zur Minimierung von trans-Fettsäuren in Lebensmitteln. (2012) <https://www.bll.de/de/lebensmittel/ernaehrung/fett/tfa-trans-fettsaeuren> (eingesehen am 08.04.2016)
12. Craig-Schmidt M, Teodorescu C: Trans fatty acids in foods. In: Chow CK (Hrsg.): Fatty acids in foods and their health implications. CRC Press, Boca Raton, 3., überarbeitete Auflage (2008) 377–438
13. Stender S, Astrup A, Dyerberg J: A trans European Union difference in the decline in trans fatty acids in popular foods: a market basket investigation. *BMJ Open* 2 (2012) doi: 10.1136/bmjopen-2012-000859
14. Jud M: trans-Fettsäuren in Lebensmitteln. In: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (Hrsg.): Berichte zur Lebensmittelsicherheit. Springer, Basel (2009)
15. Jirzik K: Trans-Fettsäuren in Feinen Backwaren und Margarinen. In: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (Hrsg.): Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2014 – Bundesweiter Überwachungsplan 2014, Berlin (2016).
16. Yanai H, Katsuyama H, Hamasaki H et al.: Effects of dietary fat intake on HDL metabolism. *J Clin Med Res* 7 (2015) 145–149

DETERMINATION OF TRANS FATTY ACIDS IN OILS

Tunzale Gojayeva¹, Tarana Aghayeva², Rasmiyya Mammadova³

¹ Azerbaijan Institute of Food Safety, Baku, Azerbaijan

^{2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0009-0004-2703-0119>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

ABSTRACT

In order to minimize the use of trans fatty acids in oils, on January 30, 2023, the "Sanitary norms and rules on the regulation of trans fatty acids in edible oils and solid fats" was approved by the decision No. 30 of the AQTA board. Due to the measures taken, the Republic of Azerbaijan has

risen from the 2nd level to the 3rd level in the "Country Assessment Tool" prepared by the World Health Organization (WHO).

Due to the regulation in margarine and spread oils, where the presence of trans fatty acids is more likely, the amount of trans fatty acids (except for trans fatty acids that occur naturally in animal fats and oils) is limited to a maximum of 2 percent of the total fat content of the product.

The World Health Organization has developed the "Country Assessment Tool" to monitor and monitor all of these efforts to reduce or eliminate trans-fatty acids in food products. In the tool, for the current year, 141 states are grouped into 4 levels according to the type of measures they have taken to eliminate trans fatty acids. The fourth level includes countries with the best practices in reducing (or eliminating) trans fatty acids, and the third level includes countries with fewer measures than best practices.

Keywords: trans fatty acids, ruminant fats, vegetable fats, margarine, spreads.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРАНСЖИРНЫХ КИСЛОТ В МАСЛАХ

Тунзале Годжаева¹, Тарана Агаева², Расмия Мамедова³

¹ Азербайджанский Институт Безопасности Пищевых Продуктов, Баку, Азербайджан

^{2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0009-0004-2703-0119>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ resmiyye.mammadova.e@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

АБСТРАКТ

В целях минимизации использования трансжириных кислот в маслах 30 января 2023 года решением АКТА №30 утверждены «Санитарные нормы и правила регулирования содержания трансжириных кислот в пищевых маслах и твердых жирах». доска. Благодаря принятым мерам Азербайджанская Республика поднялась со 2-го на 3-й уровень в «Инструменте оценки страны», подготовленном Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ).

В связи с регулированием в маргарине и спред-маслах, где присутствие трансжириных кислот более вероятно, количество трансжириных кислот (за исключением трансжириных кислот, которые естественным образом встречаются в животных жирах и маслах) ограничивается максимум 2 процентами. от общей жирности продукта.

Всемирная организация здравоохранения разработала «Инструмент страновой оценки» для мониторинга и мониторинга всех этих усилий по сокращению или устраниению трансжириных кислот в пищевых продуктах. В инструменте на текущий год 141 государство сгруппировано на 4 уровня в зависимости от типа мер, которые они приняли для ликвидации трансжириных кислот. Четвертый уровень включает страны с передовой практикой по сокращению (или ликвидации) трансжириных кислот, а третий уровень включает страны, в которых меньше мер, чем передовая практика.

Ключевые слова: трансжириные кислоты, жиры жвачных животных, растительные жиры, маргарин, спреды.

THE ROLE OF NUTRITION IN ENSURING HEALTHY LIVING

Fariz A. Amirli¹, Zaur Z. Aghamaliyev², Irada G. Abdullayeva³, Ziyarat N. Pashayeva⁴, Durna B. Aghamaliyeva⁵

^{1,2,3,4,5} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

^{2,4,5} Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² zauraghama- yev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

³ irada.abdullayeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-5077-9006>

⁴ zauraghama- yev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

⁵ zauraghama- yev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7458-6954>

ABSTRACT

The article discusses the development of priority areas of modern nutrition, such as the organization of healthy nutrition of the population and the role of proper nutrition in ensuring a healthy life. Proper nutrition is the most important factor that ensures human health, resistance to external negative influences, his ability to work, which determines the quality and duration of his life. The article also discusses current trends in the development of food biochemistry and issues related to the study of the characteristics of metabolic processes in the body. The ways of nutrition correction, and optimization by nutritional value are determined. A special place is given to the analysis of specialized products, including dietary supplements. As an optimal nutritional formula, the formula of a balanced diet for adults by academician A.A. Pokrovsky.

Keywords: healthy nutrition, balanced nutrition, rational nutrition, balanced diet, foodstuffs of the 21st century.

Introduction

Ensuring the proper nutrition of the population is a complex and multifactorial process that can be achieved by considering the basic components of food products, transformations during storage and processing, as well as the physiological significance of the basic components of food products [1, 2].

When it comes to the state policy in the field of proper nutrition, a complex of measures aimed at creating conditions that meet the demand for rational nutrition of the population is understood. This involves considering its traditions, values, economic situation, and ensuring the fulfillment of the demand for rational nutrition [by the population].

In our era, among the fundamental problems faced by human society, some of the most prominent ones can be noted as follows:

- provision of food for the world population;
- energy supply;
- raw materials, including water supply;
- environmental protection, ecological and radiation safety of the planet's inhabitants;
- mitigation of the negative consequences of intensive production activities and protecting people from the consequences of these negative activities.

One of the most important and complex issues among these problems is the provision of food for the world population. Food products actively influence the human body from the moment of birth until the last days of life. Substances entering the human organism through food undergo complex biochemical transformations during metabolism, converting food substances into the structural elements of cells. These converted food substances supply our organism with plastic material and energy, create essential physiological and cognitive performance, determine human health, activity, lifespan, and reproductive ability.

Therefore, the nutritional status is one of the most crucial factors determining the health of a nation. Food products not only meet the basic nutritional needs and energy demands of individuals but also fulfill preventive and therapeutic functions.

Nutritional physiology studies the impact of food substances on the human body, optimal conditions for their digestion and absorption, and the individual's demand for these food substances. Food products used for consumption are characterized by the chemical nature of their components and their diversity in composition.

Nutritional Theories and Concepts

The formulation of scientific ideas about the role of nutrition and food substances in life processes began only in the mid-19th century. Scientific achievements related to the discovery of vitamins, microelement ions, clarification of the structure of proteins, fats, carbohydrates, and nucleic acids, as well as research on the role of microelements in the organism's life, the organization and structure of biological systems, are included in this period [3, 4].

The nature of the first scientific paradigm of nutrition is to provide the body with the necessary food substances for normal functioning and the liberation from its waste components.

At the end of the 19th century and the beginning of the 20th century, the theory of balanced nutrition was formulated based on three main principles by the academician A.A. Pokrovsky of the Academy of Medical Sciences [1, 7]:

- The intake of substances with ideal nutrition perfectly corresponds to their loss.
- The absorption of nutritious substances is ensured through the destruction of food structures and the utilization of both organic and inorganic substances by the organism.
- The body's energy expenditure must be balanced with energy intake.

According to this concept, ensuring a normal life is possible by providing the body with the necessary quantity of food from five essential classes:

- energy sources – proteins, fats, carbohydrates;
- essential amino acids;
- vitamins;
- essential fatty acids;
- inorganic elements.

Water, although not a nutrient, is essential for physiological processes in the human body, (such as respiration, perspiration, etc.), to take place in order to sustain life.

Typically, the body utilizes about 300-400 ml of metabolic (endogenous) water released during biological oxidation processes. The remaining portion of the daily requirement (1750-2200ml) should be supplied to the body through water obtained from food.

Thus, this theory is based on determining the proportions of individual food substances in the diet that reflect the amount of metabolic reactions supporting the life activity of the organism, as well as the compatibility with chemical transformations occurring in fermentative systems within

the organism. However, a balanced approach to nutrition has led to the misconception that only the digested food components in the body are valuable, and the rest belong to waste, which is not accurate [5, 6].

The further development of science and medicine, particularly in the 1990s, led to the formulation of the theory of adequate nutrition by the Russian nutritionist Academician A.M. Ugolev. This theory is based on four main principles [7]:

- Food is digested both by the organism and by bacteria residing in the digestive tract.
- The absorption of food substances by the organism is ensured through the activity of bacteria that remove them from food and synthesize additional food substances.
- Normal nutrition is not based on the intake of a single type of food but is dependent on the intake of various foods and regulatory substances.
- Physiologically important components of food are called "dietary fibers", which are considered to be essential ballast substances.

"Dietary fibers" are biopolymer components of plant-origin foods that encompass non-digestible polysaccharides (cellulose, hemicellulose, pectins, and native protopectins) and polyphenol compounds. Cellulose and hemicellulose are essentially indigestible components, while pectins and polyphenols are digestible polymers [8-13].

Indigestible dietary fibers exert a stimulatory effect on peristalsis (the rhythmic contraction and relaxation of muscles in the walls of the intestines), while digestible dietary fibers act as sorbents and a nourishing substrate for intestinal microflora.

The theory of adequate nutrition formulates the basic principles that ensure rational nutrition by considering the entire complex of food substances, their metabolic processes, and the compatibility of chemical substances with the individual characteristics of the body's ferment systems [3, 4, 10].

Rational nutrition is based on three fundamental principles:

1. Maintaining an energy balance, considering the adequacy of energy supplied through food, and the energy expended in vital activity processes.
2. Meeting the organism's demand with the optimal quantity and proportion of food substances.
3. Adhering to a specific schedule and frequency of meals, as well as maintaining a balanced distribution of food in each meal.

The energy supplied through food is utilized for the maintenance of basal metabolic exchange, the specific dynamic activity of food, and muscle activity.

Basal metabolism is the minimum amount of energy required to sustain an individual's life in a state of complete rest (under comfortable conditions, including during sleep).

The amount of energy required to maintain basal metabolism varies based on factors such as age, gender, environmental conditions, etc. For example, for a person who is 30 years old and weighs 65 kg, it may be around 1570 kcal, while for a 30-year-old woman weighing 55 kg, it could be around 1120 kcal.

Even the intake of a small amount of food requires energy, which is referred to as the specific dynamic action of food. In conditions of mixed nutrition, the increase in basal metabolic exchange due to the optimal consumption of substances and the specific dynamic effect of food accounts for an average of 10-15%, equivalent to about 140-160 kcal per day.

The overall energy consumption for the fulfillment of all functions supporting human life processes, taking into account gender and the type of occupational activity, is presented in Tab. 1.

Table 1. Average Daily Energy Expenditure (kcal).

Gender	Physical Work	Mental Work
Females	2750-3000	2550-2800
Males	2350-2550	2200-2400

Energetic metabolism in children and the elderly is lower compared to average indicators. Therefore, the energy balance is the ratio between consumed and expended energy. According to the second principle of rational nutrition, the diet should include substances from each of the five food classes, each playing its specific role.

It has been shown that the optimal ratio of proteins, fats, and carbohydrates in the diet is close to 1:1:4 for the nutrition of a generally healthy individual. With increased energy intake and the associated increase in overall requirements, the composition of fats and carbohydrates in the diet should be increased to a lesser extent than proteins.

Rational nutrition's third principle is based on four main rules: 1. Regularity in nutrition, considering the complex of substances that ensure normal digestion; 2. Fractional nutrition throughout the day, with 3-4 meals; 3. Rational selection of foods in each intake; 4. Optimal distribution of meals throughout the day, with no more than one-third of the daily diet consumed in a single meal.

The regularity of nutrition is associated with adherence to meal times, during which the reflex development of gastric juice secretion occurs. This ensures the normal digestion and absorption of food in the body.

The rational distribution of food throughout the day, based on the quantity and energy value of the consumed food, ensures an equal load on the digestive system. This allows for the timely provision of the necessary energy and nutrients to the body.

The formation of food in each meal should provide optimal conditions for its assimilation. Products containing animal proteins are recommended for consumption in the first half of the day, while in the second half, it is more advisable to consume dairy and vegetable products.

The optimal distribution of food throughout the day varies based on age, physical activity, and daily routine. For middle-aged individuals, the most rational approach is to have four meals a day, while for the elderly, five meals a day with intervals of 4-5 hours between meals are recommended.

In Japan, a concept of healthy nutrition has been formulated concerning the creation of "physiological functional foods". This concept involves understanding the intake of foods that benefit human health, enhance resistance against diseases, and allow individuals to maintain an active lifestyle for an extended period [14]. The positive effects of functional foods on health include:

- lowering cholesterol levels in the blood;
- maintaining healthy teeth and mucous membranes;
- providing energy;
- reducing the risk of certain forms of cancer.

The consumption characteristics of functional foods include three components: nutritional value, taste, and physiological effects.

Compared to ordinary daily products, functional foods should have a healthy, balanced diet and be safe in terms of nutritional value. These requirements apply not only to individual

ingredients but also to the overall product.

Healthy food products, in the current ecological situation, play a role in preventing aging in the body. The concept of balanced nutrition is based on determining the ratios of individual food substances in the diet, reflecting the totality of metabolic reactions characterizing the chemical processes ultimately ensuring the vital activity of the organism.

For a balanced diet, the formula (according to A.A. Pokrovsky) presents the food components that meet the physiological characteristics of the body, as shown below (Table 2).

Table 2. Balanced Diet Principles for Adults According to A.A. Pokrovsky

Water, g	1750-2200	Minerals, mg:	
Including:		Calcium	800-100
Beverages (water, tea, coffee, etc.)	800-1000	phosphorus	1000-1500
Soups	250-500	sodium	4000-6000
Food products	700	Potassium	2500-5000
Proteins, g	80-100	Chlorine	5000-7000
Including:		Magnesium	300-500
Essential amino acids:		Iron	15
Tryptophan	1	Zinc	10-15
Leucine	4-6	Manganese	5-10
Isoleucine	3-4	Chromium	2-2,5
Valine	4	copper	2
Theonine	2-3	cobalt	0,1-0,2
Lysine	3-5	Molybdenum	0,5
Methionine	2-4	Selenium+	0,5
Phenylalanine	2-4	Fluorine	0,5-1,0
Non-essential amino acids:		iodine	0,1-0,2
Histidine +	2	Vitamins, mg:	
Arginine +	6	Vitamin C (ascorbic acid)	70-100
Cystine +	2-3	Vitamin B ₁ (thiamine)	1,5-2,0
Tyrosine +	3-4	Vitamin B ₂ (riboflavin)	2,0-2,5
Alanine	3	Vitamin B ₂ (various forms)	0,04
Serine	3	(300-400 ME for children)	
Glutamic acid	16	Vitamin PP (nicotinic acid)	15-25
Asparagine	6	Vitamin B ₃ (pantothenic acid)	5-10
Proline	5	Vitamin A (various forms)	1,5-2,5
Glycine	3	Vitamin B ₆ (pyridoxine)	2-3
Carbohydrates, g	400-500	Vitamin B ₁₂ (cobalamin)	0,005-0,08
Including:		Vitamin B ₁₅ (pangamic acid)	2,5
Starch	400-450	Vitamin R (rutin)	25
Sucrose	50-100	Vitamin B ₉ (folate acid)	0,1-0,5
Organic acids (lactic, citric, etc.), g	2	E (various forms)	2-6
Balast substances (fiber, pectin), g	25	K (various forms)	2
Fats, g	80-100	Biotin	0,15-0,3
Including:		Choline	500-1000
Polyunsaturated fatty acids	3-6	Lipoic acid +	0,5
Vegetable oils	20-25	Inositol, g +	0,5-1,0
Cholesterol +	0,3-0,6		
Phospholipids +	5		

Note: + denotes food substances that can be partially substituted or their indispensability cannot be strictly determined.

The diet regimen presented in Table 2 is based on the total energy value of food substances, which is equivalent to 3000 kcal per day.

Modern human nutrition, basic food groups

Modern human nutrition, ultimately influencing health, is shaped by the three principles of rational nutrition, taking into account the physiological needs for energy, macro, and microelements. At the same time, it reflects the individual characteristics, economic capabilities, and dietary preferences of a particular person [6, 14-16].

Actually, today there are no strict, normatively established rules for creating a diet. Perhaps the only rule is a diverse diet that meets all physiological needs of an individual. Dietitians' general recommendations include the following:

- Consuming a variety of foods;
- Maintaining an ideal body weight;
- Reducing the intake of fats, saturated fats, and cholesterol;
- Increasing the consumption of complex carbohydrates (starch, fiber);
- Decreasing sugar intake;
- Reducing sodium intake (NaCl).

The latest food policy recommendations from the WHO include the following:

- a) Cereals and potatoes should provide more than 50% of the energy production;
- b) The production of vegetables (including potatoes) and fruits should ensure their consumption at a level of at least 400 g per person per day.

In general, the daily diet should include the following four food groups: 1) Meat, fish, eggs - sources of proteins and minerals; 2) Potatoes, bread, legumes, and other products from cereals - sources of carbohydrates and fiber; 3) Dairy and dairy products (including yogurt, cheese) - sources of proteins, carbohydrates, calcium, and B vitamins; 4) Fruits and vegetables - sources of vitamins and minerals.

The estimated dietary intake of traditional food products that provide the body with energy and essential nutrients is given in Table 3.

Table 3. Recommended Food Basket for Meeting the Body's Energy and Essential Nutrient Requirements

Main products	Product quantity	
	grams/day	kilograms/year
All bread products (in terms of flour)	330	120,4
Potatoes	265	96,7
Vegetables and greens	400	146,0
Fresh fruits	260	94,9
Dried fruits	10	3,6
Sugar	100	36,5
Vegetable oil	20	7,3
Meat and meat products (in commercial forms)	205	74,8
Fish and fish products (in commercial forms)	50	18,2
Lard	5	1,8
Milk	450	164,2
Animals fats	15	5,5
Cottage cheese	20	7,3
Yogurt	18	6,6
Cheese	18	6,6
Milk and dairy products	1090	390,0
Egg	40	14,6

The need to adjust the composition of the diet to the physiological norms of micronutrient levels should be considered with changes in energy demand.

It has been determined that prolonged use of a diet with an energy value of less than 1500 kcal disrupts the optimal supply of nutrients to the body.

