

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24013

Радиационно-химические превращения углевородов сырой нефти из месторождения Гюнашли в Республике Азербайджан на поверхности наноглины

 $M. K. Исмаилова^{1 \bowtie}, И. И. Мустафаев^{1}$

¹Институт радиационных проблем Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку, Республика Азербайджан, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 06.03.2023 г.; после доработки: 14.04.2023 г.; принята в печать: 28.04.2023 г.

Аннотация – Изучены особенности динамики преобразования функциональных групп в сырой нефти и показана роль наноглины (бентонита) в радиационно-каталитическом процессе. Выявлена роль поверхностно-промежуточных продуктов в динамике изменений процесса радиолиза. Исследовано влияние роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием у-квантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИКспектроскопии. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать образование кооперативные эффекты, тем самым вызывая, либо предотвращая ароматических углеводородов. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Сведения о свойствах и составе нефти при радиолизе в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как характерная особенность катализа связана с цикличностью процессов.

Ключевые слова: радиационно-химические превращения, нанобентонит, углеводороды, радиолиз, нефть.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.24013

Radiation-chemical transformations of crude oil hydrocarbons from the Gunashli field in the Republic of Azerbaijan on the surface of nanoclay

Mehpara K. Ismayilova^{$1 \bowtie$}, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: March 6, 2023; Revised: April 14, 2023; Accepted: April 28, 2023

Abstract – The features of the dynamics of the transformation of functional groups in crude oil are studied and the role of surface – intermadiate products in the dynamics of changes in the catalytical

radiolysis process has been revealed. The influence of the role of active centers of clay minerals in the adsorption interaction has been studied. The structural-group composition of the transformed oil under the influence of gamma-quanta in the presence of sodium bentonite clay was studied by IR – spectroscopy. Interactions of clay nanoparticles with hydrocarbons can cause cooperative effects, thereby causing or preventing the formation of aromatic hydrocarbons. On the base of study physicochemical processes on the surface of nanoclay, new approaches can be developed for the metamorphism of natural oil. The informations about the properties and composition of crude oil during radiolysis in the presence of nanoclay can be used to establish its genesis, since a characteristic feature of catalysis is associated with the cyclic nature of the processes.

Key words: radiation-chemical transformations, nanoclay, hydrocarbon, radiolysis, petroleum.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые особенности взаимодействия и активации углеводородов Гюнашлинской сырой нефти из платформы № 8 (ГСН-8) на поверхности бентонита рассмотрены в работах [1–2]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе нанобентонит — углеводороды сырой нефти изучено недостаточно. Также в литературе фактически отсутствуют данные о процессах химического превращения углеводородов ГСН-8 на поверхности наноструктурированного натриевого бентонита, стимулированного гамма-излучением.

Основным механизмом процесса адсорбции является ионный обмен. При адсорбции молекул на кислотных центрах образуются молекулярные ионы в результате контакта молекул с поверхностью при комнатной температуре.

С целью повышения эффективности трансформации адсорбированной энергии пучка в твердой фазе и улучшения реакций превращения углеводородов в составе сырой нефти в нашей работе проведено исследование влияния нанокатализатора на основе бентонитовой наноглины на радиолиз сырой нефти до и после ее облучения.

Представлены результаты ИК-спектроскопического исследования радиационно-химического превращения углеводородов ГСН-8 на поверхности наноглины при комнатной температуре в области поглощенной дозы 57-259 кГр, с целью выявления роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырая бентонитовая глина ИЗ Алпоидского месторождения Азербайджане с размером частиц в диапазоне $55 \text{ нм} \le d \le 175 \text{ нм}$ использовалась в наших экспериментах в качестве наноструктурированного катализатора. Алпоидный нанобентонит относится К высокощелочным минералам 85% содержит более монтмориллонита $(Na,0,5Ca)_{0.7}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4\cdot XH_2O$, где преобладают катионы Na и Мg. Содержание обменных катионов составляет 92–98 мэкв/100 г. [1].

