

UOT 547.498:665.766.2:665.775.4

SİNTETİK NEFT TURŞULARI ƏSASINDA ALINMIŞ AMİDOAMİNLƏRİN YOL BİTUMUNA AŞQAR KİMİ TƏDQIQI

¹ƏFƏNDİYEVA LALƏ MƏHƏMMƏD qızı,

²ƏLİYEVƏ LEYLUFƏR İMRAN qızı,

³MUSALI VƏFA XƏYYAT qızı,

⁴HƏSƏNOV ELGÜN KAMİL oğlu,

⁵ BABAYEVA BALACAXANIM ƏLƏKBƏR qızı.

AMEA Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu, Bakı

1-k.e.d., dosent, 2-tex.e.d., professor, 3-kimyəçi-tədqiqatçı, 4-a.e.i., dosent, 5-texnoloq

efendiyevalm7@gmail.com

Açar sözlər: dizel fraksiyası, aerob oksidləşmə, oksidləşmə katalizatorları, sintetik neft turşuları, amidoamin, polietilenpoliamin, bitum

Giriş. Məlumdur ki, bitumlar – karbohidrogenlərdən və onların oksigenli, kükürlü, azotlu törəmələrindən ibarət qatrana oxşar təbii və ya süni mürəkkəb üzvü maddələrin qarışığıdır. Müasir yol tikintisində bu prosesdə istifadə olunan bitumlara daim artan tələblər qoyulur. Çünki aşağı keyfiyyətli bitum yol örtüyünün istismar müddətini xeyli azaldır. Azərbaycanada əksər yolların keyfiyyətinin aşağı olmasının səbəbi isə bitumun mineral doldurucularla zəif ilişməsidir. Son zamanlar bütün dünya üzrə yol tikintisində, polimermodifikasiya edilmiş və ya polimer-bitumlu yapışdırıcıların (İPB) tətbiqində böyük sifariş yaranmışdır [1-5]. Belə yapışdırıcılardan istifadə edildikdə asfalt-betonun su hopdurması azalır və suyadavamlılıq əmsalı artır. Bu da yol örtüyünün istismar müddətinin artırılması üçün əsas şərtlərdən biridir. Yol örtükləri salınmasında bitumdan istifadə onun möhkəmliyini, təhlükəsizliyini təmin edir və beton örtüklərdən 2-2,2 dəfə ucuz başa gəlir. Bitumun ən əsas göstəricilərindən biri asfalt-beton alınmasında əsas rol oynayan adgeziya xassəsidir, yəni bitumun mineral material olan qırmadaş, qum, torpaq, çınqıl ilə möhkəm yapışmasıdır. Qeyd edək ki, bitumların çınqıla yapışma, yəni adgeziya qabiliyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə bir çox adgeziya aşqarlarından istifadə edilir. Bu məqsədlə kationaktiv səthi-aktiv maddələr amidoaminlər, imidazolinlər, amin birləşmələri və onların duzları daha çox istifadə edilir [6-8]. Bu sahədə bir çox tədqiqat işləri aparılmış və yüksək nəticələr əldə edilmişdir.

TNT-nin və onun dar fraksiyalarının PEPA, DETA və TETA ilə amidoaminləri və amidləri sintez olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və yol bitumuna adgeziya aşqarı kimi tədqiq olunmuşdur [9]. Müəyyən edilmişdir ki, TNT-nin PEPA ilə 1:1÷6:1 mol nisbətində alınan amidlərdən 6:1 nisbətində alınan yol bitumuna 0,5% kütlə əlavə edildikdə bitumun bütün keyfiyyət göstəriciləri yaxşılaşır (kövrəklik temperaturu mənfi 18°C-dən mənfi 22°C-ə, yumşalma temperaturu 48,5°C-dən 49,5°C-ə, iynə batırma 58-dən, 61·0,1 mm-ə dəyişir).

Üzvi silisium əsaslı (OSAPs) karbohidrogen zəncirinə malik $R_1Si(OR)_3$ birləşmələr bituma adgeziya aşqarı kimi tədqiq edilmişdir [10, 11]. Oliviero Rossi və b. Sübut etdilər ki, OSAPs aşqarının 0,01% kütlə əlavə edilməsi ilə suya dayanıqlılıq keyfiyyəti mineral daşlara nisbətən daha da yaxşılaşır.

