

A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV

NEFT KİMYASI VƏ NEFT-KİMYƏVİ SİNTEZ

Ali məktəblər üçün dərslik
(Yenidən işlənmiş və əlavələrlə 2-ci nəşri)

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi tərəfindən təsdiq edilmişdir.

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI PREZİDENTİNİN

İŞLƏR İDARƏSİNİN

Bakı 2006
KİTABXANASI

2500

M 59
UDK 665.63

Rəyçilər: akademik Nağıyev T.M.,
AMEA-nın müxbir üzvü, prof. Fərzəliyev V.M.

Redaktor: kimya elmləri doktoru, prof. Hacıyev M.M.

A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov. Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006, 604 s.

Dərslikdə neft, neft məhsulları və təbii qazın xassələri, onların ayrılması və tədqiq üsulları, neft və qazın tərkibinə daxil olan komponentlərin xassələri, onlar əsasında sənaye əhəmiyyətli sintezlər, emal zamanı alınan doymamış birləşmələr və onların mühüm kimyəvi çevrilmələri, səthi-aktiv maddələrin alınması və xassələri müfəssəl şərh olunmuş, həmçinin əsas növ yanacaq və sürtkü yağlarının tərkibi və istismar xassələri haqqında da ətraflı məlumat verilmişdir.

Dərslik ali məktəb tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur və neft kimya sənayesində işləyən elmi işçilər, mühəndis-texniki işçilər, aspirantlar üçün də faydalı ola bilər.

M $\frac{2804020200-1}{658(07)-005}$ 5-2006

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006

ÖN SÖZ

Bakıda neft sənayesinin sürətlə inkişafı XIX əsrdə Azərbaycanda kimya elminin yaranmasına və inkişafına təkan verdi. Avropa və Amerikadakı maliyyə və ticarət tarazlığını pozan Bakı möcüzəsi təkcə burada çıxarılan neftin dünyada ən keyfiyyətli tərkibə malik olması ilə deyil, eyni zamanda yerin xeyli dayaz səthinin zəngin neft yataqlarına malik olması ilə də qiymətləndirilirdi. Bakıya axışb gələn Nobel qardaşları, Rotşild, Raqozin, Kokorev kimi neft maqnatları bu möcüzədən daha yaxşı faydalanmaq üçün görkəmli neft-kimya alimlərini Bakıya dəvət etməklə özləri də bilmədən burada kimya elminin intensiv inkişafı üçün təməl yaratdılar. Həmin təməlin üzərində D.İ.Mendeleyev, V.V.Markovnikov, V.O.Kovalevski, F.F.Beylşteyn, A.A.Kurbatov, V.N.Oqloblin kimi görkəmli əcnəbi alimlərlə bərabər Möhsünbəy Xanlarov, Sadıq Hüseynov kimi azərbaycanlı alimlər də formalaşdı. Qeyd etmək lazımdır ki, neft istehsalı və emalında əldə edilən uğurlar kimya sənayesinin digər sahələrinin də inkişafına səbəb oldu.

Azərbaycanda kimyanın, o cümlədən neft kimyası və neft-kimyəvi sintezin sistemli inkişafına Bakı Dövlət Universiteti, Azərbaycan Neft Akademiyası və Elmlər Akademiyasının müvafiq institutları kimi güclü elm mərkəzlərinin yaranması ilə təkan verildi. Görkəmli alim Yusif Məmmədəliyev, həmçinin R.İsmayılov, M.Nağıyev, M.Dalın, V.Qutırya, V.Əliyev, H.Şahtaxtinski və başqa akademiklərin Azərbaycanda kimya elminin formalaşmasında, inkişafında, bugünkü səviyyəyə gəlib çatmasında misilsiz xidmətləri olmuşdur.