Сырую нефть брали из скважины без обработки. В качестве образцов сырой нефти использовалась ГСН-8, (Республика Азербайджан), состоящая, в основном, из алифатических углеводородов. ИК-спектры такой нефти

показывают отсутствие в ней воды. Образцы сырой нефти по 0.01-0.025 г без бентонита и в его присутствии, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике 60 Со типа MPX g-30 при мощности дозы P=10,5 рад/с в вакууме в диапазоне 57-259 кГр. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием уквантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640–IR в диапазоне волновых чисел $(4000-400\ {\rm cm}^{-1})$. Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [3]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения, происходящие в нанобентоните под действием ионизирующего излучения, могут интерпретироваться как образование структуры с радиационными дефектами. Дополнительная энергия излучения, которая в основном генерируется за счет объема бентонита, приводит к более эффективному радиолизу нефти. Результаты углеводородных превращений обсуждаются с точки зрения поведения возбужденных электронов в твердых телах.

Радиолиз ГСН-8, на поверхности нанобентонита в области поглощенной дозы $0.72 \le \mathrm{D}\gamma \le 6.12$ кГр проведен в предыдущей работе [1]. Исследования показали, что при облучении сырой нефти при малых дозах в присутствии бентонита образуются ароматические углеводороды.

В этой работе методом ИК-спектроскопии было исследовано влияние гамма-излучения в диапазоне $57 \le \mathrm{D}\gamma \le 259~\mathrm{k}\Gamma\mathrm{p}$. на состав сырой нефти в присутствии бентонита и без него.

Радиолиз ГСН-8 в отсутствии бентонита

На рисунках 1 (а-г) и 2 (а-г) приведены ИК-спектры поглощения образцов ГСН-8 в отсутствии бентонита, которые значительно отличаются друг от друга до и после облучения в диапазоне доз от 57 до 259 кГр. ИК-спектр исходного продукта, как показано авторами в работе [1], демонстрирует, что ГСН-8, в основном, состоит из алифатических углеводородов. О присутствии небольшого количества ароматических соединений говорит слабая полоса при 1605 см⁻¹, которая принадлежит С=С валентным колебаниям ароматического кольна.

После облучения образцов дозой 57 кГр отчетливо проявляется новая полоса (3096 см⁻¹), характеризующая связи С–Н в бензольном кольце (рис. 1б). В этом случае под воздействием гамма-излучения происходят два процесса: рекомбинация и внутримолекулярная трансформация. Образуется смесь алканов и аренов, происходит резкое увеличение количества ароматических углеводородов. С увеличением дозы до 129,6 кГр снова наблюдается слабая полоса С=С (1605 см⁻¹) бензольного кольца (рис. 1в) и исчезают полосы при 3096 см⁻¹ и 1647 см⁻¹. После облучения сырой нефти дозой 259,2 кГр исчезают полосы поглощения аренов (рис. 1г).

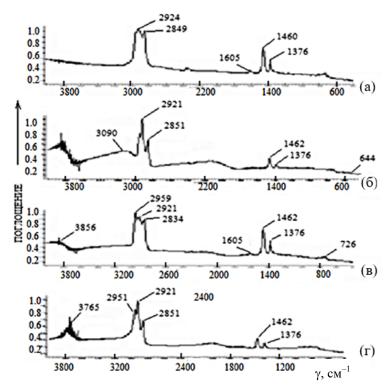


Рис. 1. ИК-Фурье спектры ГСН-8 без нанобентонита: (а) — ГСН-8 исходный до облучения; после облучения: (б) — дозой 57 кГр; (в) — дозой 129,6 кГр; (г) — дозой 259,2 кГр.

Fig. 1. IR Fourier spectra of GCO-8 without nanobentonite: (a) original GCO-8 before irradiation; after irradiation: (δ) with a dose of 57 kGy; (в) with a dose of 129.6 kGy; (г) with a dose of 259.2 kGy.