Müəyyən edilmişdir ki, polimer materialları da bituma adgeziya effektiv aşqarı kimi istifadə edilə bilər. Tədqiqatçılar tərəfindən müəyyən edilmişdir ki, stiro-butadien-stiro (SBS) sopolimeri sərt səhra mühitində şlak aqreqatlarının nəmişliyə qarşı müqavimətini əhəmiyyətli dərəcədə artırır [12]. Bununla yanaşı, polifosfat (PPT) turşusu və SBS ilə modifikasiya olunmuş bitum nəmişliyə qarşı daha effektivdir və yüksək temperaturlarda uzun müddət saxladıqda belə yüksək birləşdiricilik stabilliyinə malik olur. [13, 14]

Hazırda Azərbaycanda da keyfiyyətli yol bitumlarının alınması sahəsində geniş tədqiqat işi aparılır və bu, aktual problemlərdən biri kimi tədqiqatçılar tərəfindən geniş tədqiq edilir. Azərbaycanda yol bitumu azparafinli dəniz neftlərinin qudronlarından oksidləşmə yolu ilə alınır. [15]

Bakı «Azərneftyağ» Neft emalı zavodunda istehsal olunan yol bitumunun keyfiyyət göstəriciləri standartın tələbatlarına cavab versə də, bəzi keyfiyyət göstəriciləri, xüsusən də kövrəklik temperaturu tələbatı demək olar ki, ödəmir. Belə ki, soyuq şəraitlərdə bitum kövrəkləşdikdə və suyun donması nəticəsində daha geniş həcmə malik buzun əmələ gəlməsi səbəbindən asfalt beton örtüyün dağılması problemləri daha da ciddiləşir. Göstərilənləri nəzərə alaraq qeyd etmək olar ki, yol bitumları üçün aşqarların yaradılması aktual problem olaraq qalır.

Bu baxımdan təqdim olunmuş məqalədə sintetik neft turşuları (SNT) və polietilenpoliamin (PEPA) əsasında müxtəlif mol nisbətlərində (1:1-6:1) sintez olunmuş amidoaminlərdən istifadə olunaraq, bituma aşqar kimi müəyyən faiz miqdarında (0,4 və 0,6%) əlavə olunmaqla aparılmış tədqiqat işlərinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübi hissə. Xammal kimi istifadə edilən SNT Azərbaycan neftləri qarışığının 185-330°C-də qaynayan fraksiyasından ayrılmış naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada 135-140°C-də, 5 saat müddətində, keçid metal duzlarının katalitik iştirakı ilə barbotaj tipli qurğuda oksidləşməsindən alınmışdır. [16, 17] Sintez edilmiş amidlərin bituma aşqar kimi əlavəsində istifadə edilən yol bitumu isə H.Əliyev adına Bakı neft emalı zavodunda istehsal olunmuşdur.

Yol bitumunun keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə SNT və PEPA-nın müxtəlif mol nisbətlərində qarışığından (SNT:PEPA = 1:1-÷6:1) istifadə edərək məlum metodika üzrə amidoaminlər sintez edilmişdir.

Nəticələr və müzakirələr.

Cədvəl 1.

Bakı neft emalı zavodunda istehsal olunan yol bitumunun keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	Yol bitumu	TŞ Az 3536601.242-2015 əsasən BNB 50/70 markalı özlü neft yol bitumuna tələblər
İynənin batma dərinliyi, 0,1 mm 25°C-də	48	51-70
“Kürə və halqa”ya görə yumşalma temperaturu, °C	48	46-54
Dartılma, sm, 25°C-də	75	50
Kövrəklik temperaturu, 0°C	-18	-15
Qırmadaşa yapışması, balla	3	1, 2, 3 bal

Yol bitumunun keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədilə, xammal olaraq SNT-dən, PEPA-dan istifadə olunmaqla sintez olunmuş müxtəlif tərkibli (SNT:PEPA 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 və 6:1 mol nisbətlərində) amidoaminlərin 0,4 və 0,6 % miqdarında yol bitumuna əlavə olunması ilə alınan nəticələr cədvəl 2 və 3-də verilmişdir.