Considering the trends of further reduction in human energy needs, the diet should ensure the necessary level of essential micronutrients. In this aspect, existing problems in the field of nutrition have been identified, taking into account conflicts proposed in the 21st century that ensure optimal nutrition:

- Inadequate content of essential nutrients in the diet, including vitamins, macro- and micronutrients, dietary fibers, plant oils, and animal proteins;
- Imbalance in basic food components; discrepancies between consumed and expended energy; "empty" calories, excess weight, and obesity issues;
- Alcoholism and smoking (tobacco use);
- Contamination of food products with chemical and biological xenobiotics; food preservation issues;
- Poor nutritional culture (it is believed that everyone should have necessary knowledge about nutrition based on the general culture, and also should understand the specifics of their own organism, allowing for an individual approach to diet formulation).

Currently, the main focus of nutrition and food hygiene is directed towards the resolution of the following priority tasks:

- Ensuring the population's health and preventing diseases by changing the composition of products and the structure of the diet;
- Development of individual nutrition and purposeful diet therapy;
- Evaluation of the energy value of ontogenesis;
- Ensuring the safety of food production at all stages and commercial stages;
- Studying the impact of nutrition on the ontogenesis of unicellular and multicellular organisms, including aging processes, by deciphering the transmission and encoding of food signals within cellular internal exchange processes and within the framework of the organism's integrity;
- Clarification of the role of food and foreign substances in the development mechanism of humans.

Final Result

Factors contributing to poor nutrition include:

- Low nutritional value of food products;
- Inadequate, unbalanced nutrition;
- Low biological value of food substances;
- Insufficient knowledge, low culinary culture;
- Low purchasing power of the population, poverty;
- Incorrect and poor dietary habits.

21st-century foods include:

- Traditional (natural) products;
- Modified (processed) natural products;
- Genetically modified food sources;
- Biologically active food supplements.

- Factors contributing to a healthy diet:
- Economic opportunities ("Wallet");
 - Variety of food products ("Clock");
 - Level of nutritional education ("Culture")..

References

1. Gerasimenko N.F., Poznyakovskiy V.M., Chelnakova N.G. A Healthy Diet and Its Role in Ensuring the Quality of Life. // Tekhnologii pishchevoy i pererabatyvayushchey promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya [Technology of Food Processing Industry Agro-industrial Complex – Healthy Food], 2016, no. 4 (12), pp. 52–57. (in Russ.)
2. Chereshnev V.A., Poznyakovskiy V.M. Food Security. National and International Perspectives. // Industriya pitaniya [Industry Food], 2016, no. 1, pp. 6–14. (in Russ.)
3. Vasilev A.V., Sharanova N.E., Kulakova S.N. Nutrimetabolomika – A New Stage in the Development of Food Biochemistry. The Role of Research Nutrilipidomnyh. // Voprosy pitaniya [Nutrition], 2014, vol. 83, no. 1, pp. 4–11. (in Russ.)
4. Zhminchenko V.M., Gapparov M.G. Current Research Trends in Nutrition and Food Hygiene. // Voprosy pitaniya [Nutrition], 2015, vol. 84, no. 1, pp. 5–13. (in Russ.)
5. Flood M.T., Auerbach M.H., Craig S.A.S. A review of the clinical toleration studies of polydextrose in food // Food and Chemical Toxicology. 2004, 42, pp. 1531–1542.
6. Kukushkin Yu.N. Chemical elements in human body // Sorosovskiy obrazovatelniy jurnal [Soros Educational Journal]. 1998. № 5. C. 54–58. (in Russ.)
7. Bogatirev A.N., Vasilyev A.V. Is there light at the end of the food tunnel leading from the 20th century to the 21st? // Vashe pitanie [Your nutrition]. 2001, no. 3, pp. 32-36. (in Russ.)
8. Silaeva T.P., Kochetkova A.A., Kolesnov A.Yu. Transgenic food products: risk and prospects // Pishevaya promishlennost [Food industry]. 1999, no. 10, pp. 14-15. (in Russ.)
9. Chatterjee C., Pong F., Sen A. Chemical conversion pathways for carbohydrates. Green Chem. 2015. Vol.17(1), P.40-71. doi: 10.1039/C4GC01062K
10. Colgrave M.L., Byrne K., Howitt C.A. Food for thought: selecting the right enzyme for the digestion of gluten. Food Chem. 2017. Vol.234, P. 389-397. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.05.008
11. Zeeb B., McClements D.J., Weiss J. Enzyme-based strategies for structuring foods for improved functionality. Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2017. Vol.8(1), P.21-34. Doi: doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025753
12. Ahmed M., Eun J.B. Flavonoids in fruits and vegetables after thermal and nonthermal processing: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2018. Vol.58, P.3159-3188. doi.org/10.1080/10408398.2017.1353480
13. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. Food Nutr. Res. 2017. Vol.61, P. 1-21. doi: https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779
14. Nishimura T., Egusa A.S., Naga A., Odahara T., Sugise T., Mizoguchi N., Noshio Y. Phytosterols in onion contribute to a sensation of lingering of aroma, a koku attribute. Food Chem. 2016. Vol.192, P.724-728.
15. Idowu O., Semple K.T., Ramadass K., O'Connor W., Hansbro P., Thavamani P. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Int. 2019. Vol.123, P.543-557. doi: https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051

16. Ismail A., Goncalves B.L., de Neeff D.V., Ponzilacqua B., Coppa C.F.S.C., Hintzsche H., Sajid M., Cruz A.G., Corassin C.H., Oliveira C.A.F. Aflatoxin in foodstuffs: Occurrence and recent advances in decontamination. Food Res. Int. 2018. Vol. 113, P.74-85. doi: 10.1016/j.foodres.2018.06.067

SAĞLAM HƏYATIN TƏMİN EDİLMƏSİNDE QİDALANMANIN ROLU

Fariz A. Əmirli¹, Zaur Z. Ağamaliyev², İradə Q. Abdullayeva³, Ziyarət N. Paşayeva⁴, Durna B. Ağaməliyeva⁵

^{1,2,3,4,5} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

^{2,4,5} Akademik Y.H. Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin N.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

¹ fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

³ irada.abdullayeva@asoiu.edu.az

⁴ zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

⁵ zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7458-6954>

XÜLASƏ

Məqalədə əhalinin sağlam qidalanmasının təşkili və sağlam həyatın təmin edilməsində düzgün qidalanmanın rolü kimi müasir qidalanmanın prioritet sahələrinin inkişafından bəhs edilir. Düzgün qidalanma insanın sağlamlığını, xarici neqativ təsirlərə davamlılığını, onun iş qabiliyyətini təmin edən, həyatının keyfiyyətini və müddətini şərtləndirən ən mühüm amildir. Məqalədə həmçinin qida biokimyasının inkişafındaki mövcud tendensiyalar və orqanizmdə metabolik proseslərin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi ilə bağlı məsələlər müzakirə olunur. Qidalanmanın korreksiyası, qida dəyərinə görə optimallaşdırma yolları müəyyən edilir. İxtisaslaşdırılmış məhsulların, o cümlədən pəhriz əlavələrinin təhlilinə xüsusi yer verilir. Optimal qidalanma formulu olaraq böyükler üçün balanslaşdırılmış pəhriz düsturu akademik A.A. Pokrovski.

Açar sözlər: sağlam qidalanma, balanslaşdırılmış qidalanma, rasional qidalanma, balanslaşdırılmış pəhriz, 21-ci əsrin qidaları.

РОЛЬ ПИТАНИЯ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЗДОРОВОГО ЖИЗНИ

**Фариз А. Амирли¹, Заур З. Агамалиев², Ирада Г. Абдуллаева³, Зиярат Н. Пашиева⁴,
Дурна Б. Агамалиева⁵**

^{1,2,3,4,5} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

^{2,4,5} Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Юсифа Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

¹ Fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

² zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

³ irada.abdullayeva@asoiu.edu.az

⁴ zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0358-0966>

⁵ zauraghamaliyev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7458-6954>

АБСТРАКТ

В статье рассматривается развитие приоритетных направлений современного питания, таких как организация здорового питания населения и роль правильного питания в обеспечении здоровой жизни. Правильное питание – важнейший фактор, обеспечивающий здоровье человека, устойчивость к внешним негативным воздействиям, его трудоспособность, определяющий качество и продолжительность его жизни. В статье также рассматриваются современные тенденции развития биохимии пищи и вопросы, связанные с изучением особенностей обменных процессов в организме. Определены пути коррекции и оптимизации питания по пищевой ценности. Особое место отведено анализу специализированной продукции, в том числе биологически активных добавок. В качестве оптимальной формулы питания была использована формула рационального питания для взрослых академика А.А. Покровский.

Ключевые слова: здоровое питание, сбалансированное питание, рациональное питание, рациональное питание, продукты питания XXI века.

IMPROVING QUALITY AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TEA-BASED DRINKS

Rasmiyya Mammadova¹, Aghayeva Tarana², Zahida Alieva³

^{1,2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

ABSTRACT

The authors have investigated the possibility of making functional drinks by adding natural plant-based additives to black tea. They conducted an experiment on four different tea samples, by evaluating changes in their quality and properties, such as tannin, caffeine, vitamin C and P, and antioxidant activity. As a functional additive, they were used hibiscus and rosehip powders that derived from respective plants. The study shows that hibiscus powder increased antioxidantactivity significantly, 1.68 times higher than rosehip. But rosehip increased vitamin C more than hibiscus, 275 mg% and 128 mg% respectively. Also, the total flavonoid content in hibiscus supplement is 410 mg of catechins per 100 g: which is 3.3 times higher than rosehip. Vigorous stirring method was used to mix the tea with herbal supplements. Two samples of "Azərçay" tea were mixed with rosehip additives, while two samples of "Berga" tea were mixed with hibiscus additives. When rosehip was added, the vitamin C content in the test sample was increased from 63% to 154 mg%, while the addition of hibiscus increased it from 86% to 104 mg. With the addition of the rosehip, the vitamin P content increased 2.25 times and 2.17 times with the addition of hibiscus.

Keywords: drink, tea, evaluation of quality, hibiscus, Rose hip, functional properties.

Introduction

Using food products can be the best medicine for people and producing healthy food may help millions of people offer an alternative : being healthy and not being treated. Researches showthat significant part of Azerbaijan's population suffers from imbalance in nutritions. In the modern functional drinks market, there is a huge demand for functional drinks, as they have a natural base with high content functional ingredients, and for their enrichment in fruit and berry and vegetable raw materials containing a large number of biologically active substances.[1-7] That's why we decided to develop functional drinks based on black long tea using food additives from hibiscus and rose hips.

Objects and methods of research

The Azerbaijani consumer market offers a wide range of different types of tea. Black long tea is the most popular; its quality has been studied using various methods in the works of various authors. [8-13]

The objects of the study were four samples of black long tea grown in Azerbaijan ("Azərçay", "Lənkəran", "Final" and "Berga").

Sample No. 1. "Azərçay" – 100% original Ceylon large-leaf tea of the highest grade. The tea was produced and packaged by Azərsun, Azerbaijan.

Sample No. 2. "Lənkəran 100 gr" is a premium black loose-leaf tea. The tea is grown and harvested and packaged in Lankaran, Azerbaijan by Gilan Holding.

Sample No. 3. "Final" – 100% original Ceylon large-leaf tea of the highest grade. The tea was produced and packaged by Azərsun, Azerbaijan.

Sample No. 4. "Berga" – 100% original Ceylon large-leaf tea of the highest grade. The tea was produced and packaged by Azərsun, Azerbaijan.

The organoleptic properties of tea were determined using a 10-point scale. On this scale, the lowest quality teas can be rated 1.5 points, and the highest quality ones can be rated 5.5 points or higher. A rating of 9–10 points for tea is still considered unattainable. The results are shown in table 1.

Table 1.

Tea sample number	Rating, points	ISO 6078:1982 grade
Sample No. 1	3.75	Medium
Sample No. 2	3.88	Medium
Sample No. 3	4.52	Good medium
Sample No. 4	4.86	Good medium

The research results showed that samples no. 1 and no. 2 were rated according to organoleptic indicators as Medium tea. Tea of this variety should receive a score of 3.25–4 points and belongs to the OR group; the leaf consists of long, pointed juicy leaves larger than those in tea FOP, leaves. Since the collection from which it is made is carried out after the apical buds have opened, there are almost no tips in it.

Samples No. 1, no. 5 and no. 6 for such organoleptic indicators as aroma and taste; infusion; the color of the boiled leaf was rated as Good medium teas, which should have a score of 4.25–5 points. These teas belong to the FOP group and are made from the collection of buds with the first leaf; They are a high-quality, balanced mixture of well-rolled, tender leaves and unopened buds. The infusion is exceptionally delicate and aromatic, soft and pleasant to the taste.

The results of determining the physicochemical parameters of tea samples are given in table 2.

An important indicator of tea quality are water-soluble extractive substances. They include all the water-soluble components of tea - caffeine, tannins, nitrogenous substances, carbohydrates, minerals. The mass fraction of extractives depends on the type of tea.

Determination of the functional properties of tea was determined by six indicators characterizing various functional properties. The research results are presented in table 3.

Tea tannin determines not only the organoleptic properties of tea, but also the biological value of the product. Tannin is part of the phenolic compounds of tea, where its share accounts for up to 20.0%. Different fractions of tea tannin have different effects on the taste of tea infusion: catechins give it a bitter taste, and astringency, bright color and other properties are due to tannins. At the tea sample

No. 1 has the lowest tannin content, which may indicate that the tea has been stored for a long time or is made from low-grade raw materials. The remaining samples are characterized by average tannin content [14–16].

In dry black long tea, the vitamin C content ranges from 156 to 233 mg%, but when brewed, about 70–90% passes into the infusion. When brewing, vitamin C is practically not destroyed, as it is in strong combination with tannins. Tea sample No. 1 had the lowest vitamin C content, which is consistent with the organoleptic assessment and the results of determining water-soluble extractives - 26.5% [17].

The main vitamin of tea, which determines its functional properties, is vitamin P - in terms of its content, tea has no equal among products of plant origin. Vitamin P enhances the effectiveness of ascorbic acid, promotes its absorption, accumulation and retention in the body. In addition, vitamin P strengthens the walls of blood vessels, preventing internal hemorrhages. The lowest vitamin P content was in sample No. 1 – 3.2 mg%.

Tea flavonoids determine important functional properties, as they suppress the development of liver enzymes - cytochrome P450-dependent monooxygenases. In addition, they enhance intercellular interaction and stimulate the growth of pancreatic β-cells. However, the most important are the antioxidant properties of its constituent flavonoids, which not only directly “quench” reactive oxygen species, but are also able to bind metal ions, which prevents them from entering into the Fenton and Haber-Weiss reactions that generate hydroxyl radicals [16].

Table 2.

Indicator name	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Moisture content, %	8	8.2	6	7.7
Mass fraction of water-soluble extractive substances, %	25.65	32.4	35.6	35.1

From the data given in table. 3, it is clear that the antioxidant activity of tea completely correlates with the content of flavonoids in tea.

Table 3

Indicator name	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Mass fraction of tannin, %	9,94	12,31	13,27	13,1
Mass fraction of vitamin C, mg%	63	86	132	129
Mass fraction of vitamin P, mg%	3,2	9,8	21,3	19,8
Mass fraction of caffeine, mg%	25	27	48	52
Total flavonoid content mg%	34	72	119	152
Antioxidant activity, (g rutin/100 g product)	5,4	6,8	17,5	19,7

Among tea alkaloids, the most famous is caffeine, which belongs to the group of purine alkaloids. Caffeine in tea does not appear in isolation, but in combination with tannin to form the compound caffeine tannate. It has a more indirect and milder effect on the cardiovascular and central nervous system than coffee caffeine. Tea caffeine does not linger or accumulate in the human body, which eliminates the risk of caffeine poisoning with the most frequent use of tea. It stimulates the activity of the kidneys, acting as a diuretic, increases the rate of metabolism in cells and the absorption of oxygen by tissues, and also dilates the blood vessels of the brain and

increases mental activity [16].

Having analyzed the data obtained on the quality indicators and functional properties of the tea samples, it was decided to use the “Azərçay” and “Lənkəran 100 gr” tea samples, which had the lowest indicators in terms of the content of all functional ingredients. The physiological value of tea can be increased not only by enriching it with the functional ingredients already present in it, but by introducing new active components [18]. In order to expand the range of functional tea drinks, recipes for functional tea drinks with fruit herbal additives from hibiscus and rose hips were developed.

The choice of raw materials for the manufacture of additives was determined by their chemical composition. The amount of ascorbic acid in hibiscus grown in different geographical areas of the country varies over a wide range (from 9 to 264 mg). The dynamics of ascorbic acid in fruits and leaves is identical, and fully ripe fruits always have the most amount of it. The concentration of ascorbic acid usually changes in parallel with the sugar content in fruits. Rose hips contain an average of 650 mg% vitamin C. In dried rose hips, vitamin C is almost not destroyed, since rose hips practically do not contain the enzyme ascorbic oxidase, which oxidizes and destroys vitamin C during storage, drying, etc. processing methods.

The fruits of hibiscus and rose hips were thoroughly washed, sorted (the rose hips were separated from the seeds) and dried at a temperature of 45–50 °C in an electric air dryer. After drying, the fruits were crushed to particles 1.5–2.0 mm in size and sifted through a sieve with fine holes (2.0 mm). For these food additives, organoleptic indicators that allow them to be identified and well-defined antioxidant properties are very important [19, 20]. The hibiscus supplement was a dark beet color; with a grainy consistency; pronounced odor, characteristic of dried hibiscus fruits; the taste is sour. The dietary supplement from rose hips had a red-brown color; grainy consistency; smell characteristic of dried rose hips; the taste is slightly sour. The results of determining the functional properties of additives are given in Table. 4.

The results shown in table. 4 show that the content of vitamin C in the dietary supplement from rose hips is 2.1 times higher than in the supplement from hibiscus fruits. The content of flavonoids in the hibiscus supplement is 3.3 times higher than in the rose hip supplement. The research results showed that the hibiscus supplement had a pronounced antioxidant activity – 32.44 (g rutin/100 g cont.); the antioxidant activity of the rosehip supplement was slightly lower – 19.32 (g rutin/100 g cont.).

Table 4.

Additive name	Vitamin C content in mg%	Total flavonoid content (mg catechin/100 g cont.)	Antioxidant activity, (g rutin/100 g cont.)
From hibiscus	132	410	32,44
From rosehips	275	124	19,32

Blending of tea and herbal food additives was carried out by mixing with intensive stirring. Three samples of “Azerchay” tea with rosehip additives were made in the tea/additive ratio: sample No. 7 (90/10); sample No. 8 (80:20) and sample No. 9 (75:25); three tea samples

“Lankaran 100 qr” with the addition of hibiscus fruits in the tea/additive ratio: sample No. 10 (90/10); sample No. 11 (80/20) and sample No. 12 (75/25). According to the tasting data, sample No. 9 and sample No. 10 were recognized as the best. The infusion of sample No. 9 has a pleasant

aroma of rose hips, a balanced taste, a reddish tint, and sample No. 10 has a tea aroma with a light fruity aroma, the taste is balanced, the infusion is dull, light reddish-violet hue. The work determined indicators characterizing the functional properties of prototypes. The results are shown in table 5.