Важным фактором, влияющим на активность и стабильность катализатора, является доза облучения, поскольку она существенно влияет на взаимодействия катализатора с углеводородами сырой нефти. В случае дозы гамма-облучения 259,2 кГр в присутствии бентонитовой глины не наблюдалось заметного образования конденсированных ароматических углеводородов.

Радиолиз ГСН-8 в присутствии бентонита

В присутствии бентонита наблюдается несколько другая картина. Из рис. 26, видно, что облучение сырой нефти дозой 57 кГр в присутствии бентонита не приводит к образованию ароматических углеводородов, в отличие от радиолиза сырой нефти без бентонита с той же дозой облучения (рис. 1б), когда наблюдается значительное увеличение количества аренов. Спектры ароматических углеводородов с конденсированными ядрами весьма сходны со спектром бензола, но смещены в сторону больших длин волн.

Из рис. 2в видно, что интенсивность образования ароматических углеводородов с конденсированными ядрами возрастает в присутствии нанобентонита после облучения ГСН-8 дозой 129,6 кГр, но с увеличением дозы до 259,2 кГр полосы, характерные для аренов исчезают (рис. 2 г). Сравнение ИК спектров показывает, что в преобразовании функциональных групп в сырой нефти под воздействием гамма-квантов особую роль играет бентонит.

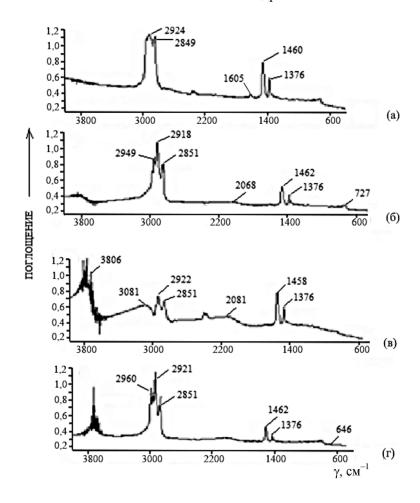


Рис. 2. ИК-Фурье спектры поглощения смеси ГСН-8 с наноглиной: (а) –исходный до облучения, (б) – после облучения дозой 57 кГр; (в) –после облучения дозой 129,6 кГр; (г) – после облучения дозой 259.2 кГр.

Fig. 2. IR Fourier absorption spectra of the GCO-8 mixture in the presence of nanoclay: (a) initial before irradiation, (δ) after irradiation with a dose of 57 kGy; (в) - after irradiation with a dose of 129.6 kGy; (г) after irradiation with a dose of 259.2 kGy.

Другим фактором, который следует важным отметить, относительно низкая каталитическая активность катализатора при облучении образцов 259,2 кГр. Было обнаружено, что радиационно-каталитические превращения углеводородов сырой нефти в арены практически не происходят после облучения дозой 259,2 кГр. Можно предположить, что при дозе 259,2 облучения кГр отсутствие конденсированных ароматических углеводородов связано с исчезновением активных центров в результате перемещения функциональных процесса групп, что сопровождается блокированием активных каталитических центров углеводородами.

Большой интерес представляет изучение влияния роли активных центров адсорбционном взаимодействии. глинистых минералов В Ha многочисленные исследования [4–13]. Установление проведены такой зависимости особенно важно, так как в настоящее время еще не выработано определенной теории. Предложенный ранее механизм образования целевых (ароматических углеводородов) протекает по ионно-цепному продуктов через промежуточное образование карбкатионов [1]. В ходе механизму

процесса γ-облучения адсорбция углеводородов обусловлена «разрыхляемостью» поверхностных слоёв в порах сорбента при взаимодействии катионов с активными участками поверхности сорбента.