Cədvəl 2 və 3-dən görünür ki, bütün sintez olunmuş amidoaminlərin az miqdarda yol bitumuna əlavə olunması bitumun adgeziyasını 3 baldan 1 bala qədər dəyişmişdir.

Cədvəllərə əsasən qeyd etmək olar ki, ən yaxşı aşqar effekti 4-cü nümunə ilə əldə olunur, yəni SNT:PEPA = 3:1 mol nisbətində götürüldükdə alınmış amidoamin bitumun istismar xassələrini digər aminlərə nisbətən daha çox yaxşılaşdırır. Belə ki, bu aşqar bituma 0,4% əlavə edildikdə 25°C-də iynəbatırma dərinliyi 51 mm, dartılma 70 sm, kövrəklik temperaturu mənfi 22°C olur. Cədvəl 2-də də eyni hal müşahidə olunur. Belə ki, SNT:PEPA = 3:1 mol nisbətində götürüldükdə alınmış amidoamin aşqarını bituma 0,6% əlavə etdikdə bitumun keyfiyyət göstəriciləri xeyli yaxşılaşaraq, yumşalma temperaturu 47,5°C, 25°C-də iynəbatırma dərinliyi 50 mm, dartılma >100 sm, kövrəklik temperaturu mənfi 26°C olur.

Cədvəl 2.

SNT və PEPA əsasında (1:1÷1:6 mol nisbətində) sintez olunmuş amidoaminlərin 0,4% miqdarında yol bitumuna əlavə olunması ilə keyfiyyət göstəriciləri

S.s.	Sintez olunmuş aşqarların yol bitumuna əlavəsi, amidoaminlər	Yumşalma temperaturu, °C	İynə batma dərinliyi, 25°C-də	Dartılma, sm	Kövrəklik temperaturu, °C	Adgeziya balla
				25°C		
1	2	3	4	5	6	7
1	Yol bitumu	48	48	75	-18	3
2	SNT:PEPA 1:1 mol nisbətində	50,2	44	50,6	-19	1
3	SNT:PEPA 2:1 mol nisbətində	50,6	40	38,18	-26	1
4	SNT:PEPA 3:1 mol nisbətində	46,3	51	70	-22	1
5	SNT:PEPA 4:1 mol nisbətində	46,3	50	55,25	-19	1
6	SNT:PEPA 5:1 mol nisbətində	46,6	50	62,9	-23	1
7	SNT:PEPA 6:1 mol nisbətində	46	52	35,5	-18	1

Cədvəl 3.

SNT və PEPA əsasında (1:1÷1:6 mol nisbətində) sintez olunmuş amidoaminlərin 0,6% miqdarında yol bitumuna əlavə olunması ilə keyfiyyət göstəriciləri

S.s.	Sintez olunmuş aşqarların yol bitumuna əlavəsi, amidoaminlər	Yumşalma temperaturu, °C	İynə batma dərinliyi, 25°C-də	Dartılma, sm	Kövrəklik temperaturu, °C	Adgeziya balla
				25°C		
1	Yol bitumu	48	48	75	-18	3
2	SNT:PEPA 1:1 mol nisbətində	47,5	49	33	-23	1
3	SNT:PEPA 2:1 mol nisbətində	46,5	50	61,65	-20	1
4	SNT:PEPA 3:1 mol nisbətində	47,5	50	>100	-26	1
5	SNT:PEPA 4:1 mol nisbətində	48,8	46	43	-30	1
6	SNT:PEPA 5:1 mol nisbətində	47,6	48	73	-29	1
7	SNT:PEPA 6:1 mol nisbətində	46,3	51	40	-20	1

Bütün bu müsbət göstəricilər və adgeziya xassəsinin xeyli yaxşılaşması bir daha onu göstərir ki, bitumun keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə bituma aşqarın əlavə olunması mütləqdir.

Aparılan tədqiqatlardan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, SNT:PEPA=3:1 mol nisbətində sintez olunmuş amidoaminlərin yol bitumuna aşqar kimi istifadə olunması daha əlverişli hesab olunur.