As can be seen from the data given in table 5, the introduction of additives from hibiscus and rose hips led to a decrease in the content of tannin and caffeine. The introduction of an additive from rose hips increased the vitamin C content in the test sample by 2.4 times, and the addition of hibiscus – by 1.2 times. In the test samples, the content of vitamin P and antioxidant activity also increased significantly. In sample No. 9, the vitamin P content increased by 2.25 times, antioxidant content by 2.3 times; the total content of flavonoids is 1.97 times. In sample No. 10, the content of vitamin P increased by 2.17 times, antioxidant activity – by 2.38 times; the total content of flavonoids is 1.36 times.

Analysis of the studies conducted showed that:

- the addition of hibiscus and rosehip additives significantly increases the content of vitamins C, P, total flavonoid content, and antioxidant activity in tea samples;
- low-grade teas with a low content of functional ingredients can be recommended to be used as a basis for creating functional drinks based on the use of additives from plant raw materials: chokeberry and rose hips.

Table 5.

Additive name	Characteristics of tea	
	№ 9	№ 10
Mass fraction of tannin, %	8,54	10,25
Mass fraction of vitamin C, mg%	154	104
Mass fraction of vitamin P, mg%	7,2	21,3
Total flavonoid content mg%	67	98
Antioxidant activity, (g rutin/100 g product)	12,4	16,2

References

1. Bibik I.V. [Beverages Functionality Based on Vegetable Raw Materials]. Pivo i napitki [Beer and Drinks], 2013, no. 1, pp. 13–14.
2. Sosyura E.A., Presnyakova O.P., Guguchkina T.I., Burtsev B.V. [Feijoa and Blackberries Fruits – Raw Material for Production of Functional Beverages]. Pivo i napitki [Beer and Drinks], 2013, no. 1, pp. 16–19.
3. Improving the taste of autumn green tea with tannase, Q. Cao et al., Food Chemistry (2019)
4. Elemental analysis of teas, herbs and their infusions by means of total reflection X-ray fluorescence, R. Dalipi et al., Journal of Food Composition And Analysis (2018)
5. Processing technologies for manufacturing tea beverages: From traditional to advanced hybrid processes, Shuang Liang a b, Daniel Granato c, Chun Zou a, Ying Gao a, Yan Zhu a, Liang Zhang d, Jun-Feng Yin a, Weibiao Zhou e, Yong-Quan Xu a, Trends in Food Science & Technology Volume 118, Part A, December 2021, Pages 431-446
6. Teas and tea-based functional beverages, C.I. Heck, E. Gonzalez de Mejia, Functional and Speciality Beverage Technology, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2009, Pages 396-417

ÇAYIN FUNKSİONAL XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN VƏ KEYFİYYƏTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Rəsmiyyə Məmmədova¹, Ağayeva Tərənə², Zahidə Əliyeva³

^{1,2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

XÜLASƏ

Müəlliflər qara çaya təbii bitki mənşəli əlavələr əlavə etməklə funksional içkilər hazırlamaq imkanını araşdırırlar. Onlar tanin, kofein, vitamin C və P və antioksidant aktivlik kimi keyfiyyət və xüsusiyyətlərindəki dəyişiklikləri qiymətləndirərək, dörd fərqli çay nümunəsi üzərində təcrübə aparıblar. Funksional bir əlavə olaraq, onlar müvafiq bitkilərdən əldə edilən hibiskus və qızılıgül tozlarından istifadə edilmişdir. Tədqiqat göstərir ki, hibiskus tozu antioksidant fəaliyyətini əhəmiyyətli dərəcədə artırıb, itburnu ilə müqayisədə 1,68 dəfə yüksəkdir. Lakin qızılıgül C vitamininin hibiskusdan daha çox, müvafiq olaraq 275 mq% və 128 mq% artırdı. Həmçinin, hibiskus əlavəsindəki ümumi flavonoid tərkibi 100 q-da 410 mq katexin təşkil edir: bu, qızılıguldən 3,3 dəfə yüksəkdir. Çayı bitki mənşəli əlavələrlə qarışdırmaq üçün güclü qarışdırma üsulundan istifadə edilmişdir. "Azərçay" çayının iki nümunəsi qızılıgül, "Berqa" çayının iki nümunəsi isə hibiskus əlavələri ilə qarışdırılıb. İtburnu əlavə edildikdə sınaq nümunəsində C vitamininin miqdarı 63%-dən 154 mq%-ə, hibiskusun əlavə edilməsi isə 86%-dən 104 mq-ayüksəlmişdir. İtburnu əlavə edildikdə, P vitamininin tərkibi 2,25 dəfə, hibiskus əlavəsi ilə isə 2,17 dəfə artmışdır.

Açar sözlər: içki, çay, keyfiyyətin qiymətləndirilməsi, hibiskus, itburnu, funksional xassələri.

ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАПИТКОВ НА ОСНОВЕ ЧАЯ

Расмия Мамедова¹, Агаева Тарана², Захида Алиева³

^{1,2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0009-0007-8698-8302>

² <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

³ <http://orcid.org/0000-0002-6420-1480>

АБСТРАКТ

Авторы исследовали возможность приготовления функциональных напитков путем добавления в черный чай натуральных добавок растительного происхождения. Они провели эксперимент на четырех различных образцах чая, оценивая изменения их качества и свойств, таких как танин, кофеин, витамины С и Р, а также антиоксидантную активность. В качестве функциональной добавки использовались порошки гибискуса и шиповника, полученные из соответствующих растений. Исследование показывает, что порошок гибискуса значительно повышает антиоксидантную активность: в 1,68 раза выше, чем у шиповника. Но шиповник увеличивает содержание витамина С больше, чем гибискус, на

275 мг% и 128 мг% соответственно. Также общее содержание флавоноидов в добавке гибискуса составляет 410 мг катехинов на 100 г: что в 3,3 раза выше, чем в шиповнике. Для смешивания чая с травяными добавками использовался метод энергичного перемешивания. Два образца чая «Азерчай» были смешаны с добавками шиповника, а два образца чая «Берга» - с добавками гибискуса. При добавлении шиповника содержание витамина С в исследуемом образце увеличивалось с 63% до 154 мг%, а при добавлении гибискуса — с 86% до 104 мг. При добавлении шиповника содержание витамина Р увеличилось в 2,25 раза, а при добавлении гибискуса - в 2,17 раза.

Ключевые слова: напиток, чай, оценка качества, гибискус, шиповник, функциональные свойства.

RESEARCH ON THE ADVERSE ENVIRONMENTAL IMPACT OF THE MINING INDUSTRY

F.V. Yusubov¹, G.X. Kerimova²

^{1,2} Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

¹ <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² kerimovagulnare@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-0751-9533>

ABSTRACT

This paper examines the complex issue of assessing environmental damage from mining and metallurgy industries. It outlines methodologies for determining economic losses due to pollution, emphasizing factors such as impact magnitude, susceptibility of objects, and current conditions. Three main calculation methods are discussed: investigating technological impacts, regression analysis, and the control area method. Sustainable resource management necessitates a deep understanding of pollutants' properties and specialized analytical tools. Environmental pollution arises from production processes and accumulated emissions, affected by geological and meteorological factors. The comprehensive processing of technogenic raw materials (TMX) is crucial for reducing pollution and diversifying products. Effective resource management requires integrating technical, economic, and ecological indicators, alongside modern technology and conservation measures. However, outdated infrastructure and management practices pose challenges. Harmonizing management mechanisms with legislative frameworks and resource strategies is essential. Ultimately, addressing environmental concerns while maximizing resource utilization relies on cohesive technical, technological, and ecological systems driven by scientific and technical progress.

Keywords: emission, geological and meteorological factors, regression analysis.

Assessing the damage to the environment from the technological impacts of the mining and metallurgy industries is considered a complex issue. The methodology for determining the economic losses caused by environmental pollution requires considering three main groups of factors:

- a) the magnitude of the impact;
- b) the object's susceptibility to the impact;
- c) the current situation.

The determination of the economic loss caused by environmental pollution involves taking into account three groups of factors:

The first group of factors includes the concentration, toxicity, and harmfulness of the harmful substances released into the environment, as well as factors that exacerbate the impact on the environment (such as air quality, wind direction, and the chemical composition of emissions).

The second group of factors includes objects such as facilities, populations, residential areas, land, water sources, vegetation, wildlife, resorts, and recreation areas.

The third group consists of factors related to the current situation, including the volume of investments, the areas exposed to damage, and the products produced from mining and metallurgy activities.

Three main methods are primarily used to calculate the damaging effects on the environment:

- a) the method of investigating the consequences of technological impacts;
- b) regression analysis or empirical dependencies method;
- c) the control area method.

The first method focuses on the exploitation of natural resources in contaminated areas. The second method is based on regression analysis and allows estimating environmental pollution using empirical relationships.

The control area method aims to determine the actual damage to the environment in a specific area. However, the application of this method is subject to certain difficulties, as it requires collecting and analyzing a considerable amount of information.

In general, sustainable use of natural resources should be based on complex scientific research. Determining the damage caused by the exploitation of mineral resources requires a deep understanding of the polluting properties of technological emissions.

For this purpose, it is necessary to assess the initial and repeat emissions from mining and metallurgy industries from both technological and ecological perspectives.

It should be noted that special tools and analytical methods are used to determine the quality indicators of initial raw materials, concentrates, and emissions.

Tool methods determine the quantity of emissions through individual tests conducted by various institutions. The analytical method determines the volume of emissions based on spatial and temporal indicators.

Environmental pollution in the mining and metallurgy industry originates from two main sources:

- a) directly from the production technological processes;
- b) from technological emissions accumulated around facilities and landfills over many years.

It should be noted that the quantity, composition, and structure of emissions depend not only on the mineralogical and physicochemical nature of the deposit but also on the geographical and meteorological conditions.

Thus, the complex utilization of primary materials and emissions from mining and metallurgy industry facilities in the Republic of Azerbaijan can address three major issues:

- increasing the share of local raw materials in production processes;
- eliminating factors that pollute the environment;
- increasing the variety of products produced with minimal financial and material costs.

the complex processing of TMX (technogenic raw materials) in the mining and metallurgy industries can be shown as in the figure 1:

As the diagram shows, the complex processing of TMX (technogenic raw materials) should be carried out using modern technology, emphasizing the importance of nature conservation measures.

The rational use of TMX not only has significant technical and technological importance but also has significant socio-economic and environmental importance. In this context, the complex processing of emissions requires the formation of a system of technical, economic, and ecological indicators. In our opinion, the following indicators can be included in this system (Figure 2).

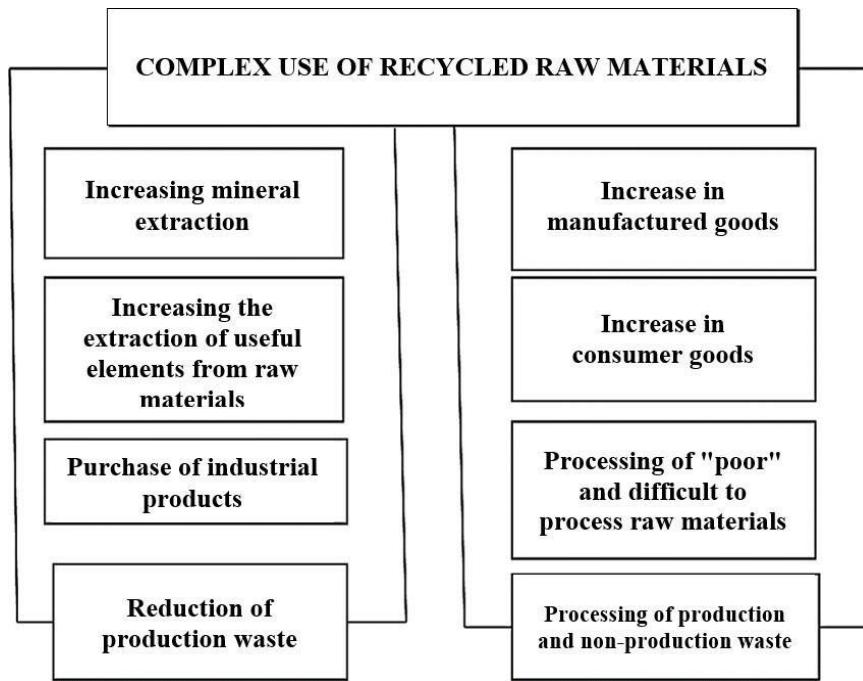


Figure 1. Scheme of complex use of recycled mineral raw materials

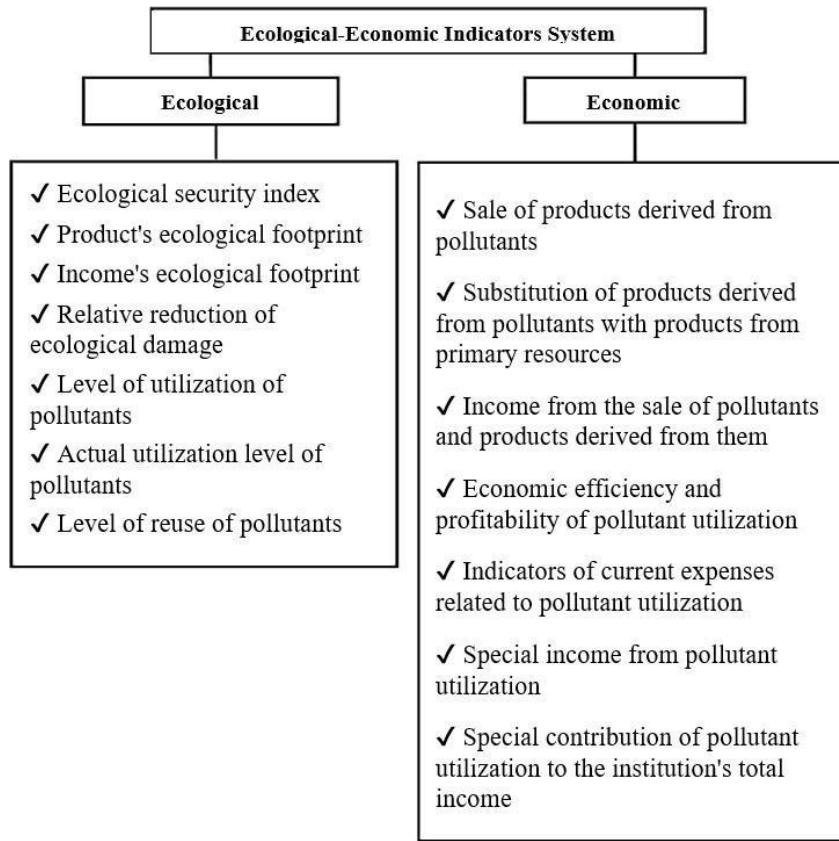


Figure 2. Technical, economic and ecological indicators of complex processing of TXM

It is clear that there is a close relationship between the rational use of emissions and the technical equipment and processing technology of facilities. Unfortunately, in our country, the main assets of mining enterprises are mostly morally obsolete or completely worn out. And old technical and technological processing methods significantly increase the amount of emissions in production processes.

The application of modern management methods in the field of processing TMX is also one of the main issues. Here, two main mechanisms of activity should interact: ensuring legislation and a system for the rational use of natural resources.

The structure of the management mechanism for the comprehensive utilization of natural resources is presented in Figure 3.

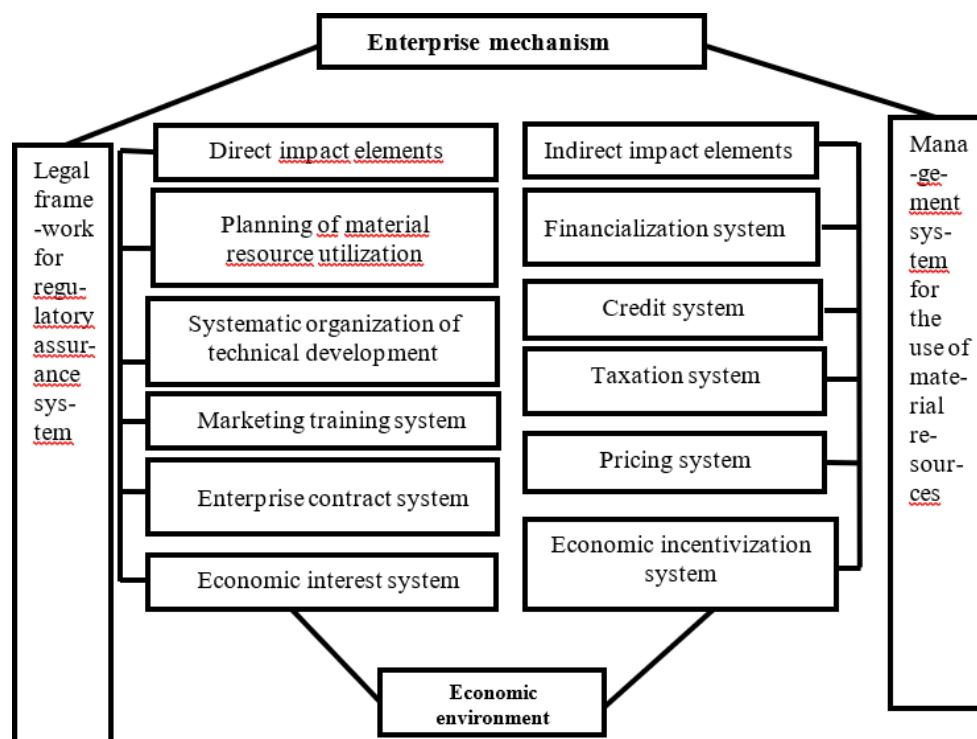


Figure 3. Management mechanism of complex use of natural resources.

Thus, the reprocessing of primary materials and emissions and the protection of the environment are interrelated technical, technological, and ecological systems. These systems, which play a crucial role in various aspects of economic activity, can only develop based on the achievements of scientific and technical progress.

References

1. Axundova, M.M. Ecology of the Mining Industry / M.M.Axundova, A.A.Xəlilova; - Baku: AzTU, - 2011. - 136 p.
2. Allazov, M.R. Production Processes with Minimal and Low Emissions / M.R. Allazov. - Baku: Ləman Publishing and Printing LLC, - 2016. - 262 p.

-
3. Allazov, M.R. Recycling of Industrial Emissions / M.R.Allazov, A.A.Xəlilova; - Baku: AzTU, - 2013. - 321 p.
 4. Əlirzayev, Ə. Economic and Social Management: Market Economy, Methodological Principles, Legal Compliance / Ə.Əlirzayev. - Baku: Çəşioğlu, - 1997, - 264 p.