Алюмосиликаты – это твердые кислоты, и процесс протекает с образованием ионов карбония в качестве промежуточных частиц. В результате конституционной воды возникает кислотный Ненасыщенные углеводороды адсорбируются на центрах активных катализатора с большей скоростью, чем насыщенные углеводороды. Получены органо-неорганические гибридные наноструктуры, содержащие органические интеркалированные В межслоевое пространство силикатов, как в свободном, так и в связанном состоянии, адсорбированные внешней поверхности на наночастиц. может свидетельствовать характере разном связывания углеводородов поверхностью катализатора, что может быть обусловлено различным зарядом поверхности алюмосиликатов [1]. Кроме того, при воздействии у-квантов на наноструктурированную глину, контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторичных электронных излучений, а процесс радиолиза ГСН-8 проходит в наноразмерных объемах. Эти нанообъемы можно представить наноплазменно-каталитическими реакторами.

Таким образом, при радиационно-каталитических процессах радиолиза ГСН-8, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных поверхностных центров и наноразмерных пространств между частицами с участием вторичных электронных излучений от нанокатализаторов, могут достигаться высокие выхода полициклических ароматических углеводородов.

Возможные механизмы процесса радиолиза ГСН-8

В работе [1] изучен механизм образования аренов в присутствии наноглины под воздействием гамма облучения в области поглощенной дозы $0.72 \le D\gamma \le 6.12 k\Gamma p$ [1].

Радиационно-химические превращения углеводородов ГСН-8 при гаммаоблучении дозой 129,6 кГр приводят к образованию преимущественно аренов, а при облучении дозой 259,2 кГр – к деструкции углеродной цепи.

Радиационно-химические реакции с участием ароматических соединений на поверхности катализатора можно представить как связывание молекулы за счет π-связи, затем, вероятно, молекула поворачивается, что связано, повидимому, с пространственной конфигурацией и образует σ-связь с отдельным атомом бентонита. Когда молекула переходит от π-связывания к σ-связыванию, (диспропорционированием, ΜΟΓΥΤ появляться или исчезать трансалкилированием, гидрированием, дегидрированием и крекингом) атомы водорода либо разрушаться связи углерод-углерод. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать кооперативные эффекты, тем самым вызывая (или ускоряя), либо предотвращая (замедляя) образование ароматических углеводородов или стимулируя агрегацию наночастиц на макромолекулах.

В результате радиационно-каталитической реакции образуются различные фрагменты молекул, такие как $CH^+, CH_2^+, CH_4^+, CH_5^+, C_2H_3^+, C_2H_4^+, C_2H_5^+, CH_3^+, C_3H_3^+, C_3H_2^+, C_4H_3^+, C_4H_5^+, C_4H_7^+, C_3H_5^+, C_5H_5^+$ [14-16].

Возможные реакции образования конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) происходят в результате последующих радиационно-каталитических реакций:

При действии ионизирующего излучения на ГСН-8 в присутствии наноструктурных ($55 \text{ нм} \le d \le 175 \text{ нм}$) элементов бентонитовой глины первичные и промежуточные частицы являются высокореактивными. Они могут взаимодействовать между собой, распадаться, реагировать с исходным веществом или с находящимися в нем примесями. Возможны следующие сценарии:

- 1. Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, образуются исходные вещества и продукты реакции.
- 2. Промежуточные продукты способны инициировать цепную реакцию превращения исходных веществ. В этих условиях выходы конечных продуктов существенно превышают количество первичных продуктов.

По сравнению с бензолом, специфической особенностью ароматических ядер нафталина и антрацена является легкость протекания реакций, сопровождающихся окончательным или временным нарушением ароматичности одного из бензольных ядер (гидрирование, взаимодействие со щелочным металлам глины, реакции присоединения, а также электрофильного и нуклеофильного замещения). Ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической п-системы. Делокализация пэлектронов дает выигрыш энергии. Реакции, приводящие к нарушению системы л-связей, приводят к потере этого выигрыша. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию у-квантов. Полициклические арены являются более активными. Заместители, присутствующие в бензольном кольце могут выступать как активаторами, так и дезактиваторами [28].