Nəticə. SNT:PEPA əsasında müxtəlif mol nisbətində (1:1÷6:1) sintez edilmiş amidoaminlərin yol bitumuna 0,4 və 0,6% miqdarında əlavəsi bitumun keyfiyyət göstəricilərinə yaxşı təsir göstərmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş amidoamin (SNT:PEPA = 3:1 mol nisbətində) yol bitumuna aşqar kimi 0,4% miqdarında əlavə edildikdə bitumun keyfiyyət

göstəriciləri daha da yaxşılaşmış, iynə batma dərinliyi 25°C-də 51°C, dartılma 70 sm, kövrəklik temperaturu -22°C, adgeziyası isə 1 bala çatmışdır. SNT:PEPA əsasında sintez edilmiş amidoaminlər (1:1÷6:1 mol nisbətində) yol bitumuna aşqar kimi 0,6% miqdarında əlavə edildikdə bitumun keyfiyyət göstəriciləri və adgeziyası yoxlanılmış və müəyyən edilmişdir ki, bu halda da 3:1 mol nisbətində alınmış amidoamin daha yaxşı nəticə göstərir: iynə batma dərinliyi yol bitumunda 48°C olduğu halda, aşqarın 0,6% miqdarında əlavəsindən sonra 50°C-ə qədər, dartılma 75sm olduğu halda, >100 sm-ə qədər, kövrəklik temperaturu isə -18°C olduğu halda, -26°C qədər dəyişmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Аминов Ш.Х., Кутин Ю.А., Струговец И.Б., Теляшев Э.Г. Современные битумные вяжущие и асфальтобетоны на их основе. СПб: Недра, 2007, с.8-10
2. Баясгалан Х., Бембель В.М., Головки А.К., Ширчин Б. Подготовка высококипящих остаточных фракций высокопарафинистых нефтей для производства битума // Нефтепереработка и Нефтехимия. №7, 2008, с.17-20
3. Возный С.И., Артеменко А.А., Евтеева С.М. Применение нефтеполимерных смол в композиционных материалах для дорожной разметки // Нефтепереработка и нефтехимия. № 6, 2012, с.37
4. Гайканова Р.Н., Будник В.А., Муратшин Р.Н. Современное представление о битумных продуктах // Нефтепереработка и Нефтехимия, 2011, № 10, с.8-13
5. Самедова Ф.И., Аллахвердиева А.А. Технология получения битумов. Баку: Элм, 2007, 155 с.
6. Аббасов В.М., Самедова Ф.И., Сафарова Ш.З. и др. Исследования амидоаминов и нафтената Са в качестве присадок к дорожному битуму // Мир нефтепродуктов. №10, 2014, с. 20-23
7. Охотникова Е.С., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М. и др. Влияние свойств олефиновых полимеров на качество модифицированных битумов // Нефтепереработка и Нефтехимия. № 11, 2010, с.35-38
8. Фахрутдинов Р.З., Дияров И.Н., Шамгунов Р.Р. и др. Улучшение адгезионных свойств нефтяного битума при помощи присадок катионного типа. // Нефтепереработка и Нефтехимия. № 5, 2003, с.20-23
9. Səfərova Ş.Z. TNT (fr.340-390°C)-nin dietiltriamin ilə amidoaminləri və imidazolinləri yol bitumuna aşqar kimi // Naxçıvan Dövlət Universitetinin Elmi əsərləri, Təbiət və tibb elmlər seriyası. № 27(88), 2017, s. 87-90
10. Oliviero Rossi, C.; Caputo, P.; Baldino, N.; Lupi, F.R.; Miriello, D.; Angelico, R. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface // Int. J. Adhesion Adhesives, 2016, 730, p. 297.
11. Oliviero Rossi, C.; Caputo, P.; Baldino, N.; Szerb, E.I.; Teltayev, B. Quantitative evaluation of organosilane-based adhesion promoter effect on bitumen-aggregate bond by contact angle test // Int. J. Adhesion Adhesives, 2017, p.72, 117–122
12. Bagampadde U., Al-Abdul Wahhab, H.I., Aiban S.A. Optimization of steel slag aggregates for bituminous mixes in Saudi Arabia // J. Mater. Civ. Eng. 1999, 11, pp.30–35
13. Kodrat I., Sohn D., Hesp S.A.M. Comparison of polyphosphoric acid-modified asphalt binders with straight and polymer-modified materials // Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board. 2007, 1998, pp.47–55
14. Baldino N., Gabriele D., Oliviero Rossi C., Seta L., Lupi F.R., Caputo P. Low temperature rheology of polyphosphoric acid (PPA) added bitumen. Constr. Build. Mater. 2012, 36, pp.592–598
15. Аллахвердиев А.А, Самедова Ф.И. Итоги разработок по получению битумов из азербайджанских нефтей // Нефтехимия и нефтепереработка. №4, 2007, с.25