ƏTRAF MÜHİTƏ DAĞ-MƏDƏN SƏNAYƏSİNİN MƏNFİ TƏSİRİNİN TƏDQİQATI

F.V. Yusubov¹, G.X. Kərimova²

^{1,2} Azərbaycan Texniki Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² kerimovagulnare@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-0751-9533>

XÜLASƏ

Bu məqalə dağ-mədən və metallurgiya sənayelərindən ətraf mühitə dəymmiş ziyanın qiymətləndirilməsini araşdırır. Çirkənmə ilə bağlı iqtisadi itkilərin müəyyən edilməsi metodologiyalarını təsvir edir, təsirin miqyası, obyektlərin həssaslığı və mövcud şərait kimi amilləri vurgulayır. Üç əsas hesablama metodu müzakirə olunur: texnoloji təsirlərin tədqiqi, regressiya təhlili və nəzarət sahəsi. Davamlı resursların idarə edilməsi çirkəndiricilərin xassələrinin və xüsusi analitik vasitələrin dərindən başa düşülməsini tələb edir. Ətraf mühitin çirkənməsi geoloji və meteoroloji amillərin təsirinə məruz qalan istehsal prosesləri və yiğilmiş emissiyalar nəticəsində yaranır. Texnogen xammalın (TMX) hərtərəfli emalı çirkənmənin azaldılması və məhsulların şaxələndirilməsi üçün çox vacibdir. Effektiv resursların idarə edilməsi müasir texnologiya və mühafizə tədbirləri ilə yanaşı, texniki, iqtisadi və ekoloji göstəricilərin integrasiyasını tələb edir. Bununla belə, köhnəlmış infrastruktur və idarəetmə təcrübələri problemlər yaradır. İdarəetmə mexanizmlərinin qanunvericilik bazaları və resurs strategiyaları ilə uyğunlaşdırılması vacibdir. Nəticə etibarı ilə resursdan maksimum istifadə etməklə ekoloji problemlərin həlli elmi-texniki tərəqqi ilə idarə olunan vahid texniki, texnoloji və ekoloji sistemlərə əsaslanır.

Açar sözlər: emissiya, geoloji və meteoroloji amillər, regressiya təhlili

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕБЛАГОПРИЯТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Ф.В. Юсубов¹, Г.Х. Керимова²

^{1,2} Азербайджанский Технический Университет, Баку, Азербайджан

¹ <http://orcid.org/0000-0002-3496-8947>

² kerimovagulnare@aztu.edu.az, <http://orcid.org/0009-0007-0751-9533>

АБСТРАКТ

В данной статье рассматривается сложный вопрос оценки экологического ущерба на горнодобывающую и металлургическую промышленность. В нем излагаются методологии определения экономических потерь из-за загрязнения с упором на такие факторы, как

масштаб воздействия, восприимчивость объектов и текущие условия. Обсуждаются три основных метода расчета: исследование технологического воздействия, регрессионный анализ и метод контрольной зоны. Устойчивое управление ресурсами требует глубокого исследования свойств загрязнителей и специализированных аналитических инструментов. Загрязнение окружающей среды возникает в результате производственных процессов и накопленных выбросов под воздействием геологических и метеорологических факторов. Комплексная переработка техногенного сырья имеет решающее значение для снижения загрязнения и диверсификации продукции. Эффективное управление ресурсами требует интеграции технических, экономических и экологических показателей наряду с современными технологиями и мерами по сохранению. Однако устаревшая инфраструктура и методы управления создают проблемы. Важное значение имеет гармонизация механизмов управления с законодательной базой и стратегиями использования ресурсов. В конечном счете, решение экологических проблем при максимальном использовании ресурсов зависит от сплоченных технических, технологических и экологических систем, движимых научно-техническим прогрессом.

Ключевые слова: выбросы, геологические и метеорологические факторы, регрессионный анализ

ƏRZAQ MƏHSULLARININ QIDA DƏYƏRİNİN AQRO-EKOLOJİ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

Qurbanov S.H.¹, Həsənov R.Ş²

^{1,2} Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti (UNEC)

¹ sadiq131@yandex.com

² rovshanhasanov56@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-4220-1874

XÜLASƏ

Kənd təsərrüfatı fəaliyyətinin ekologiyalaşdırılmasının əsas vəzifəsi ekoloji təhlükəsiz məhsul istehsal etməkdir. Ekoloji təhlükəsiz kənd təsərrüfatı dedikdə, təyin olunmuş ümumi gigiyena, texnoloji və toksikoloji normativlərə uyğun gələn, insan və heyvan sağlamlığına və ətraf mühitin mühafizəsinə neqativ təsir göstərməyən məhsul nəzərdə tutulur. İnsan orqanizminə müntəzəm sürətdə daxil olan zəhərli maddələrin 70%-ə qədəri qida, 20% hava, 10%-i isə su vasitəsilə daxil olur. Bu baxımdan məqalədə qida məhsullarında və ərzaq xammalında ağır metalların yol verilən konsentrasiyası, yeyinti məhsullarının tərkibində olan qida maddələrinin miqdarı, keyfiyyətinə görə yeyinti məhsullarının təsnifatı, təbii yeyinti məhsullarını əvəz edən surroqatların mahiyyəti və əhəmiyyəti, məcburi sertifikasiyaya daxil olan ərzaqlar, əmək fəaliyyətində qida məhsullarının əhəmiyyəti, əməyin fiziologiyası, iş zamanı sərf edilən enerji və orqanizmdə baş verən döyişikliklərin müqayisəli xarakteristikası tədqiq edilir.

Açar sözlər: ksenobiotiklər, yol verilən konsentrasiya, endosperm, surroqatlar, tənəffüs əmsali, aqroekosistemlər, avtotroflar, heterotroflar

Giriş

Kənd təsərrüfatı fəaliyyətinin ekologiyalaşdırılmasının əsas vəzifəsi ekoloji təhlükəsiz məhsul istehsal etməkdir. Ekoloji təhlükəsiz kənd təsərrüfatı məhsulu anlayışı sağlam və əlverişli həyat mühitində insanların təbiətlə harmoniya şəraitində yaşamaq hüququna əsaslanır. Ekoloji təhlükəsiz kənd təsərrüfatı dedikdə, təyin olunmuş ümumi gigiyena, texnoloji və toksikoloji normativlərə uyğun gələn, insan və heyvan sağlamlığına və ətraf mühitin mühafizəsinə neqativ təsir göstərməyən məhsul nəzərdə tutulur. Müasir dövrün kəskin problemi sayılan doyuncu yeməmkə, acliq və yoxsulluq problemi keyfiyyətsiz məhsullardan istifadə olunması ilə əlaqədar daha da ağırlaşaraq xəstəliklərə və ölümlə nəticələnir. Bununla belə, kifayət qədər resurslar vardır ki, onların istifadəsi üçün qərarlar və texnologiya hazırlanmışdır.

Ksenobiotiklərin (canlı biosfer üçün yad maddələr: pestisidlər, ağır metallar, fenollar, detergentlər, plastik kütlələr və s.) əlverişsiz təsiri kimyəvi maddələrin bir və ya bir neçə ekoloji zəncirlə miqrasiyası ilə əlaqədardır:

- Ksenobiotiklər – hava – insan;
- Ksenobiotiklər – su – insan;
- Ksenobiotiklər – qida məhsulları – insan;
- Ksenobiotiklər – torpaq – su – insan;
- Ksenobiotiklər – torpaq – bitki – heyvan – insan və s.

Torpaqaltı yollarla miqrasiya yolları nə qədər uzun olsa, ksenobiotikin insan sağlamlığına təsiri az təhlükəli olur, belə ki, bu proses zamanı kimyəvi maddələr distruksiyaya və çevrilənlərə məruz qalır.

Eksperimental hissə

İnsan orqanizminə müntəzəm sürətdə daxil olan zəhərli maddələrin 70%-ə qədəri qida, 20% hava, 10%-i isə su vasitəsilə daxil olur.

Qida məhsullarının insanın sağlamlığına neqativ təsirini qiymətləndirmək və onun qarşısını almaq üçün yol verilən konsentrasiya (YVK), yol verilən qalığın miqdarı (YVQM) və ya maksimum yol verilən səviyyə (MYVS) anlayışlarından istifadə edilir. Ekoloji – toksikolojinormativ, yol verilən konsentrasiya – məhsulda maddələrin konsentrasiyası (qida məhsulunda, yemdə) məhdud olmayan vaxt ərzində (gündəlik təsir zamanı) insan və heyvanın sağlamlıq vəziyyətində sapma (kənara çıxma) aşkar edilmir. Qida məhsulunda kimyəvi maddələrin YVK-si yol verilən sutkalıq doza və ya yol verilən sutkalıq daxil olma (YVSD) nəzərə alınaraq təyin edilir, belə ki, qida rasionunun müxtəlifliyi və onun kimyəvi tərkibi hər bir qida məhsulundakı kimyəvi maddələrin yol verilən miqdarını normalaşdırmağa imkan vermir (Məmmədov Q.Ş., Xəlilov M.Y. Məmmədova S.Z. 2010).

Qida məhsullarında və yemdə çırkləndirici maddələrin miqdarının hüdudu müxtəlif orqanizmlər üçün preparatların toksiklik dərəcəsinin öyrənilməsi nəticələrinə əsaslanaraq təyin olunur. Məhsulun tərkibində çırkləndirici maddələrin miqdarı YVK, YVQM və MYVS-dən artıq olarsa, belə məhsulun qida və ya yem kimi istifadəsinə icazə verilmir. Məhsulun tərkibində ağır metalların yol verilən konsentrasiyası aşağıdakı cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Qida məhsulunda və ərzaq xammalında ağır metalların yol verilən konsentrasiyası (YVK),

mq/kq

Qida məhsulu	Qurğuşun	Kadmium	Civə	Mis	Sink	Arsen
Taxıllar	0,2 (0,3)	0,1 (0,03)	0,03	1,0	50,0	0,2
Qarabaşaq	0,5 (0,3)	0,04	0,03	15,0	50,0	0,2
Çörək	0,3	0,05	0,01	5,0	25,0	0,1
Xörək duzu	2,0	0,1	0,01	3,0	10,0	1,0
Qənd	1,0	0,05	0,01	1,0	3,0	0,5
Konfet	1,0	0,1	0,01	15,0	30,0	0,5
Süd	0,1(0,05)	0,03 (0,02)	0,005	1,0	5,0	0,05
Kərə yağı	0,1	0,03	0,03	0,5	5,0	0,1
Şor, pendir	0,3	0,2	0,02	4,0	50,0	0,2
Bitki yağı	0,1	0,5	0,03	0,5	5,0	0,1
Tərəvəz	0,5	0,3	0,02	5,0	10,0	0,2
Meyvə, giləmey.	0,4	0,03	0,02	5,0	10,0	0,2
Göbələklər	0,5	0,1	0,05	10,0	20,0	0,5
Çay	10,0	1,0	0,01	100,0	-	1,0
Ət və toyuq	0,5	0,05	0,03	5,0	70,0	0,1
Yumurta	0,3	0,01	0,02	3,0	50,0	0,1
Heyvan piyi	0,1	0,03	0,03	0,5	5,0	1,0
Böyrək	1,0	1,0	0,02	20,0	100,0	1,0
Ət	0,6	0,3	0,01	20,0	100,0	1,0
Təzə balıq	-	-	-	-	-	-
Çay balığı	1,0	0,2	0,6	10,0	40,0	1,0
Dəniz balığı	1,0	0,2	0,4	10,0	40,0	5,0
Xərçəng və moly.	10,0	2,0	0,2	30,0	200,0	2,0
Mineral su	0,1	0,1	0,005	1,0	5,0	0,1

Şərab, pivə	0,3	0,3	0,005	5,0	10,0	0,2
İçkilər	0,3	0,3	0,005	3,0	10,0	0,1
Uşaq qidası:						
süd əsasında	0,05	0,02	0,005	1,0	5,0	0,05
dən əsasında	0,1	0,02	0,01	5,0	10,0	0,1
ət əsasında	0,3	0,03	0,02	5,0	50,0	0,1
tərəvəz əsasında	0,3	0,02	0,01	5,0	10,0	0,2

Qeyd: Mötərəzədə uşaq və dietik qidalanma üçün YVK göstərilir.

Bitkilər üçün elementin (aqrokimyəvi maddənin) toksiklik dərəcəsini qiymətləndirdikdə elementin konsentrasiyası nəzərə alınır. Çünkü **Letal** (öldürücü) konsentrasiya bitkinin məhv olmasına səbəb olur (Məmmədov Q.Ş., Xəlilov M.Y. Məmmədova S.Z. 2010).

Dənli bitkilər insanın qidasında mühüm yer tutur. Onlar nişasta, bitki zülalı, dəmir, fosfor və B qrupu vitaminlərin başlıca mənbəyidir. Bitkilərin dəni **endosperm, rüşeym, aleyron qatı və qlafdan ibarətdir**. Qabıqlı çovdar və buğda dənində təxminən 11-12% zülal, 70%-ə qədər karbohidrat, 2%-ə qədər yağ, 300 mq% fosfor, 4mq% dəmir, 0,45 mq% B₁ vitamini, 0,2 mq% B₂ vitamini, 1-5 mq% PP vitamini vardır. Dənli bitkilərin dənindən un və yarma alırlar. Unun tərkibi dənin necə üyüdülməsindən asılıdır.

Dəni iri üyütdükdə onun hamsi xirdalanır və un çıxımı 99%-ə çatır (un çıxımı – çəkicə 100 hissə dəndən alınan unun faizlə miqdarıdır). Çovdarunu aldıqda un çıxımı 96-97% olur, dənin üz qabığı çıxır, bu cür unun tərkibi dənin tərkibinə yaxındır.

Çıxımı az olan əla sort un aldıqda **endosperm** ya qismən, ya da tamam rüşeym və qlafdan ayrılır, bunlar ələndikdə kəpək alınır.

Əsas endospermdən ibarət olan əla sort unun tərkibində karbohidrat çox olur, qida maddələri yaxşı mənimsnənilir və onlardan bişirilən məmulat asan həzm olunur. Adətən xəstələrin pəhriz yeməyini və uşaqların qidasını əla sort undan bişirilmiş məmulat təşkil edir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, B qrupu vitaminları, mineral duzların təxminən 50%-i, sellülozanın 90%-i və dənin qiymətli zülallarının bəzi hissəsi kəpəklə çıxıb gedir. Buna görə də ancaq əla sort undan bişmiş çörək və başqa məmulat yemək tövsiyə edilmir. Adətən insan özünün enerji tələbatının 25-40%-ni, zülal tələbatının 25-35%-ni, fosforun 70-80%-ni, dəmirin 60-80%-ni, kalsiumun 15-20%-ni, B₁ və PP vitaminlərinə olan tələbatının 70-80%-ni çörəklə ödəyir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

**Dənli və paxlalı bitkilərin, tərəvəzin, meyvə, giləmeyvələr, ət, balıq, süd və yağların kimyəvi tərkibi (yeyinti məhsullarının tərkibində olan qida maddələrin miqdarı
D.B.Celliffə, 1967)**

Yeyinti məhsulun adı	Yeyinti məhsulunun yeməli hissəsinin kimyəvi tərkibi %-lə				100q-da olan brutto-kalori	Mineral duzlar mq %-lə			Vitaminlər mq %-lə				
	su	züləllər	yağlar	Karbohidratlar		kalsium	fosfor	dəmir	A (karotin)	B1	B2	C	PP
Kəpəkli buğda unu	14,0	11,0	1,5	69,6	348,0	40	280	3,3	–	0,45	0,26	0	0,31
Əla sort buğda unu	14,0	10,8	0,9	73,6	354,0	22	92	1,1	–	0,18	0,13	–	1,0
Kəpəkli covdar unu	14,0	10,5	1,6	70,4	347,0	49	263	3,4	–	0,33	0,22	–	1,1
Qarabaşaq yarması	14,0	12,5	2,5	67,4	351,0	50	294	1,8	–	0,5	0,24	–	4,2
Manni yarması	14,0	11,2	0,8	73,3	354,0	41	101	1,5	–	0,1	0,1	–	–
Vələmir yarması	12,0	13,0	6,5	64,9	280,0	75	327	4,3	–	0,6	0,14	–	0,98
Kəpəkli çovdar unu çörəyi	43,0	6,9	1,3	46,1	227,0	29	200	2,0	–	0,15	0,9	–	0,45
Kəpəkli buğda unu çörəyi	41,6	7,4	1,6	46,1	234,4	29	184	2,1	–	0,26	0,12	–	0,31
Quru noxud	14,0	23,4	2,4	53,1	336,0	64	177	4,8	0,06	0,72	0,15	4,0	2,4
Lobya	14,0	23,2	2,1	53,8	33,2	160	514	6,8	0,02	0,54	0,18	3,0	2,1
Kortof	75,0	2,0	–	21,0	24,0	10	50	1,2	0,01	0,10	0,05	10,0	0,9
Yerkökü (qırmızı) Təzə kələm	88,5 90,0	1,5 1,8	–	8,0 5,4	39,0 39,0	43 48	39 31	0,8 1,1	9,0 0,01	0,06 0,06	0,06 0,05	5,0 30,0	0,4 0,4
Gül kələm	90,9	2,5	–	4,9	30,0	26	51	1,4	0,57	0,11	0,10	70,0	0,60
Baş soğan	86,0	3,0	–	9,6	52,0	38	58	0,8	0,03	0,03	0,04	10,0	0,20
Kahı	95,0	1,5	–	2,2	25,0	77	34	0,9	0,12	0,04	0,08	7,0	0,2
Ispanaq	91,2	2,9	–	2,3	21,0	81	83	3,0	5,0	0,11	0,20	50,0	0,6
Göy noxud	80,1	5,0	–	13,0	75,0	26	122	0,7	1,0	0,34	0,19	25,0	2,6
Təzə xiyar	95,0	0,6	–	3,0	16,0	23	27	1,0	0,01	0,05	0,04	5,0	0,2
Pomidor	93,5	0,6	–	4,2	22,0	12	26	1,4	2,0	0,06	0,04	40,0	0,50
Ağ göbələk	87,1	5,5	0,5	3,1	40,0	27	89	5,2	2,0	0,04	–	4,0	–
Ərik	85,8	0,9	–	10,5	52,0	28	26	2,1	2,0	0,04	0,06	7,0	0,7
Çiyələk	84,0	1,8	–	8,1	46,0	22	23	0,7	0,01	0,03	0,06	60,0	0,30
Limon	87,7	0,9	–	3,6	43,0	40	22	0,6	0,4	0,04	0,01	40,0	0,10
Naringi	88,5	0,8	–	8,6	43,0	35	17	0,4	0,6	0,08	0,03	30,0	0,2
Gavalı	87,0	0,8	–	9,9	49,0	28	27	2,1	0,1	0,06	0,04	5,0	0,50

Qara qarağat	85,0	0,8	—	8,0	45,0	36	43	0,9	0,7	—	—	300	—
Alma	86,5	0,4	—	11,3	51,0	19	13	2,6	0,1	0,04	0,03	7,0	0,20
Armud	87,5	0,4	—	10,7	47,0	19	16	2,3	0,01	0,01	0,04	4,0	0,10
Mal əti	—	18,0	10,5	—	171	10	194	2,7	0,01	0,1	0,17	—	4,22
Donuz əti	—	16,5	21,5	—	268	9	178	2,5	—	0,93	0,16	—	2,7
Qaramalın qara ciyəri	—	17,4	3,1	—	122	5	340	9,0	15	0,4	1,61	10,0	15,3
Baliq	—	17,6	0,4	—	76	57	222	0,7	—	0,08	0,10	—	1,5
Baliq kürüsü	—	31,6	13,8	—	258	90	440	1,8	0,45	—	—	—	—
İnək südü	—	3,3	3,7	4,7	67	120	95	0,1	0,05	0,05	0,19	1,0	0,1
20% li qaymaq	—	2,8	20,0	3,8	213	86	68	0,1	0,24	0,03	0,14	1,0	0,1
Yağlı kəsmik	—	13,2	20,0	2,4	253	140	130	—	—	—	0,50	—	—
Yağsız kəsmik	—	16,1	0,5	2,8	86	164	151	—	—	—	—	—	—
Hollandiya pendiri	—	26,8	27,3	—	373	760	424	—	0,21	0,10	0,51	—	—
Toyuq yumurtası	—	12,5	12,0	0,5	155	50	214	2,5	0,70	0,16	0,80	—	0,23
Kərə yağı	—	0,5	83,5	0,5	781	—	—	—	0,50	—	—	—	—
Marqarun	—	0,5	82,0	0,4	766	—	—	—	—	—	—	—	—
Ərimmiş yağı	—	—	99,5	—	925	—	—	—	0,6	—	—	—	—
Mal piyi ərimiş	—	—	99,5	—	928	—	—	—	—	—	—	—	—
Donuz piyi ərimiş	—	—	99,8	—	928	—	—	—	—	—	—	—	—
İç piyi	—	2,0	91,0	—	854	—	—	—	—	—	—	—	—
Günəbaxan yağı	—	—	99,8	—	928	—	—	—	—	—	—	—	—
Qarışık mətbəx piyləri	—	—	99,5	—	925	—	—	—	—	—	—	—	—

Keyfiyyətli yeyinti məhsulları sağlamlıq üçün zərərsiz olub, yaxşı orqonoleptik xassələri olan yeyinti məhsullarıdır. Keyfiyyətli yeyinti məhsulları tam dəyərli (standart və qeyri-standart) olur. Tam dəyərli yeyinti məhsulları DYİST-nin bütün tələblərinə uyğun gəlir. Qeyri-standart yeyinti məhsulları isə DYİST-in bütün tələblərinə uyğun gəlmir, yaxud hər hansı bir çatışmayan cəhəti olursada orqanoleptik xassələri pis olmur və sağlamlıq üçün qətiyyən zərərsizdir, buna görə də istifadə edilir (məsələn, yağ faizi aşağı olan qaymaq və s.).