выводы

Сведения о свойствах и составе нефти при радиолизе в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как характерная особенность катализа связана с цикличностью процессов. Процессы нефтегазообразования характеризуются определенной периодичностью во времени [17, 18]. В плазме происходит реакция образования углеводородов, их крекинг или дегидрирование, а затем сшивание остатков молекул и образование молекул тяжелых углеводородов. Эти данные

свидетельствуют о наличии прямой генетической связи в структуре высокомолекулярных ароматических углеводородов и смол нефти.

Изучение радиационно-химического процессов превращения углеводородов ГСН-8 в гетерогенных системах наноглины (55 нм \leq d \leq 175нм) Алпоидского месторождения представляет особый интерес в радиационногетерогенном катализе и имеет принципиальное значение при решении проблем, связанных с происхождением нефти [19–27]. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Предполагается, что межслоевое пространство глинистых минералов могло быть своеобразным конденсированных нанореактором появления ароматических ДЛЯ углеводородов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

- 1. Ismayilova M.K. (2019). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5-6), 472. https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622.
- 2. Исмаилова М.К. (2019). *Радиолиз углеводородов сырой нефти. В сб. статей Advances in Science and Technology*. М.: Актуальность. РФ. С. 23–24.
- 3. Mayers R.A. (2007). Encyclopedia of analytical chemistry, Chichester.:John Wiley&Sons. P. 23.
- 4. Sheldon R.A., Van Bekkum H., Herman H.W.(2001). Fine chemicals through heterogeneous catalysis, Germany: Wiley-VCH. P. 636. https://doi.org/10.1002/9783527612963.
- 5. Gaine M., Dyer G., Holder V. (1999). *The Use of Clays as Sorbents and Catalysts*, Natural Micropor. Mater. in Environmental technology, NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Kluwer Academic. P. 46. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5 4.
- 6. Закарина Н.А., Аутанов А.М. (2006). Новые цеолитсодержащие наноразмерные Pd-катализаторы гидроизомеризации н-алканов. *Известия НАН РК*. Серия химическая, 1, 41–44.
- 7. Kantevari S., Vuppalapati S., Nagarapu L. (2007).Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions. *Catalysis communications*, 8, 1857. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.022.
- 8. Mitsudome T., Nose K., Mizugaki T. et al. (2008). Reusable montmorillonite entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction, *Tetrahedron Letters*, 49(38), 5464–5466. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.011
- 9. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К. и др. (2005). Изомеризация н-гексана на Рd-содержащем алюминиевом монтмориллоните, *Известия НАН РК. Серия химическая*, 5. 3–7.
- 10. Reddy, C. R., Vijayakumar, B., Iyengar, P.et al. (2004). Synthesis of phenylacetates using aluminium-exchanged montmorillonite clay catalyst. *Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1), 117–122. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.039.