16. Afandiyeva L.M., Aliyeva L.I., Abbasov V.M. et all. Study of oxidation process of naphthene-paraffinic concentrate in the presence of the reduced graphene oxide modified by different Mn salts // Processes of petrochemistry and oil-refining. v.18, №3 (65), 2017, pp. 202-214
17. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M. et all. Catalytic influence of Cr- and Mn-acetylacetonates for oxidation process of naphthene-paraffin hydrocarbons to the synthetic petroleumacids mixture // Chemical Problems Journal. № 1 (17), 2019, pp. 105-111

РЕЗЮМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИДОАМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ, В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ДОРОЖНОГО БИТУМА

Эфендиева Л.М., Алиева Л.И., Мусалы В.Х., Гасанов Э.К., Бабаева Б.А.

Ключевые слова: *дизельная фракция, аэробное окисление, катализаторы окисления, синтетические нефтяные кислоты, амидоамин, полиэтиленполиамин, битум*

В статье представлены данные по синтезу амидоаминов, полученных в результате реакции синтетической нафтеновых кислот (СНК), синтезированных жидкофазным каталитическим окислением нафтино-парафиновых углеводородов, выделенных из смеси азербайджанских нефтей (фр. 185-330°C) и полиэтиленполиамины (ПЭПА), взятых в соотношении 1:1-6:1. Проведены исследовательские работы по введению синтезированных амидоаминов в дорожный битум в различном количестве (0,4 и 0,6%). Установлено, что добавление амидоаминов в дорожный битум в малых количествах усиливает адгезионные свойства - с 3-х баллов до 1 балла. При соотношении СНК:ПЭПА = 3:1, полученные амидоамины гораздо больше, чем другие амины, улучшают эксплуатационные свойства битумов. Так, при добавлении 0,4% этой присадки в битум при температуре 25°C глубина проникновения иглы составляет 51 мм, растяжимость 70 см, температура хрупкости минус 22°C. При добавлении же 0,6% температура размягчения 47,5°C, глубина проникновения иглы при 25°C составляет 50 мм, растяжимость >100 см, температура хрупкости минус 26°C.

SUMMARY

THE STUDY OF AMIDOAMINES OBTAINED ON THE BASES OF SYNTHETIC PETROLEUM ACIDS AS AN ADDITIVE TO ROAD BITUMEN

Afandiyeva L.M., Aliyeva L.I., Musali V.Kh., Hasanov E.K., Babayeva B.A.

Key words: *diesel fraction, aerobic oxidation, oxidation catalysts, synthetic petroleum acids, amidoamines, polyethylenpolyamine, bitumen*

The data of the synthesis of amidoamines obtained in the result of reaction of synthetic petroleum acids (SPA) synthesized in liquid phase by the catalytic oxidation of naphthene-paraffin hydrocarbons extracted from Azerbaijani oils mixture (fr. 185-330°C) and polyethylenpolyamines (PEPA) in molar ratio of (1:1-6:1) are presented in the article. The studies have been conducted by adding the synthesized amidoamines in different percentage amount (0,4 and 0,6%) to road bitumen as an additive. It has been established that adding the synthesized amidoamines in small amount to road bitumen changes adhesion of bitumen from 3 points to 1 point. With the ratio of SNT:PEPA = 3:1, obtained amidoamine relatively improves the consumption properties of bitumen more than other amines. Thus, when this additive is added in 0,4% to bitumen, at 25°C the needle penetration depth is 51 mm, extensibility 70 cm, brittle temperature is minus 22°C; but when 0,6% added, the softening point constitutes 47,5°C, at 25°C the needle penetration depth is 50 mm, extensibility >100 cm, brittle temperature is minus 26°C.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	28.12.2019
	Son variant	04.02.2020