Aşağıda tərəfimizdən yeyinti məhsuiiarının keyfiyyət təsnifatı verilmişdir:

•keyfiyyətli, lakin qeyri-standart yeyinti məhsulları- o şərtlə istifadəyə buraxırlar ki, onun aşağı keyfiyyətli olması alıcının nəzərinə çatdırılmış olsun;

•şərti yararlı hesab olunan yeyinti məhsulları – bunlar qabaqcadan mikroobsuzlaşdırılmadan yaxud orqanoleptik xassələrini yaxşılaşdırımadan istifadəyə buraxılmayan yeyinti məhsullarıdır. Həmin şərti yararlı yeyinti məhsullarının işlədilməsinə icazə verərkən onların hazırlanması qaydasına dair göstəriş verilir və sonra göstərişin yerinə yetirilib və yetirilmədiyi mütləq yoxlanılır;

•keyfiyyətsiz yeyinti məhsulları – bu yeyinti məhsullarının elə nöqsanları olur ki, onlardan qida kimi istifadə etmək mümkün deyil, orqanoleptik xassələri pisdir, patoqen mikroorqanizmiləri ilə və ya zəhərli maddələrlə çirkənmiş olur;

•yararsız yeyinti məhsulları – istifadəsi qadağandır, yeyinti məhsulları yandırılır və yaxud yerə basdırılır;

•saxtalaşdırılmış yeyinti məhsulları – bunlar alicinə aldatmaq məqsədilə təbii xassələri dəyişdirilmiş yeyinti məhsullarıdır.

Təbii yeyinti məhsullarını əvəz edən yeyinti məhsullarına surroqatlar deyilir. Bunların tərkibi, görünüşü, dadi, rəngi təbii yeyinti məhsullarına oxşayır, lakin əksər hallarda bunların qida dəyəri təbii yeyinti məhsullarından aşağı olur (məsələn, arpa qəhvəsi – təbii qəhvənin surroqatıdır). Dünyada surroqatların işlədilməsinə o şərtlə icazə verir ki, onlar sağlamlıq üçün zərəsiz olsun və tərkibi, nədən alındığı alicinin nəzərinə çatdırılmış olsun.

Hələ keçən əsrə M.Rubner izodinamiya qaydasını irəli sürmüdüür, bu qaydaya görə qidanın kaloriliyini saxlamaq şərtilə sutkalıq qida payındakı yeyinti məhsullarının çoxunu başqaları ilə əvəz etməyə yol verilir. Məsələn, 200 qram balıq əti 100 qram çörəyə izodinamikdir (yəni kaloricə ekvalentdir). Tərəfimizdən aparılan tədqiqat işindən aydın oldu ki, bəzi yeyinti məhsullarını digərləri ilə əvəz etdikdə ancaq onların enerji dəyərini nəzərə almaq düzgün deyildir. Bunların kimyəvi tərkibini də nəzərə almaq lazımdır. Çünkü orqanizmə müəyyən miqdarda bütün qida maddələri daxil olmalıdır. Qidada hər hansı qida maddəsinin çatışmaması yaxud bunların düzgün nisbətinin pozulması hətta qidanın kaloriliyi kifayət qədər olduqda belə, mənfi fizioloji dəyişiklərə səbəb olur və sağlamlığa ciddi zərər yetirir.

Qida payında orqanizmə lazım olan bütün qida maddələrinin olmaması və bunların optimal tarazlığı qidanın keyfiyyətcə tam dəyərli olmasına dəlalət edən başlıca göstəricidir (Qoboviç R.D., Poznanski S.S., 1975).

Qida məhsullarının məcburi sertifikatlaşdırılması YVK və DOK üzrə təyin olinmuş normativ sənədlərə uyğun yerinə yetirilərək insanın və ətraf mühitin sağlamlığının təhlükəsizliyinin təmin olunmasına yönəldilmişdir. Məcburi sertifikatsiyaya aid olan ərzaqlar 13 eynicinsli məhsul qrupuna bölünür.

Məlumdur ki, bütün üzvi maddələr müəyyən enerji miqdarına ekvivalentdir. Deməli, biogeosenozda trofik zəncir eyni zamanda energetik zəncirdir. Yəni, Günəş enerjisinin produsentlərdən digər həlqələrə ardıcıl və nizamlı şəkildə ötürülməsidir. Maddənin ekvivalent olduğu enerjini üzvi maddənin kimyəvi rabitələrini qırmaqla çıxarmaq olar. Bunun üçün də müəyyən enerji sərf etmək lazımdır. Akademik S.S.Şvarts biogeosenozu “maddə və enerjini transformasiya edən maşın” adlandırmışdır. Aydır ki, enerji iş görmək qabiliyyəti kimi müəyyən olunur və Coullarla (C) və ya kiloCoullarla (kC) ölçülür. 1q quru üzvi maddə 18,7kC enerjiyə, zülal və yağlarla zəngin bitki toxumlarının 1q quru maddəsi 20,0kC, onurğalı heyvanların 1q quru maddəsi (əti) 23,5kC enerjiyə ekvivalentdir.

Ekosistemdə daim üzvi maddə yaranır və sərf olunur. Bu isə hər bir ekosistemin müəyyən məhsuldarlığa malik olması deməkdir. Bu zaman məhsuldarlıq dedikdə, biokutlənin yaranma sürəti, yəni vahid zaman kəsiyində yaranan maddənin kütləsi nəzərdə tutulur.

Ekosistemin əsas və ya ilkin məhsuldarlığı Günəşin şüa enerjisinin produsentlər, yəni yaşıl bitkilər tərəfindən fotosintez prosesində mənimsənilməsinin sürəti ilə müəyyən olunur. Məsələn, 1ha meşə sahəsinin yaşıl bitkiləri il ərzində fotosintez prosesində 10ton üzvi maddə yaratmışdırsa, bu ümumi məhsuldarlıq adlanır. Lakin, öz həyat fəaliyyəti prosesi zamanı bitkilər yaranmış üzvi maddənin bir hissəsinin özlərinin tənəffüsünə sərf edirlər və buna görə də vahid

zamanda vahid səthə yiğilmiş üzvi maddə (biokütlə) yaradılan üzvi maddədən az olur. Tənəffüsə sərf olunmuş üzvi maddə ilə yaradılan üzvi maddənin fərqliqə ekosistemin faktiki və ya xalis məhsuldarlığı deyilir. Konsumentlər isə xalis ilkin məhsuldarlıq hesabına üzvi maddə yaradır və özləri qeyri-üzvi maddədən üzvi maddə sintez edə bilmədikləri üçün onların məhsuldarlığı ikinci məhsuldarlıq adlanır.

Hesablamalara görə, 1ha meşə sahəsi ildə orta hesabla $2,1 \times 10^9$ Gənəş enerjisi qəbul edir. Lakin, il ərzində yaranmış bitki maddəsini yandırsaq, cəmi $1,1 \times 10^6$ kC enerji alınır ki, bu da 0,5% təşkil edir. Bu isə fotosintetiklərin ilkin məhsuldarlığının 0,5%-i keçmədiyini göstərir. İkinci məhsuldarlıq daha az olur. Trofik zəncirin bir həlqəsindən digərinə keçdikcə 90-99% enerji itirilir. Məsələn, gün ərzində 1m^2 səthdəki bitkilər 84kC enerjiyə ekvivalent maddə yaratmışlarsa, birinci konsumentlərin məhsuldarlığı $8,4\text{kC}$, ikinci konsumentlərin məhsuldarlığı isə $0,8\text{kC}$ -dan az olur. Kanada Kənd Təsərrüfatı nazirliyinin əməkdaşları tərəfindən (FAO Renata Klark, 2014) müəyyən edilmişdir ki, 1kq mal əti almaq üçün təxminən 25kq yabani taxıl otu tələb olunur.

Ekosistemin cari və ümumi məhsuldarlığını da fərqləndirmək lazımdır. Ekosistemin bütün mövcudluğu dövründəki məhsuldarlığı ümumi məhsuldarlıqdır. Ekosistemin bir ildəki məhsuldarlığı isə cari məhsuldarlıq adlanır. Ekosistemin məhsuldarlığı bir sıra amillərdən, ilk növbədə isə iqlim amillərindən (temperatur, nəmlik və s.) asılıdır (cədvəl 3).

Cədvəl 3

Yerüstü ekosistemlərin ilkin illik məhsuldarlığı

Yerüstü ekosistemlər	Sahə		İl ərzində üzvi maddə, t/ha	Enerji ehtiyatı, $\text{kCx}10^6$
	mln.km ²	%		
Meşələr	40,6	28	7	36,8
Becərilən torpaqlar	14,5	10	6	14,6
Çəmən və çöllər	26,0	17	4	17,4
Səhralar	54,2	36	1	9,2
Qütb zonaları	12,7	9	0	-
Cəmi	148	100	-	78,0

Bəs ekoloji sistemin real məhsuldarlığı nə ilə müəyyən olunur və hansı proseslərdənəsildir?

İstənilən ekosistemdə biokütlənin yaranması və parçalanması prosesi baş verir. Bu proseslər produsentlərin həyat fəaliyyəti ilə müəyyən olunur. Bütün digər orqanizmlər bitkilər tərəfindən yaradılmış üzvi maddəni istifadə etdiyi üçün, aydınlaşdır ki, ekosistemin ümumi məhsuldarlığı onlardan asılı deyil.

Yaşıl bitki yarpağının hüceyrələrində paralel olaraq iki bir-birinə əks proses fotosintez və tənəffüs gedir. Fotosintez prosesində maddə və enerji toplanır, tənəffüs zamanı isə toplanmış enerjinin bir hissəsi sərf olunur. Əgər, ekosistemdə toplama prosesi tənəffüs prosesindən üstünlük təşkil edirsə, onda biokütlə və enerji artır. Tənəffüs prosesində daha çox maddə sərf olunarsa biokütlə azalır.

Bitkilərin biokütləni artırmaq imkanının mövcud olduğu zonaya **evfotik** (yun. "ev"-çox, artıq, "fotos"-ışiq) **zona** deyilir.

Yaradılan biokütlənin (P) tənəffüsə sərf olunan maddə miqdarına (R) olan nisbəti vahiddən böyük olan ($P/R > 1$) ekosistemlərə **avtotrof suksessiyalı sistem**

deyilir. $P/R < 1$ olan ekosistemlərə heterotrof suksessiya, $P/R = 1$ olan ekosistemlərə isə **klimaks sistem** deyilir. Deməli, biokütlenin artması ekosistemin məhsuldarlığıdır.

İnsanın məqsədə uyğun fəaliyyəti, həmin prosesdə təbiətə təsir edib onu dəyişərək istehlak dəyəri yaradır. Əmək insanın yaşaması üçün birinci və əsas şərtdir. Fizioloji nöqteyi-nəzərdən əmək insan orqanizminin funksiyasıdır. Əmək fəaliyyəti üçün insanın beyni, sinirləri, əzələləri enerji sərf edir.

Beləliklə, əmək ictimai-bioloji kateqoriyadır.

İş dedikdə enerjinin bütün çevrilmələri, o cümlədən insanın fəaliyyəti ilə əlaqədar olaraq baş verən çevirmələr başa düşülür.

Əzələ işi gördükdə insanın sərf etdiyi enerjinin miqdarı orqanizmin xaric etdiyi istiliyin miqdarına görə təyin edilə bilər. Oksidləşmə üçün oksigen atmosfer havasından alındığı üçün, orqanizmin işlətdiyi oksigen iş prosesində ayrılan enerji üçün meyar ola bilər. Oksidləşmə prosesində ayrılan karbon qazına görə oksidləşmiş üzvi maddələrin miqdarını bilmək olar.

Karbohidratlar oksidləşdikdə 1 litr oksigenin enerji ekvivalenti 5,05 kkal, zülalların – 4,8 kkal, yağların – 4,69 kkal-dir.

Çıxan karbon qazının orqanizmin işlətdiyi oksigenə olan nisbəti, yəni tənəffüs əmsalı işin hansı maddələr oksidləşdikdə çıxan enerji hesabına görüləməsi barədə təsəvvür verir. Əgər təkcə karbohidratlar oksidləşirsə, onda tənəffüs əmsalı 1,0 olur. Zülallar oksidləşdikdə tənəffüs əmsalı 0,80, yağlar oksidləşdikdə 0,70 olur.

Bir litr oksigenin enerji ekvivalenti tənəffüs əmsalının qiymətindən asılıdır:

Tənəffüs əmsali	1litr oksigenin enerji dəyəri
0,70	4,69
0,75	4,74
0,80	4,80
0,85	4,86
0,90	4,92
0,95	4,98
1,0	5,05

Nə qədər oksigen qəbul edildiyini və tənəffüs əmsalını bilib yuxarıdakı rəqəmlərdən istifadə edərək orqanizm sakit halda olarkən və müəyyən bir iş gördükdə nə qədər enerji sərf etdiyini asanlıqla hesablamaq mümkündür.

İnsanın tam sakit vəziyyətdə adi otaq temperaturunda sərf etdiyi enerjinin miqdarına **əsas mübadilə** deyilir. İnsanın müəyyən bir iş görmək üçün sərf etdiyi enerjinin miqdarını (dinamik mübadilə) tapmaq üçün, insanın müəyyən vaxtda sərf etdiyi enerjinin ümumi miqdarından nisbi sakitlik halindəki mübadilənin qiymətini çıxməq lazımdır.

Müxtəlif işlər gördükdə sərf edilən enerji - əmək fəaliyyətində insanın gördüyü hər cür əzələ işini yüngül, orta dərəcədə ağır və ağır işlərə aid etmək olar.

Yüngül işlərə - oksigen qəbulu kəmiyyəti $0,5 \text{ l/dəqiqədən}$ az, yaxud enerji sərfi $2,5 \text{ kkal/dəqiqədən}$ az olan işlər aiddir. Sutkada sərf olunan enerjinin miqdarına görə, sutkada 2300-3000kkal enerji sərf olunan işlərə bu cür işlər aiddir.

Bu qrupa xüsusi əzələ gərginliyi tələb olunmayıb, oturaq vəziyyətdə görülən işlər aiddir.

Orta dərəcədə ağır işlər - dəqiqədə 0,5 litrdən 1 litrə qədər oksigen işlədilən və enerji sərfi 2,5kkal/dəqiqədən – 5 kkal/dəqiqəyə qədər olan işlər aiddir. Sutkada sərf olunan enerjinin miqdarına görə, onlar 3100-3900kkal/sutka kəmiyyəti ilə xarakterizə olunur.

Bu qrupa aşağıdakılardır:

- ayaqüstü əzələ fəaliyyəti ilə əlaqədar olaraq gəzə-gəzə görülən işlər;
- gəzə-gəzə ayaq üstə görülüb ağırlıq qaldırmaqla əlaqədar olan işlər.

Ağır işlərə - dəqiqədə 1 litirdən çox oksigen işlənən və 5kkal-dən çox enerji sərf olunan işlər aiddir. Sutkalıq enerji sərfindən görə onlar 4000-4500kkal və bundan böyük kəmiyyətlə xarakterizə olunur. Bunlara böyük əzələ gərginliyi, çox ağır şeyləri qaldırmaq və daşimaqla əlaqədar işlər aiddir. İnsanın əzələ fəaliyyətində nə qədər enerji sərf edilməsinin öyrənilməsi onunəmək fəaliyyətinin əsasında duran həyat proseslərini başa düşmək üçün böyük əhəmiyyətə malikdir. İşləri xarakterizə etmək, artıq əzələ gərginliyini aradan qaldırmaq üçün əməli məsələlərin həll edilməsində, əmək qabiliyyətinin artırılmasında bunun əhəmiyyəti böyükdür [2].

Yorulma – yorulma dedikdə əmək qabiliyyətinin azalmasına səbəb olan intensiv və ya uzun müddətli iş nəticəsində orqanizmin düşdüyü vəziyyət başa düşülür. Adətən, yorulma halı yorğunluq hissi ilə müşahidə olunur, yəni o, yorulma zamanı orqanizmdə obyektiv surətdə baş verən proseslərin subyektiv təzahürüdür.

A.A.Uxtomski yorğunluq hissini yorulmanın başlandığını bildirən təbii siqnal kimi qiymətləndirir. Bəzən yorğunluq hissi yorulma əmələ gəlməsini söyləməyə hələ kifayət qədər əsas vermir. Belə hal maraqsız, usandırıcı, yeknəsək işdə ola bilər. Maraqlı işə keçən kimi insanların əmək qabiliyyəti bərpa olur.

Lakin yorğunluq hiss edilmədən yorulma halları baş verməsini də müşahidə etmək mümkündür. Bu cür hallar işə çox aludə olduqda, təhlükə yaxınlaşan anda hərbi yürüşlərdə, hücuma keçidkə və s. zamanı baş verir.

Həddindən artıq yorulma – yüksək dərəcədə yorulma olub bu vaxt orqanizmin sərf etdiyi enerji ilə onun bərpa edilməsi arasında çox böyük fərq olur. Həddindən artıq yorulma xaricimühitin zərərli təsirlərinə, birinci növbədə infeksion xəstəliklərə və zəhərli maddələrə qarşı orqanizmin müqavimətini azaldır. Həddən artıq yorulma mərkəzi sinir sisteminin xəstələnməsinə -yorulma nevrozlarına, isteriyaya səbəb ola bilər.