- 11. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К., Комашко Л.В.(2008). Изомеризация нгексана на Pt ,Pd и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит, *Нефтехимия*, 48(3), 187–193.
- 12. Ding, Z.,Kloprogge J.T.,Frost R.L. et al.(2001). Porous clays and pillared clays-based catalyst.part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications . *Journal of Porous Materials*, 8(4), 273–293. https://doi.org/10.1023/A:1013113030912.
- 13. Manikandan D., Divakar D., Rupa A.V. (2007). Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behaviour. *Applied Clay Science*, *37*(1-2), 193–200. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.012.
- 14. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ubaldo O. M. (2013). Radiation synthesis of materials and compounds. London, New York.: CRC press Taylor Francis Group. P. 363.
- 15. Karl H.L. (2001). *Nuclear and radiochemistry: Fundamentals and applications*. 2nd ed.; New York (USA): VCH Publishers, Inc., P. 183. https://qa.ff.up.pt/rq2020/Bibliografia/Books/Nuclear_and_radiochemistry.pdf (дата обращения 15.02.2023)
- 16. Guliyeva N.K., Chichek F., Melikova S.Z. et al. (2022). The influence of ionizing radiation and temperature on structural group composition of oil deposits. Journal of Radiation Researches, 9(1), 64–70.
- 17. Ботнева Т.А. (1987). Генетические основы классификации нефтей. М; Недра.
- 18. Максимов С.П., Ботнева Т.А., Панкина Р.Г. (1974). Прогнозирование перспектив нефтегазоносности с позиций цикличности процессов нефтеобразования. *Труды ВНИГНИ*, *154*, 22–34.
- 19. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Nurmammadova F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in hydrocarbons generation. *Scientific Collection «InterConf»*, 99, 771–776. https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022.087.
- 20. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radio-catalitic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum "Nuclear science and technologies"*. Almaty. P. 186.
- 21. Ismayilova M.K. (2021). Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature. Problems of atomic science and technology, *5*(135), 51–56. https://doi.org/10.46813/2021-135-051.
- 22. Ismayilova M.K., Mustafayev I.I., R.J. Gasimov et al. (2021). The study of nucleus reactions in Guneshli petroleum by EPR method. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus –2021"*. Saint Petersburg. P.175.
- 23. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G.et al.(2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus-2021"*. Saint Petersburg. P. 167.
- 24. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2018). Review: the role of radiation, Fe(III) oxides and montmorillonite in organic metamorphism. *Journal of Radiation Researches*, 5(1), 40–46.
- 25. Ismayilova M.K. (2019). The changes of hydrocarbon generation under the influence of gamma radiation with bentonite. *Journal of Radiation Researches*, 6(1), 60–64.
- 26. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2019). The influence of gamma-radiation on crude oil transformation in presence of bentonite clay. *Proceedings of International Scientific-practical Conference*. "*Radiation and chemical safety problems*".Baku: Neshriyat-Paliqrafiya Merkezi. P. 89–90.
- 27. Исмаилова М.К.(2019). Роль ионизирующих излучений и бентонита в формировании сырой нефти. В сборнике статей XX International Scientific-Practical conference «EurasiaScience». М.: Актуальность. РФ. С.18–19. https://xn--80aa3afkgvdfe5he.xn--plai/ES-20 originalmaket N.pdf. (дата обращения 15.02.2023)
- 28. Тимощенко Л.В., Сарычева Т.А. (2012). Органическая химия. Часть 1, Томск: Томский политехнический университет.

References:

- 1. Ismayilova, M.K. (2019). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472. https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622.
- 2. Ismayilova, M.K. (2019). *Radiolysis of hydrocarbons of crude oil. In: Advances in Science and Technology*. M.: Actualnost.RF. (pp. 23–24) (in Russ.).
- 3. Mayers R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester.: John Wiley&Sons. P. 23.
- 4. Sheldon, R.A., Van Bekkum, H., & Herman, H.W. (2001). Fine chemicals through heterogeneous catalysis, Germany: Wiley-VCH. P. 636. https://doi.org/10.1002/9783527612963.
- 5. Gaine, M., Dyer, G., & Holder, V. (1999). The Use of Clays as Sorbents and Catalysts, Natural Micropor. Mater. in Environmental technology, NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Kluwer Academic. P. 46. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5 4.
- 6. Zakarina, N.A., & Autanov, A.M. (2006). New zeolite-containing nanosized Pd-catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes. Izvestiya NAN RK. Chemical series, 1, 41–44 (in Russ.).
- 7. Kantevari, S., Vuppalapati, S., & Nagarapu, L. (2007). Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions. *Catalysis communications*, 8, 1857. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.022.
- 8. Mitsudome, T., Nose, K., Mizugaki, T. et al. (2008). Reusable montmorillonite entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction. *Tetrahedron Letters*, 49(38), 5464–5466. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.011
- 9. Zakarina, N.A., Volkova, L.V., Akurpekova, A.K. et al. (2005). Isomerization of n-hexane on Pd-containing aluminum montmorillonite. *Izvestiya NAN RK. Chemical series*, 5, 3–7(in Russ.).
- 10. Reddy, C. R., Vijayakumar, B., Iyengar, P. et al. (2004) Synthesis of phenylacetates using aluminium-exchanged montmorillonite clay catalyst. Molecular Catalysis A: Chemical, *223*(1), 117–122. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.039.
- 11. Zakarina, N.A., Volkova, L.V., Akurpekova, A.K., & Komashko, L.V. (2008). Isomerization n-hexane on Pt, Pd and Ni-catalysts deposited on columnar montmorillonite. *Petrochemistry*, 48(3),187–193. (in Russ.).
- 12. Ding, Z., Kloprogge J.T., Frost R.L. et al. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalyst. part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications . *Journal of Porous Materials*, 8(4), 273–293. https://doi.org/10.1023/A:1013113030912.
- 13. Manikandan, D., Divakar, D., & Rupa, A.V. (2007). Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behavior. *Applied Clay Science*, *37*(1–2), 193–200. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.012 (accessed 15.02.2023)
- 14. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., & Ubaldo, O.M. (2013). *Radiation synthesis of materials and compounds*. London, New York.: CRC press Taylor Francis Group. P. 363.
- 15. Lieser, Karl Heinrich (2001). Nuclear and radiochemistry: Fundamentals and applications. 2nd ed.; New York (USA): VCH Publishers, Inc., P. 183. https://qa.ff.up.pt/rq2020/Bibliografia/Books/Nuclear_and_radiochemistry.pdf. (accessed 15.02.2023).
- 16. Guliyeva N.K., Chichek F., Melikova S.Z. et al. (2022). The influence of ionizing radiation and temperature on structural –group composition of oil deposits. Journal of Radiation Researches, *9*(1), 64–70. (in Russ.).
- 17. Botneva, T.A. (1987). Genetic Basis for the Classification of Oils. M; Nedra. (in Russ.).
- 18. Maksimov, S.P., Botneva, T.A., & Pankina, R.G. (1974). Forecasting the prospects of oil and gas potential from the standpoint of the cyclicity of oil formation processes. Proceedings of VNIGNI, *154*, 22–34. (in Russ.).
- 19. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., & Nurmammadova, F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in

- hydrocarbons generation. *Scientific Collection «InterConf»*, 99, 771–776. https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022.087
- 20. Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radio-catalitic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum* "Nuclear science and technologies". Almaty. P. 186.
- 21. Ismayilova, M.K. (2021). Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature. Problems of atomic science and technology. *5*(135), 51–56. https://doi.org/10.46813/2021-135-051.
- 22. Ismayilova, M.K., Mustafayev, I.I., Gasimov, R.J. et al. (2021). The study of nucleus reactions in Guneshli petroleum by EPR method. *Proceedings of LXXI International Conference* "*Nucleus –2021*". Saint Petersburg. P. 175.
- 23. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., Mammedov, S.G. et al. (2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus- 2021"*. Saint Petersburg. P. 167.
- 24. Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2018). Review: the role of radiation, Fe(III) oxides and montmorillonite in organic metamorphism. *Journal of Radiation Researches*, 5(1), 40–46.
- 25. Ismayilova, M.K. (2019). The changes of hydrocarbon generation under the influence of gamma radiation with bentonite. *Journal of Radiation Researches*, *6*(1), 60–64.
- 26. Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2019). The influence of gamma-radiation on crude oil transformation in presence of bentonite clay. *Proceedings of International Scientific-practical Conference "Radiation and chemical safety problems"*. Baku: Neshriyat-Paliqrafiya Merkezi. P. 89–90.
- 27. Ismayilova, M.K. (2019). Role of ionizing radiation and bentonit in formation of crude oil. In: Collected Papers XX International Scientific-Practical conference «EurasiaScience». M.: Actualnots.RF. PP. 18–19. (in Russ.). https://xn--80aa3afkgvdfe5he.xn--p1ai/ES-20 originalmaket N.pdf. (accessed 15.02.2023).
- 28. Timoshchenko L.V., & Sarycheva, T.A. (2012). *Organic chemistry*. Part 1, Tomsk: Tomsk Polytechnic University. (in Russ.).