İ.M.Seçenov (2011) belə bir fikir irəli sürmüdü ki, yorulmanın səbəbi beynin sinir hüceyrələrinin fəaliyyətinin pozulmasıdır.

N.J.Vvedenskinin funksional hərəkətlik nəzəriyyəsi yəni canlı hüceyrənin öz üzərinə düşən qıcıqların maksimum ahəngini yaratmaq qabiliyyəti yorulmanın mahiyyətini şərh etməyə imkan verir.

Sinir mərkəzləri həddindən artıq və ya tez-tez qıcıqlandıqda daha qıcıqa cavab vermir və bunlarda oyanma prosesi tormozlanma ilə əvəz olunur. İ.P.Pavlov (2014) yorulmanın tormozlanma prosesinin daxili avtomatik amillərindən biri adlandırmışdır.

Lakin yorulma ilə tormozlanma arasında bərabər işarəsi qoymaq olmaz. Yorulma orqanizmin funksiyalarının müvəqqəti pozulması, koordinasiyaların pozulması, mübadilə proseslərinin tənziminin pozulması, orqanizmin əmək qabiliyyətinin pozulması olduğu halda, tormozlanma əmək qabiliyyətini artırmaq üçün fizioloji proseslərin normal getməsinə kömək edir.

Tormozlanma – fəaliyyətdə olan sakitləşmədir (A.A.Uxtomski, 2017).

Aşağıdakı təcrübədən yorulmanın baş verməsində beyin qabığının rolunu görmək olar. Hipnoz vəziyyətində olan adama onun əlində bir putluq çəki daşı olduğu və bu daşı qaldırıb endirməli olduğu təlqin edilsə, çox tez bir zamanda yorulma baş verə bilər, halbuki onun qaldırıb

endirdiyi əşyanın çəkisi cəmi 200 qramdır. Adı halda əmək qabiliyyəti sözün, çağırışın, mahnının və s. təsirindən də dəyişir.

K.M.Bikov şərti refleksləri öz əməkdaşları ilə birlikdə öyrənib müəyyən etmişdir ki, uzun müddət davam edən əzələ işindən sonra şərti reflekslər zəifləmiş və tormozlanma prosesləri dərinləşmişdir. Az iş beyin yarımkürələrinin oyanma qabiliyyətin birdən-birə artırır, həddindən artıq iş issə şərti refleksləri söndürür. Bu onunla izah olunur ki, statistik iş zamanı arası kəsilmədən eyni sinir hüceyrələri oyanır, beyin qabığının ayrı-ayrı hüceyrələri həddən çox işlədiyi üçün tez yorulma və tormozlanma baş verir (Həsənov R.Ş. 2018).

Nəticə

1. Aparılan tədqiqat işi nəticəsində qida məhsullarında və ərzaq xammalında ağır metalların yol verilən konsentrasiyası müəyyən edilərək qiymətləndirilmişdir.
2. Aqrokimyəvi maddələrin toksiklik dərəcəsini qiymətləndirərək məlum olmuşdur ki, Letal öldürücü konsentrasiya bitkilərin (əsasən arid subtropik bitkilərin) məhv olmasına səbəb olur.
3. Tərəfimizdən yeyinti məhsullarının keyfiyyət təsnifikasi verilmişdir:

Keyfiyyətli, lakin qeyri-standart yeyinti məhsulları;

Şərti yararlı hesab olunan yeyinti məhsulları;

Keyfiyyətsiz yeyinti məhsulları;

Yararsız yeyinti məhsulları;

Saxtalaşdırılmış yeyinti məhsulları.

4. Tərəfimizdən iş zamanı tənəffüs əmsalına görə 1litr oksigenin enerji dəyəri müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, karbohidratlar oksidləşdikdə 1 litr oksigenin enerji ekvivalenti 5,05 kkal, zülalların – 4,8 kkal, yağların – 4,69 kkal-dir.

Ədəbiyyat

1. Məmmədov Q.Ş., Xəlilov M.Y. Məmmədova S.Z. Aqroekologiya. Bakı-Elm-2010
2. Qoboviç R.D., Poznanski S.S. Gigiyena. Maarif-1975
3. Həsənov R.Ş. Ətraf Mühitin İqtisadiyyatı. Bakı-2018

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ.

АБСТРАКТ

Курбанов С.Х.¹, Гасанов Р.Ш.²

^{1,2} Азербайджанский Государственный Экономический Университет

1 sadiq131@yandex.com

2 rovshanhasanov56@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4220-1874>

Основной задачей озеленения сельскохозяйственной деятельности является производство экологически безопасной продукции. Экологически безопасное сельское хозяйство – это продукция, соответствующая установленным общегигиеническим, технологическим и токсикологическим нормам и не оказывающая негативного влияния на здоровье человека и животных, а также на охрану окружающей среды. До 70% токсичных веществ, регулярно попадающих в организм человека, попадают через пищу, 20% — через воздух, 10% — через воду. В связи с этим в статье допустимые концентрации тяжелых металлов в пищевых продуктах и продовольственном сырье, количество питательных веществ, содержащихся в пищевых продуктах, классификация пищевых продуктов по

качеству, природа и важность суррогатов, заменяющих натуральные пищевые продукты, продукты питания, входящие в обязательную сертификацию, значение продуктов питания в труде, физиология труда, изучаются сравнительные характеристики энергии, затрачиваемой при работе, и изменений, происходящих в организме.

Ключевые слова: ксенобиотики, допустимая концентрация, эндосперм, суррогаты, частота дыхания, агроэкосистемы, автотрофы, гетеротрофы

AGRO-ECOLOGICAL ASSESSMENT OF THE NUTRITIONAL VALUE OF FOOD PRODUCTS

ABSTRACT

Gurbanov S.H¹., Hasanov R.Sh².

^{1,2}Azerbaijan State Economic University

¹ sadiq131@yandex.com

² rovshanhasanov56@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4220-1874>

The main objective of greening agricultural activities is the production of environmentally friendly products. Environmentally friendly agriculture is products that comply with established general hygienic, technological and toxicological standards and do not have a negative impact on human and animal health, as well as on environmental protection. Up to 70% of toxic substances that regularly enter the human body come through food, 20% through the air, and 10% through water. In this regard, the article discusses permissible concentrations of heavy metals in food products and food raw materials, the amount of nutrients contained in food products, classification of food products by quality, the nature and importance of surrogates that replace natural food products, food products included in mandatory certification, the importance of food in work, the physiology of work, the comparative characteristics of the energy expended during work and the changes occurring in the body are studied.

Keywords: xenobiotics, permissible concentration, endosperm, surrogates, breathing rate, agroecosystems, autotrophs, heterotrophs

TSIKLOPENTANONUN OKSİGENAT XASSƏLİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SINTEZİ

Cəfərova N.Ə.^{1[0000-0001-5669-6631]}, Abbasov M.F²., Əlimərdanov H.M. ^{2 [0000-0001-5363-0303]}, Abbasova S.F.³

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (ASOİU) Azadlıq pr.,20. Bakı.

²Akad.Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu, Xocalı pr.,30. Bakı.

³Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti.(UNEC). İstiqlaliyyət küç., 6. AZ 1001, Bakı,

ABSTRAKT

Məqalədə tsiklopentanonla qliserinin katalizator iştirakında kondensləşməsindən alınan spiroasetalların tətbiq sahəsi müzakirə edilir. Həmçinin, alınmış spiroasetalların üçlübutil spirti və sirkə turşusunun xlor anhidridi ilə qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuş sadə və mürəkkəb efirlər avtomobil benzinlərinin tərkibində oksigenat kimi yoxlanılmışdır. Bu məqsədlə, katalitik krekinq benzini (KKB) və ilkin emal benzini (İEB) götürülərək həm asetalla, həm də onun sadə və mürəkkəb efirləri ilə standarta müvafiq nisbətlərdə kompozisiyalar hazırlanaraq mühərrik üsulu ilə oktan ədədləri təyin olunmuşdur. Aparılan sınaqların nəticələri təqdim olunur. İlkin maddə kimi istifadə edilən tsiklopentanon sənaye məhsulu olan adipin turşusunun quru distilləsindən alınmışdır.

Açar sözlər: oksigenat əlavəsi, tsiklopentanon, kondensləşmə, efirlər, spiroasetallar.

Inkişaf etmiş bir sıra xarici ölkə tədqiqatçıları göstərmişlər ki, avtomobil benzinlərinin tərkibində asan buxarlanan yüksək oktan ədədinə malik, fotokimyəvi reaksiyalarda nisbətən davamlı oksigenli birləşmələrin olması vacibdir. Müasir beynəlxalq standartlar tələb edir ki, avtomobil benzinlərinin tərkibində 2,3-3,7% küt., (təmiz oksigenə görə hesablanmış) oksigenli birləşmələr oksigenatların olmasını tələb edir.

Bu baxımdan daxili yanma mühərrikli avtomobillərin istismar müddətində fiziki-kimyəvi xassələrini dəyişməyən oksigenli birləşmələr kimi asetonun qliserinlə kondensləşməsindən alınan tsiklik asetalları qeyd etmək olar.

Təqdim edilən işdə məqsəd tsiklopentanonla (1) qliserinin (2) katalitik kondensləşməsindən alınan spiroasetalların və onun üçlübutil spirti ilə sirkə turşusunun xlor anhidridinin qarşılıqlı təsirindən alınan sadə və mürəkkəb efirinin müxtəlif benzin fraksiyaları ilə kompozisiyalarını hazırlayıb oktan ədədini təyin etməkdən ibarətdir.

Kompozisiya hazırlamaq üçün katalitik krekinq benzini (KKB) və ilkin emal benzini (İEB) götürülərək həm asetalla, həm də onun sadə və mürəkkəb efirləri ilə standarta müvafiq nisbətlərdə kompozisiyalar hazırlanaraq mühərrik üsulu ilə oktan ədədləri təyin olunmuşdur. Aparılan sınaqların nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

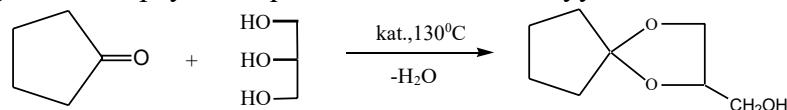
Cədvəl 1. Kompozisiyaların sınaq nəticələri

Benzin nümunəsi	Oktan ədədi		Götürülən və hazırlanan benzin asetal kompozisiyası, %
	Mühərrik üsulu ilə	Hesablama üsulu ilə	
1	81,0	-	Katalitik krekinq benzini (KKB) (başlangıç benzin)
2	82,5		90% KKB+10% tsiklopentanonun qliserinlə asetalı
3	84,5	116	90% KKB+10% tsikloheksanonun qliserinlə asetalı
4	82,0	106	96% KKB+4% tsiklopentanonla qliserinin asetalının asetat efiri
5	83,0	107	92,3% KKB+7,7% tsikloheksanonla qliserinin asetalının üçlü butil spirtilə sadə efiri
6	60,0		İlkin emal benzini (İEB)

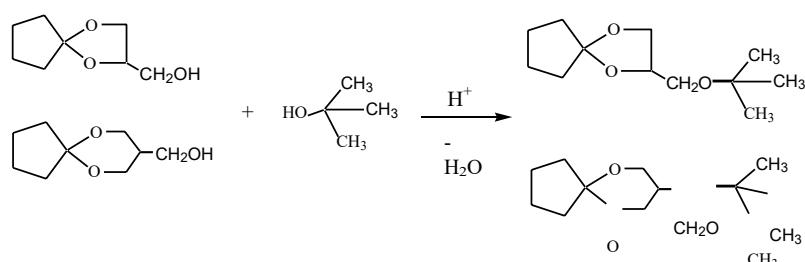
7	65,0	110	90% İEB +10% tsikloheksanonun qliserinlə asetalı
---	------	-----	--

Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, tsiklopantanonun qliserinlə kondensləşməsindən alınan spiroasetalla KKB-həm kompozisiyasında oktan ədədi 1 vahid (90%KKB+10%asetal) bu asetalın üçlü butil spirtil ilə alınmış efirinin (KKB 92,3% və 7,7% efir) istifadəsi oktan ədədini 2 vahid artır. Həmin asetalın mürəkkəb efiri ilə hazırlanan nümunədə isə oktan ədədi 4 vahid artmışdır.

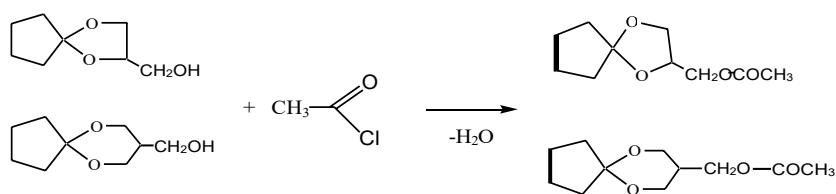
Aparılan sınaqların müqayisəsi göstərir ki, oksigenat kimi tətbiq edilən birləşmələrdə (asetal, onun sadə və mürəkkəb efirində) oksigenin kütlə payı artıqca oktan ədədi də müəyyən hədd daxilində yüksəlir.



Aşağıdakı sxem üzrə turş təbiətli heterogen (2) katalizator iştirakında sadə və mürəkkəb efirlər(3) sintez edilmişdir



və ya,



Ədəbiyyat

- Хейфиц Л.А., Дашуний В.М., Душистые вещества и другие продукты парфюмерии , М.Химии, 1994, 254с.
- Шавшукова С.Ю., Вихоркил И.Н., Удилаки Е.А., Башкирский химический журнал 2009., Т.16, №2, с.123
- Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н./Нефтехимия, 2015, Т.55. №1., С.3-24
- Рамазанов Д.Н., Джумбе А., Нехаев А.И., Самойлов В.О., и др. //Нефтехимия, 2015, Т.55. №2., С.148-153
- Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Рамазанов Д.Н., Нехаев А.И., Пат.РФ. 2522764C2, 2014.
- Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Хаджиев С.Н., //Нефтехимия, 2011, Т.51. №1., с.62
- Варфоломев С.Д., Никифоров Г.А., Водьена В.Б., и др. Пат. РФ 2365617
- Azərbaycan Patenti İ 2023 0031. 19.05. 2023. Abbasov M.F., Əlimərdanov N.M., Abbaszadə N.S., Cəfərova N.Ə. /Avtomobil yanacaqlarına oksigenat əlavəsi / İddia sənədi: a20220036. İlkilik tarixi:11.0

SYNTHESIS OF OXYGENATED DERIVATIVES OF CYCLOPENTANE

Jafarova N.A.^{1[0000-0001-5669-6631]}, Abbasov M.F^{2.}, Alimardanov H.M.^{2 [0000-0001-5363-0303]}, Abbasova S.F.³

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University (ASOIU), Azadlig avenue, 20. Baku.

² Acad.Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Khojaly avenue,30 Baku.

³ Azerbaijan State University of Economics. (UNEC). Istiglaliyet St., 6. AZ 1001, Baku.

ABSTRACT

The article discusses the scope of application of spiroacetals obtained by condensation of cyclopentanone and glycerol in the presence of a catalyst. Also, ethers and esters synthesized by reacting spiroacetals with tert-butyl alcohol and acetic acid chloride were tested as oxygenates of motor gasoline. For this purpose, catalytic cracking gasoline (CCG) and primary gasoline (PG) were taken, compositions were prepared with both acetal and its ethers and esters in standard ratios, and octane numbers were determined by the motor method. The results of the tests performed are presented. The industrial product cyclopentanone used as a starting material was obtained by dry distillation of adipic acid.

The analysis of the obtained results shows that the octane number of 1 unit (90% CCG + 10% acetal) in the composition of spiroacetal with spiroacetal obtained from the condensation of cyclopentane with glycerol is the use of the ester of this acetal obtained with triple butyl alcohol (CCG 92.3% and 7.7% ether). increase the octane number by 2 units. In the sample prepared with the compound ester of thatacetal, the octane number increased by 4 units.

The comparison of the conducted tests shows that as the mass fraction of oxygen increases in compounds used as oxygenate (acetal, its simple and complex ethers), the octane number increases within a certain limit.

Key words: oxygenate, cyclopentanone, condensation, ethers, spiroacetals

СИНТЕЗ КИСЛОРОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА

Джафарова Н.А.^{1[0000-0001-5669-6631]}, Аббасов М.Ф^{2.}, Алимарданов Х.М.^{2 [0000-0001-5363-0303]}, Аббасова С.Ф.³

¹ Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

² Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Юсифа Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский Государственный Экономический Университет.

АБСТРАКТ

В статье рассматривается сфера применения спироацеталей, полученных конденсацией циклопентанона и глицерина в присутствии катализатора. Также в качестве оксигенатов автомобильного бензина были испытаны простые и сложные эфиры, синтезированные реакцией спироацеталей с трет-бутиловым спиртом и хлорангидридом уксусной кислоты. Для этого брали бензин каталитического крекинга (БКГ) и первичный бензин (ПГ), готовили композиции как с ацеталем, так и с его простыми и сложными эфирами в стандартных соотношениях и определяли октановые числа моторным методом. Представлены результаты проведенных испытаний. Промышленный продукт циклопентанон, использованный в качестве исходного материала, был получен сухой перегонкой адипиновой кислоты.

Анализ полученных результатов показывает, что октановое число 1 единица (90% CCG + 10% ацеталь) в составе спироацетала со спироацеталем, полученным конденсацией циклопентана с глицерином, обусловлено использованием эфира этого ацетала, полученного с тройным бутиловым спиртом (CCG 92,3% и эфир 7,7%). увеличить октановое число на 2 единицы. В образце, приготовленном с использованием сложного эфира этого ацетала, октановое число увеличилось на 4

единицы.

Сравнение проведенных испытаний показывает, что по мере увеличения массовой доли кислорода в соединениях, используемых в качестве оксигенаторов (ацетале, его простых и сложных эфирах), в определенном пределе увеличивается октановое число.

Ключевые слова: оксигенат, циклопентанон, конденсация, простые эфиры, спироацетали.

TSIKLOALKILFENOLLAR ƏSASINDA SƏMƏRƏLI ANTIOKSIDANTLARIN ALINMASI

Z.Z.Ağamaliyev^{1,2}, İ.Q.Abdullayeva², F.N.Quliyev², K.D.Həsənli², A.V.Manafova², T.S.Ağayeva

¹ARETN Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı ş.

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş.

¹zauraghhamaliyev@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

irada.abdullayeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-5077-9006>

²kamahsn1589@gmail.com

²Firdovsi.quliyev@gmail.com

²aishamanafova11@gmail.com

²tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

XÜLASƏ

Para-krezolun metiltsikloheksenlərlə KY-2 katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyalarının aparılma üsulu ədəbiyyatdan məlumdur. Məqalədə para-krezolun metiltsiklenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyası nəticəsində 2(metiltsikloheksil)-4-metilfenolların hər birinin çıxım və seçiciliyinə təsir edən bütün parametrlər araşdırılmış, hər reaksiya üçün optimal şərait tapılmışdır. Tapılmış optimal şəraitlərdə məqsədli məhsulların yüksək çıxım və seçiciliyə malik olduqları müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş 2(metiltsikloheksil)-4-metilfenolların əsasında alınmış tsikloalkilbenzilalkilimidazolinlərin M-8 mühərrik yağında antioksidant kimi sınaqları səmərəli nəticələr vermişdir. M-8 mühərrik yağında antioksidant kimi yoxlanılmış 2-hidroksi-3(3-metiltsikloheksil)-5-metilbenzilaminoetilalkilimidazolinin 20 saat müddətində oksidləşmədən əvvəl və sonra kinetik özlülüyü müəyyən edilmiş, özlülük artımına görə onun səmərəliliyi qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: tsikloalkilləşmə reaksiyası, 2(metiltsikloheksil)-4-metilfenol, tsikloalkilimidazolin, antioksidant.

Giriş

Fenolların alkilləşmə reaksiyaları və alkilfenolların aminlərlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində Mannix əsaslarının alınması sahəsində son illərin ədəbiyyat araşdırımları göstərir ki, bu sahəyə maraq nəinki azalmış, əksinə bu sahədə elmi-tədqiqatlar geniş vüsət almışdır [1-4].

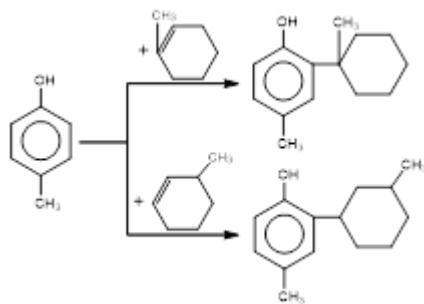
Alkilimidazolinlər və onların müxtəlif törəmələri xüsusi keyfiyyət göstəricilərinə və kimya sənayesinin ən geniş istifadə sahələrinə malikdirlər [5-8]. Bizim zənnimizcə, alkilimidazolinlərin alkilfenollar ilə modifikasiyasından alınmış komplekslər daha mütərəqqi və kompleks xassələrə malik kimyəvi əlavələrin alınmasına zəmin yaradacaqdır. Azot tərkibli birləşmələr sənayenin müxtəlif sahələrdə antioksidant, stabilizator, aşqar, inhibitor, oksigenat və s. kimi istifadə olunurlar [9-12]. Bu səbəbdən onların müxtəlif sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır və sintez olunmuş məhsullar böyük sənaye əhəmiyyətinə malikdirlər.

2. Təcrübi hissə

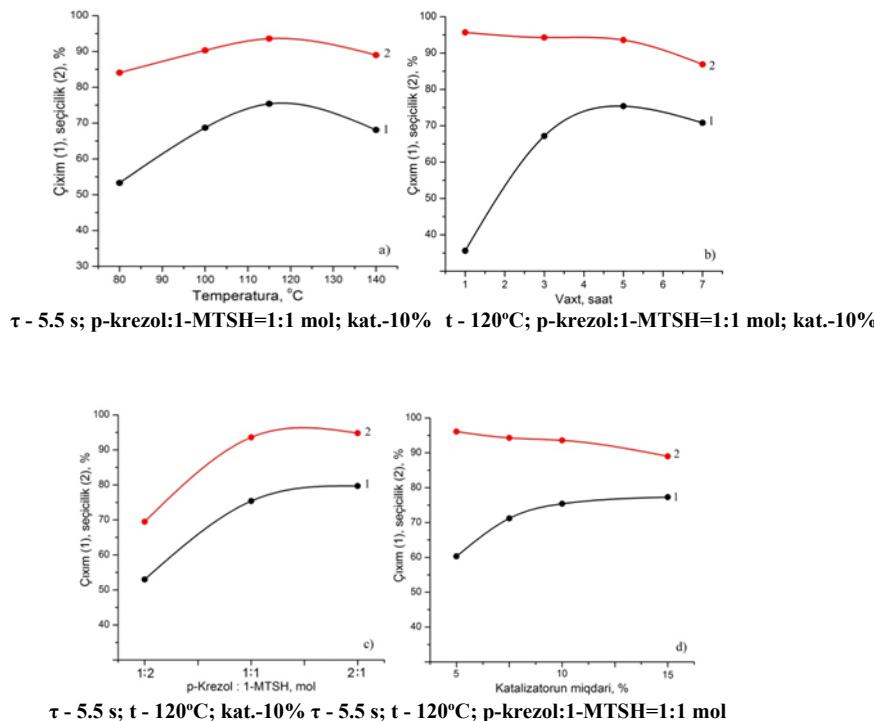
Para-krezolun 1(3)-metiltsikloheksenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi.

Para-krezolun KY-2 katalizatoru iştirakında metiltsikloheksenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları tərifimizdən tədqiq olunmuşdur.

KY-2 katalizatorundan istifadə etməklə para-krezol ilə 1-metiltsikloheksen və 3-metiltsikloheksenin tsikloalkilləşmə reaksiyaları fasıləli qurğuda aşağıda verilmiş tənlik ilə aparılmışdır:



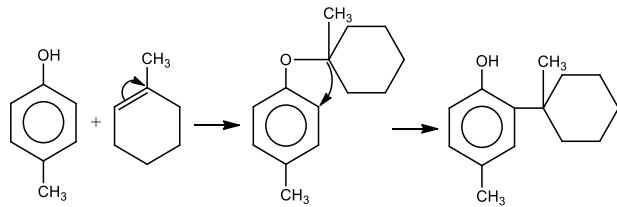
Şəkil 1-də para-krezolun 1-metiltsikloheksen ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasından alınmış 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun çıxımının və seçiciliyinin reaksiyanın temperaturundan, müddətindən, ilkin xammalların mol nisbətlərindən və katalizatorun sərfindən asılılıq əyriləri verilmişdir.



Şəkil 1. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) reaksiyanın temperaturundan (a), müddətindən (b), ilkin xammalların mol nisbətlərindən (c), katalizatorun sərfindən (d) asılılıq əyriləri.

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, para-krezolun 1-metiltsikloheksenlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının həyata keçirilməsi üçün tsikloalkilləşmə reaksiyasının temperaturunu $80\text{--}100^\circ\text{C}$ -də götürülməsi

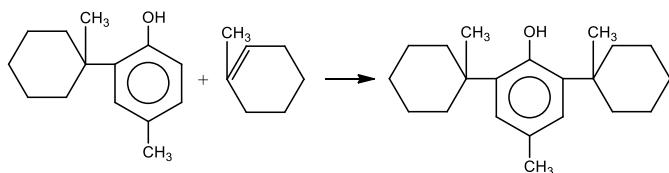
məqsədə uyğun deyil. Bu temperaturda məqsədli məhsulun çıxımı 48.5-57.7%, məqsədli məhsula görə seçiciliyi isə 76.8-84.6% olur. Aşağı temperaturlarda məqsədli məhsulun seçiciliyinin az olması tsikloalkilləşmə reaksiyası nəticəsində tsikloalkilmətifenil efirinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur [306]:



Tsikloalkilləşmə reaksiyasının temperaturunun artırılması zamanı metiltsikloheksil qrupu aromatik həlqənin orto-vəziyyətinə miqrasiya (Klayzen qruplaşması) olur. Bu zaman temperaturun 120°C -də məqsədli maddənin çıxımı 69.3%, seçiciliyi isə 90.4% olur. Reaksiya temperaturunun 140°C -dək artımında məqsədli maddənin çıxımı və seçiciliyi aşağı düşür, müvafiq olaraq 66.3% və 80.1% təşkil edir. Bu da yuxarı temperaturlarda para-krezolun 1-metil-tsikloheksenlə digər izomerlərinin əmələ gəlməsi, əsas məhsulun dealkilləşmə reaksiyalarına uğrayaraq ilkin komponentlərə çevriləməsi ilə izah olunur.

Şəkil 1-dən görünür ki, ilkin xammalların katalizator ilə görüşmə müddəti 1 və 3 saat qəbul edildikdə məqsədli maddələrin çıxımları 34.2% və 57.0%, seçiciliyi isə 94.5% və 92.3% olur. Reaksiya müddətini 5.5 saat götürdükdə məqsədli maddənin çıxımı və seçiciliyi müvafiq olaraq 69.3% və 90.4% olur, bu da səmərəli qəbul edilə bilər. Reaksiyanın vaxtının 7 saata qədər artırılması ilə məqsədli maddənin çıxımı və seçiciliyi cüzi dəyişir. Bu şəraitdə 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun çıxımı 61.4%, seçiciliyi isə 86.9% olur. Göründüyü kimi, ilkin komponentlərin katalizator ilə görüşmə müddətinin artıq götürülməsi həm iqtisadi, həm də texnoloji baxımdan sərfəli deyil.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, məqsədli məhsulun səmərəli çıxımı və seçiciliyi ilkin xammalların mol nisbətlərinin 1:1 mol qiymətlərində əldə olunur. Reaksiya qarışığında 1-metiltsikloheksenin qatılığını artırıqda məqsədli məhsulun çıxımı (46.8%) və seçiciliyi (68.3%) aşağı olur. Bu reaksiya nəticəsində artıq götürülmüş tsiklenin 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenol ilə reaksiyaya girərək 2,6-di-əvəzlənmiş para-krezolun əmələ gəlməsi ilə izah olunur.



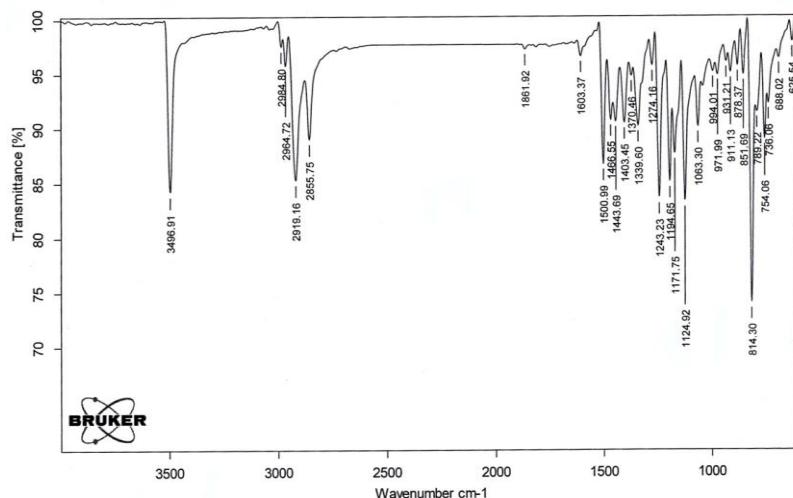
Qarışqda para-krezolun miqdarnı 2 dəfə artırmaqla, məqsədli maddənin çıxımı 71.4%, seçiciliyi isə 88.2% təşkil edir. Bu zaman çıxım 1-2% artır, lakin çıxımın cüzi artımına görə para-krezolun miqdarnı iki dəfə artıq götürülməsi iqtisadi cəhətdən sərfəli deyil.

Alkilləşmə reaksiyası üçün katalizatorun sərfinin 5% götürülməsi ilə məqsədli məhsulun çıxımı 47.9% olur. Katalizatorun sərfini iki dəfə çox götürdükdə (10%) məqsədli maddənin çıxımını və seçiciliyini səmərəli qəbul etmək olar. Katalizatorun miqdarnı 15%-dək artırmaqla çıxımı 71.5%-dək artır, ancaq bu zaman

seçicilik 85.4%-dək aşağı düşür. Katalizatorun miqdarının artıq götürülməsi ilkin komponentlərin katalizator ilə görüşmə müddətinin artması deməkdir. Bu şəraitin nə ilə nəticələndiyinin izahını yuxarıda qeyd etmişik. Tədqiqatlar nəticəsində para-krezolun KY-2 katalizatorunun iştirakında 1-metiltsikloheksenlə tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait tapılmışdır: tsikloalkilləşmə reaksiyasının temperaturu – 120°C, müddəti – 5.5 saat, ilkin komponentlərin mol nisbətləri – 1:1, katalizatorun miqdarı – 10%. Bu şəraitdə məqsədli məhsulun – 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun çıxımı götürülən para-krezola görə 69.3%, seçiciliyi isə məqsədli maddəyə görə 90.4% olur.

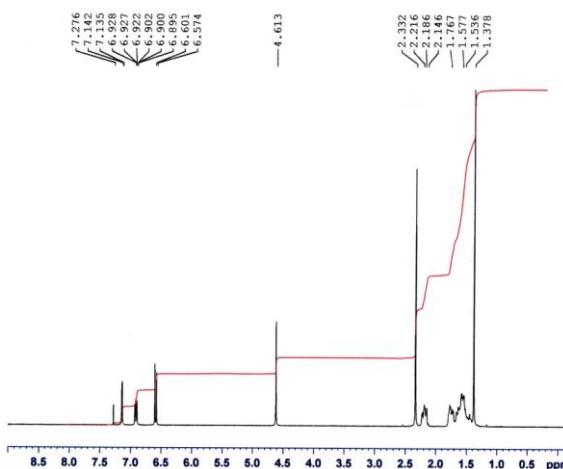
2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun İQ və ^1H , ^{13}C NMR spektrləri şəkil 2-4-də verilir.

2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun İQ spektrində aşağıdakı sürüşmə zolaqları müşahidə olunmuşdur: 814, 878 cm^{-1} – 1,2,4-əvəzlənmiş benzol həlqəsi; 1063, 1124, 1171 cm^{-1} – fenoldakı O–H qrupunun deformasiya sürüşməsi; 1243, 1274 cm^{-1} – fenolda C–O rabitəsi; 3496 cm^{-1} – OH qrupunda O–H rabitəsinin valent sürüşməsi; 1500 cm^{-1} – benzol həlqəsi; 1603 cm^{-1} – benzolun C=C rabitəsi; 1339, 1370, 1403, 1443 cm^{-1} – CH_3 və CH_2 qruplarının deformasiya sürüşməsi; 2855, 2919, 2964, 2984 cm^{-1} – CH_3 və CH_2 qruplarının valent sürüşmələri.

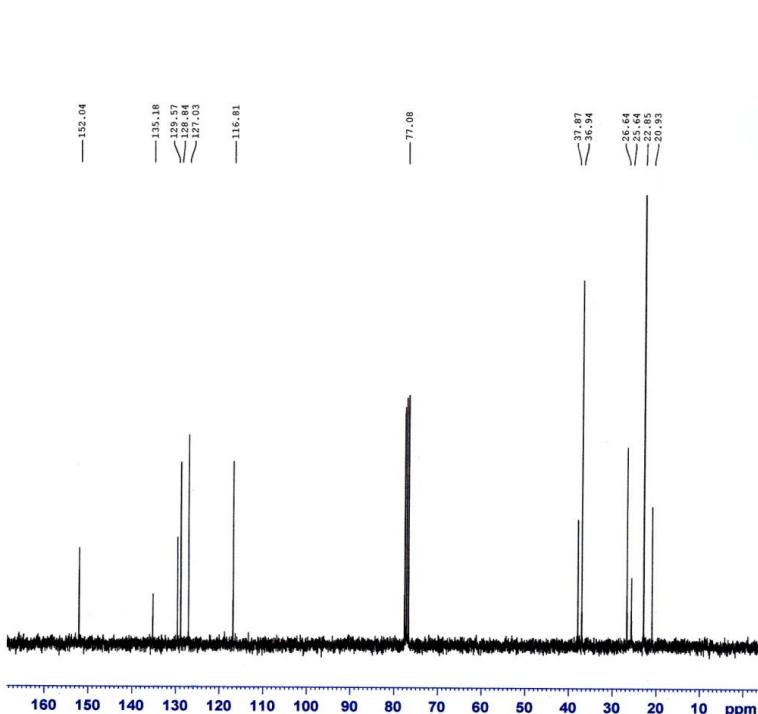


Şəkil 2. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun İQ spektri

2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun ^1H NMR spektroskopik tədqiqatının nəticələri (CDCl_3 , δ , ppm): 1.38 (singlet, 3H, CH_3); 1.54-2.22 (multiplet, 10H, 5CH_2); 2.33 (singlet, 3H, CH_3); 4.61 (singlet, 1H, OH); 6.57-6.60 (d, 1H, arom.); 6.90-6.93 (d, 1H, arom.); 7.4 (singlet, 1H, arom.).



Şəkil 3. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun ^1H NMR spektri



Şəkil 4. 2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun ^{13}C NMR spektri

^{13}C NMR spektrin nəticələri (CDCl_3 , δ , ppm): 20.9 (CH_2 , tsikldə); 22.8 (2CH_2 , tsikl); 25.6 (CH_3 , tsikl); 26.6 (CH_3 , arom. həlqədə); 36.9 (2CH_2 , tsikl); 37.8 (C, tsikl); 116.8 (CH, arom.); 127.0 (CH, arom.); 128.8 (CH, arom.); 129.6 (C, arom.); 135.2 (C, arom.); 152.0 (C–O, arom.).

Beləliklə, 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun kimyəvi strukturu tam təsdiq olunur.

2(1-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun KY-2 katalizatoru iştirakında fasiləli qurğuda alınmasının mərhələli material balansı tərtib olunmuşdur və nəticələr Cədvəl 1-də verilir.

Cədvəl 1-dən görünür ki, para-krezolun miqdarını 54.0 q (0.5 mol), 1-metiltsikloheksenin miqdarını 48.0 q (0.5 mol) götürüldüyü şəraitdə 70.7 q 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenol alınır ki, bu da çıxımın 69.3% (götürürlən para-krezola görə) olduğunu göstərir. Bu şəraitdə əlavə məhsul kimi 4.7 q 2,6-di-əvəzli para-krezol və 1.5 q qətranabənzər maddə alınır ki, bu da seçiciliyi 90.4%-ə salır.

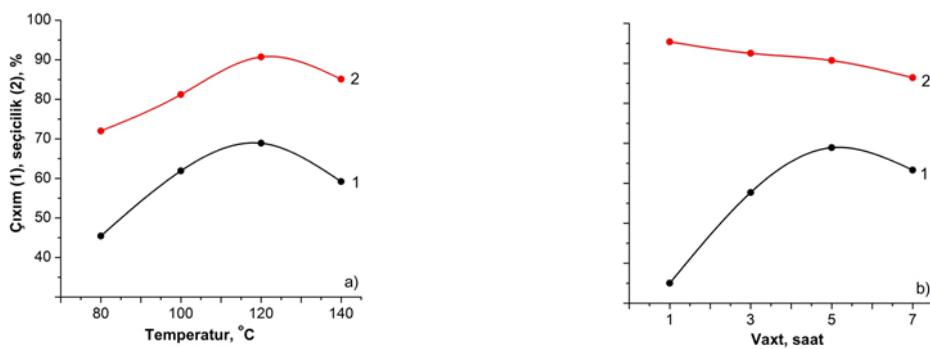
Para-krezolun KY-2 katalizatorundan istifadə etməklə 3-metiltsikloheksenlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları para-krezolun 1-metiltsikloheksenlə alkilləşmə reaksiyalarının aparıldığı şəraitdə aparılmışdır [24].

Cədvəl 1. Fasiləli qurğuda 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun KY-2 katalizatoru iştirakında alınmasının material balansı

I.	Tsikloalkilləşmə	çəki, q	%
Götürülmüşdür:			
	1) Para-krezol	54.0	50.3
	2) 1-Metiltsikloheksen	48.0	44.7
	3) KY-2	5.4	5.0
	Cəmi:	107.4	100.0
Alınmışdır:			
	– Alkilat + katalizator	105.1	97.8
	İtki	2.3	2.2
	Cəmi:	107.4	100.0
II.	Süzmə		
Götürülmüşdür:			
	– Alkilat + katalizator	105.1	100.0
	Cəmi:	105.1	100.0
Alınmışdır:			
	– Alkilat	98.3	93.5
	– KY-23	5.2	5.0
	İtki	1.6	1.5
	Cəmi:	105.1	100.0
III.	Rektifikasiya		
Götürülmüşdür:			
	– Alkilat	98.3	100.0
	Cəmi:	98.3	100.0
Alınmışdır:			
	1) Qayıdan 1-MTSH	7.8	7.6
	2) Qayıdan para-krezol	10.4	9.7
	3) 2-(1-MTSH)-para-krezol	70.7	76.5
	4) 2,6-di(1-MTSH)-para-krezol	4.7	3.4
	5) Qalıq	3.2	1.5
	İtki	1.5	1.3
	Cəmi	98.3	100.0

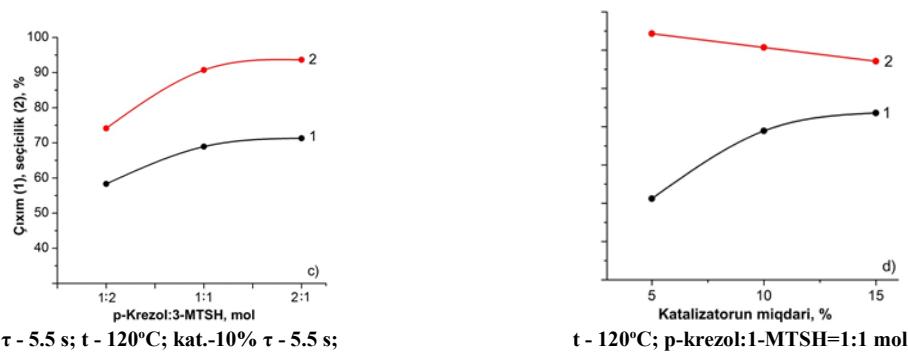
Tsikloalkilləşmə reaksiyalarının nəticələri qrafik 5-də verilir.

Para-krezolun KY-2 katalizatoru iştirakı ilə 3-metiltsikloheksenlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tədqiqi göstərir ki, reaksiyanın temperaturu 120°C , müddəti 5.5 saat, ilkin xammalların nisbətləri 1:1 mol, katalizatorun sərfi 10% olduqda səmərəli nəticələr əldə etmək olar. Bu şəraitdə 2(1-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun para-krezola görə çıxımı 66.2%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 88.3% olur.



$\tau = 5.5$ s; p-krezol:1-MTSH=1:1 mol; kat.-10%

$t = 120^{\circ}\text{C}$; p-krezol:1-MTSH=1:1 mol; kat.-10%



Şəkil 5. 2(3-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun çıxım (1) və seçiciliyinin (2) temperatur (a), vaxt (b), ilkin komponentlərin mol nisbətləri (c) və katalizatorun miqdardından (d) asılılıq əyriləri

Şəkil 1 və şəkil 5-in göstəricilərini müqayisə etsək görərik ki, para-krezol ilə 3-metiltsikloheksenin alkilləşmə reaksiyası məhsulu 1-metiltsiklo-heksenlə alkilləşmə məhsuluna nisbətən aşağı çıxım və seçiciliklə alınır. Bu 1-metiltsikloheksenin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin 3-metiltsikloheksenə nisbətən artıq olması ilə izah olunur.

2(3-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun İQ- və NMR spektrləri yuxarıda göstərilən maddənin spektrlərinə uyğundur. Para-krezolun KY-2 katalizatoru iştirakında fasiləli qurğuda 3-metiltsikloheksenin reaksiyalarının tədqiqi sayəsində tapılmış optimal şəraitdə 2(3-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun istehsalının mərhələli material balansı tərtib olunmuşdur. 2(3-Metiltsikloheksil)-4-metilfenolun KY-2 katalizatoru iştirakında fasiləli qurğuda alınmasının mərhələli material balansının göstəriciləri cədvəl 2-də verilir.

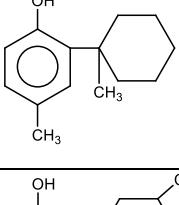
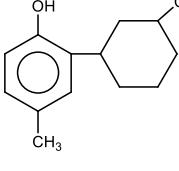
Cədvəl 2. Fasiləli qurğuda KY-2 katalizatoru iştirakında 2(3-metiltsikloheksil)-4-metilfenolun alınmasının material balansı

I.	Tsikloalkilləşmə	çəki, q	%
	Götürülmüşdür:		
	1) Para-krezol	54.0	50.3
	2) 3-Metiltsikloheksen	48.0	44.7
	3) KY-2	5.4	5.0
	Cəmi:	107.4	100.0
	Alınmışdır:		
	– Alkilat + katalizator	104.8	97.6
	İtki	2.6	2.4
	Cəmi:	107.4	100.0
II.	Süzmə		
	Götürülmüşdür:		
	– Alkilat + katalizator	104.8	100.0
	Cəmi:	104.8	100.0
	Alınmışdır:		
	– Alkilat	98.0	93.5
	– KV-23	5.0	4.8
	İtki	1.8	1.7
	Cəmi:	104.8	100.0
III.	Rektifikasiya		
	Götürülmüşdür:		
	– Alkilat	98.0	100.0
	Cəmi:	98.0	100.0
	Alınmışdır:		
	1) Qayidian 3-MTSH	8.8	10.3
	2) Qayidian para-krezol	13.2	12.6
	3) 2(3-MTSH)-para-krezol	64.9	70.2
	4) 2,6-di(3-MTSH)-para-krezol	6.0	3.8
	5) Qalıq	2.9	1.7
	İtki	2.2	1.4
	Cəmi	98.0	100.0

Cədvəl 2-də verilmiş material balansının göstəricilərindən görünür ki, alkilləşmə üçün tapılmış optimal şəraitdə 64.9 q məqsədli məhsul, 6.0 q 2,6-di-əvəzli para-krezol, 2.9 q qatranabənzər yan məhsullar alınır ki, bu da götürülən para-krezola görə çıxımın 66.2%, seçiciliyin məqsədli məhsula görə 88.3% olduğunu göstərir. Para-krezolun KY-2 katalizatoru iştirakında 1(3)-metilsikloheksenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Tapılmış optimal şəraitdə: temperatur – 120°C, reaksiyanın müddəti 5.5 saat, para-krezolun tsiklenə 1:1 mol nisbətində, katalizatorun 10% (götürülen para-krezola görə) miqdardında 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların çıxımı 66.2-69.3% (götürülen para-krezola görə), seçicilik isə məqsədli məhsula görə 88.3-90.4% təşkil edir.

Sintez olunmuş 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların fiziki-kimyəvi göstəriciləri 3 sayılı cədvəldə verilir.

Cədvəl 3. 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların fiziki-kimyəvi xassələri

Struktur formulu	T _{qay.} , °C (10 mm c.st.)	T _{or.} , °C	Mol kütlə		Element tərkibi, %			
			Hesab.	Tapılm.	Hesablanıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
	167-170	45	204	204	82.4	9.8	82.0	9.6
	161-163	41	204	204	82.4	9.8	81.8	9.4

Növbəti mərhələdə 2[1(3)-metilsikloheksil]-4-metilfenolların aminoethylalkil-imidazolin ilə aminometilləşmə reaksiyaları aparılaraq Mannix əsasları sintez olunmuş və alınmış məhsullar M-8 mühərrik yağında antioksidant kimi yoxlanılmışdır.

Tsikloalkilimidazolinlərin alınması üçün ilkin xammal kimi 2-(metilsikloalkil)-4-metilfenollardan, formalin (formaldehidin 30%-li məhlulu) və aminoethylalkilimida-zolindən istifadə edilmişdir (həllədici kimi benzol götürülmüşdür).

Aşağıdakı təcrübədə 2-hidroksi-3(3-metilsikloheksil)-5-metilbenzilaminoethylalkil-imidazolinin sintezi təsvir olunur:

Kolbaya 51.0 q 2(3-metilsikloheksil)-4-metilfenol, 60.0 q aminoethylalkil-imidazolin, 51.0 q benzol doldurulur və qızdırılır. 40°C temperaturda qarışığın üzərinə damcı-damcı 25.0 q formalin əlavə edilir. Sonra qarışığın temperaturu 80°C-dək qaldırılır və bu temperaturda 2 saat qarışdırılır. Qarışma qurtardıqdan sonra reaksiyanın temperaturu 100°C-ə qaldırılaraq reaksiya nəticəsində alınan sudan və həllədicidən azad olur.

Reaksiya məhsulu aşağı təzyiqdə (5 mm c.st.) rektifikasiya olunaraq reaksiyaya girməyən ilkin xammallar və məqsədli məhsul qovulub ayrılır.

Reaksiya nəticəsində 72.4 q məqsədli məhsul alınır ki, bu da götürülən ilkin komponentlərə görə çıxımın 65.7% olduğunu göstərir.

2-Hidroksi-3(3-metilsikloheksil)-5-metilbenzilaminoethylalkilimidazoli-nin ¹Q və ¹H NMR spektrlerinin integralları əyrilərində altı həlqəli hem-əvəzlənmiş tsikl 2920, 2850 sm⁻¹ (OH qrupunun valent sürüşməsi) və 1440 sm⁻¹ (CH- qrupunun deformasiya sürüşməsi) sahələrində fərqli udulma zolaqları müşahidə olunur. ¹H NMR spektrində 1.6 m.h. sahəsindəki multiplet böyük pik tsikloheksan karbohidrogeninin (-CH₂)

protonlarına uygun gəlir.

Sintez olunmuş 2-hidroksi-3(metiltsikloalkil)-5-metilbenzilaminoetil-nonilimi-dazolinlərin keyfiyyət göstəriciləri M-8 mühərrik yağında QOST 11063-77-ə uyğun 200°C temperaturda yağın oksidləşməsindən sonra əmələ gələn çöküntünün miqdarı və özlülük dəyişməsi ilə dəyərləndirilmişdir. Antioksidantların miqdarı 0.5% götürülmüşdür.

Sınaqlar DК-HАМИ cihazında aparılmışdır və 20 saat müddətində nümunələrin oksidləşmədən əvvəl və sonra kinetik özlülükleri müəyyən edilmiş, özlülük artımına görə antioksidantların səmərəliliyi qiymətləndirilmişdir.

Tsikloalkilbenzilalkilimadazolinlərin M-8 mühərrik yağında antioksidant (AO) kimi sınaqlarının nəticələri 4 sayılı cədvəldə verilir

Cədvəl 4. 2-hidroksi-3(metiltsikloalkil)-5-metilbenzilaminoetil-alkilimadazolinlərin M-8 mühərrik yağında antioksidant (AO) kimi sınaqlarının nəticələri

Sıra sayı	Adları	Çöküntü, %	Özlülük, mm ² /san, 100°C-də		Δv, %	
			sınaqdan			
			əvvəl	sonra		
1.	M-8 mühərrik yağı (AO əlavə olunmadan)	4.47	7.95	9.23	16.10	
2.	M-8 + ionol (məlum)	1.36	7.97	9.24	15.93	
3.	M-8 + (məlum)	1.33	7.90	9.13	15.57	
4.	M-8 + (məlum)	0.72	7.98	9.20	15.29	
5.	harada R = 	0.34 0.38	7.93 7.95	8.97 9.06	13.11 13.96	

Cədvəl 4-dən görünür ki, təqdim olunmuş tsikloalkilbenzilnonilimadazolinlər digər sənayedə istifadə olunan məlum ionol və məlum 2-hidroksi-5-alkilbenzilaminoetilalkilimadazolin antioksidantları ilə müqayisədə 200°C temperaturda, 20 saat oksidləşmədən sonra cüzi (0.34-0.38%) çöküntü verir, özlülük artımı 13.11-13.96% təşkil edir ki, bu da 2-hidroksi-3(metiltsikloalkil)-5-metilbenzilaminoetilalkilimadazolinlərin M-8 mühərrik yağına antioksidant kimi istifadə olunmasına təminat verir.

4.Nəticə

p-Krezolun KY-2 katalizatoru iştirakında 1- və 3-metiltsikloheksenlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq olunmuş, müxtəlif kinetik parametrlərin (temperatur, vaxt, ilkin komponentlərin mol nisbətləri, katalizatorun miqdarı) məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır.

p-Tsikloalkilfenolların aminoethylalkilimidazolinlə aminometilləşmə reaksiyaları aparılmış və yeni kimyəvi quruluşa malik Mannix əsasları alınmışdır.

2-Metiltsikloheksil-4-metilfenolların aminometilləşmə məhsulları M-8 mühərrik yağında yüksək temperatura davamlı antioksidant kimi yoxlanılmışdır.

5. İstifadə olunmuş ədəbiyyat

1. П.С.Фахретдинов, И.Ю.Голубев, Р.Ф.Хамидулин и др. Новые имидазолиновые соединения на основе оксиэтилированных алкилфенолов – ингибиторы кислотной коррозии. // Вестник Казанского Технологического университета, 2010. №1, с.280-287.
2. Ch.G.Rasulov, Z.Z.Aghamaliyev, I.A.Alakbarova, F.I.Gasimova. Impact reactions of para-cresol with 1(3)-methylcyclohexanes in a continuously operating pilot device. // Processes of petrochemistry and oil-refining, 2020. Vol.21, No. 2, p. 208-215.
3. E.H.Mammadbayli, I.A.Jafarov, A.D.Astanova et al. Synthesis of new Mannich bases on the basis of 1-hexylsulfanylheptan-2-ol and secondary amines. // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, 2019. Vol.20, №1, p.99-105.
4. G.J.Jiao, P.Peng, S.L.Sun et al. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. // International journal of biological macromolecules, – 2019. Vol.127, – p. 544-554.
5. J.Frohlich, D.Golombowski, R.Thomann et al. Synthesis and characterisation of anhydride-cured epoxy nanocomposites containing layered silicates modified with phenolic alkylimidazolineamide cations. // Macromolecular materials and engineering, 2004. Vol.289, No.1, p.13-19.
6. Л.И.Алиева, В.М.Аббасов, Ф.М.Велиева и др. Оптимизация реакции нитрования высших линейных олефинов оксидом азота в среде растворителей // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. Баку: 2010. №4 (44). с.296-302.
7. Z.Z. Aghamaliyev, V.M. Abbasov, Ch.G. Rasulov, D.B. Aghamaliyeva. Preparation of compositions of oxyethylated nonylphenol with alkylimidazoles and study of their action against sulfate-reducing bacteria. // – Baku: Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutions, – 2021. Vol.9, No. 05, – p.60-65.
8. W. Zhan, D. Jia, Y.L. Jin et al. Synthesis and evaluation of amines/phenolics antioxidant for TMPTO base oil // Industrial Lubrication and Tribology, – 2020. Vol.72, №1, – p.46-53.
9. В.М.Аббасов, Э.Г.Мамедбейли, Д.Б.Агамалиева и др. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию. // Практика противокоррозионной защиты. 2018. №1 (87), с.17-23.
10. N.J. Venkatesha, Y.S. Bhat, B.S.J. Prakash. Re-usability of zeolites and modified clays for alkylation of cyclohexanol a contrast study. // Cambs, England: RSC Advances, 2015. Vol.5, №85, p. 69348-69355.
11. З.З.Агамалиев, И.И.Алекперова, Ч.К.Расулов. Взаимодействие пара-крезола с циклодимерами изопрена в присутствии катализатора KY-23 // Нефтепереработка и нефтехимия, 2020. №6, с. 16-18.
12. K.Wang, J.L.Yu, Y.Shao et al. Forming All-Carbon Quaternary Stereocenters by Organocatalytic Aminomethylation: Concise Access to beta(2,2)-Amino Acids. // Angewandte Chemie-International Edition, 2020. Vol. 59, Issue 52, p. 23516-23520.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ

З.З.ФАгамалиев^{1,2}, И.Г.Абдуллаева², Ф.Н.Кулиев², К.Д.Гасанлы², А.В.Манафова², Т.С.Агаева²

¹ Институт Нефтехимических Процессов имени Академика Юсифа Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

²Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

¹zauraghamaliyev@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>
²irada.abdullayeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-5077-9006>

²kamahsnl589@gmail.com

²Firdovsi.quliyev@gmail.com

²aishamanafova11@gmail.com

²tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

АБСТРАКТ

Из литературы известен способ проведения реакции циклоалкилирования паракрезола метилциклогексенами в присутствии катализатора КУ-2. В статье исследованы все параметры, влияющие на выход и селективность каждого из 2(метилциклогексил)-4-метилфенолов в результате реакции циклоалкилирования пара-крезола метилциклическими, и найдены оптимальные условия для каждой реакции. Установлено, что в найденных оптимальных условиях целевые продукты обладают высоким выходом и селективностью.

Испытания циклоалкилбензилкилимидазолинов, полученных на основе синтезированных 2(метилциклогексил)-4-метилфенолов, в качестве антиоксидантов в моторном масле М-8 дали эффективные результаты. Кинетическая вязкость 2-гидрокси-3(3-метилциклогексил)-5-метилбензиламиноэтилкилимидазолина, испытанного в качестве антиоксиданта в моторном масле М-8, определялась до и после окисления в течение 20 часов, а его эффективность оценивалась по увеличению вязкости.

Ключевые слова: реакция циклоалкилирования, 2(метилциклогексил)-4-метилфенол, циклоалкилкилимидазолин, антиоксидант.

OBTAINING EFFECTIVE ANTIOXIDANTS BASED ON CYCLOALKYLPHENOLS

Z.Z.Aghamaliyev^{1,2}, İ.G.Abdullayeva², F.N.Quliyev², K.D.Hasanli², A.V.Manafova², T.S.Aghayeva

¹Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

²Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

¹zauraghamaliyev@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-2866-1401>

²irada.abdullayeva@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0001-5077-9006>

²kamahsnl589@gmail.com

²Firdovsi.quliyev@gmail.com

²aishamanafova11@gmail.com

²tarana.agayeva.78@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0001-0329-5137>

ABSTRACT

The method of conducting cycloalkylation reactions of para-cresol with methylcyclohexenes in the presence of KU-2 catalyst is known from the literature. In the article, all the parameters affecting the yield and selectivity of each of 2(methylcyclohexyl)-4-methylphenols as a result of the cycloalkylation reaction of para-cresol with methylcyclines were investigated, and the optimal conditions for each reaction were found. Under the optimal conditions found, the target products were found to have high yield and selectivity.

Tests of cycloalkylbenzylalkylimidazolines obtained on the basis of synthesized 2(methylcyclohexyl)-4-methylphenols as antioxidants in M-8 engine oil gave effective results. The kinetic viscosity of 2-hydroxy-3(3-methylcyclohexyl)-5-methylbenzylaminoethylalkylimidazoline tested as an antioxidant in M-8 engine oil was determined before and after oxidation for 20 hours, and its efficiency was evaluated according to the increase in viscosity.

Keywords: cycloalkylation reaction, 2(methylcyclohexyl)-4-methylphenol, cycloalkylimidazoline, antioxidant.