XX əsrin başlanğıcında neft hasilatına görə dünyada birinci yerə çıxan, dünya miqyasında istehsal olunan neftin yarımından çoxunu verən Bakıda neft-kimyəvi sintez prosesləri zamanın tələblərinə uyğun inkişaf edirdi. Bu inkişaf ritmi bütün əsr boyu təlaşlı ziddiyyətlərə baxmayaraq dayanmadı. Zəngin neft və qaz ehtiyatlarına, nəhəng neft emalı istehsalat birliklərinə, neft-kimya kompleksinə malik olan Azərbaycan, bu gün də dünyada neft ölkəsi kimi tanı-

nır. 1994-cü ilin sentyabrın 20-də dünyanın bir çox sivil ölkələrinin qabaqcıl neft şirkətləri ilə imzalanmış məşhur «Əsrin müqaviləsi» buna bariz nümunədir. Azərbaycanda neft kimyası elminin səviyyəsini daha yüksək zirvələrə qaldırmaq üçün gənc milli kadrların hazırlanması və bunun üçün isə ilk növbədə ana dilində yeni tədris proqramları əsasında tərtib olunmuş dərs vəsaitlərinin və dərsliklərin olması mühüm məsələlərdən biridir. Bu baxımdan təqdim olunan dərslik müasir proqramlar çərçivəsində ali məktəblərin kimya fakültələri üçün yazılmışdır.

Dərslikdə neft kimyası elminin yaradılmasında və bu günkü səviyyəyə çatdırılmasında görkəmli Azərbaycan və əcnəbi alimlərin rolu, neftin tərkibi və fiziki xassələri, tədqiq üsulları, neft karbohidrogenlərinin mənşəyi, neftin heteroatomlu birləşmələri və qatran-asfalt maddələri, neft komponentləri və fraksiyaları əsasında əsas üzvi və neft-kimyəvi sintez üçün ilkin maddələrin və eləcə də xalq təsərrüfatı əhəmiyyətli məhsulların alınması şərh olunmuşdur. Dərslikdə müxtəlif növ yanacaqlar və yağların alınması, çeşidi, istismar xassələri və onlara əlavələrin sintezinə də geniş yer verilmişdir. Kitabda neft kimyası və neft-kimyəvi sintez sahəsində əldə edilən yeniliklərlə yanaşı, həll olunmamış problemlər və ekoloji məsələlər də işıqlandırılmışdır.

Dərslik kimya fakültələrinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitab həmçinin aspirantlar, magistrlər, elmi işçilər, neft emalı və neft-kimyəvi sintez sahəsində çalışan mühəndislər və texniki işçilər üçün də faydalı ola bilər.

Müəlliflər təklif və qeydlərini göndərəcək oxuculara əvvəlcədən minnətdarlığını bildirirlər.

GİRİŞ

Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez elminin yaranması və inkişaf tarixi

İnsan cəmiyyətinin inkişafının başlanğıc mərhələsində, hələ istehsal vasitələrinin mövcud olmadığı dövrdə insanlar öz tələbatını təmin etmək üçün asan tapılan təbii məhsullardan, o cümlədən neft və asfaltdan* istifadə etməyə başlamışlar.

Neftin istifadə olunması və emalının inkişaf tarixi şərti olaraq dörd dövrə bölünür:

- 1) neftin primitiv-kustar üsulla çıxarılması və həmin şəkildə istifadə olunması;
- 2) neftin məqsədli tərkib hissələrinə (kerosin, kerosin-yağ və kerosin-yağ-benzin) ayrılması üçün distillənin sənaye üsullarının geniş yayılması ilə xarakterizə olunan termofiziki emalı;
- 3) benzinin çıxımının artırılmasına imkan verən, kreninq prosesinin sənayedə geniş tətbiqi ilə xarakterizə olunan neftin termokimyəvi emalı;
- 4) neftin kombinə olunmuş, kompleks və ya sintetik üsullarla istifadə olunması ilə xarakterizə olunan, neft emalının inkişafının müasir mərhələsi.

Birinci dövr – neftin müxtəlif məqsədlər üçün, xüsusilə məişət ehtiyaclarının ödənilməsi, eləcə də hərbdə (hücum vasitəsi kimi) istifadə olunması ilə xarakterizə olunur. Bütün bu dövr XIX əsrin birinci yarısı da (1858-ci ilədək) daxil olmaqla, üç min ildən artıq bir müddəti əhatə edir.

Qırmızı dəniz sahillərində toplanan (küləklə gətirilmiş) külli miqdar asfaltdan, insanlar qızdırıcı vasitə kimi istifadə etmişlər. Dəclə və Fərat çayları arasında (eramızdan üç min il əvvəl) mövcud olan qədim Şərq-Şumer şəhər quldarlıq dövlətində asfaltdan təkə qabların hazırlanma-

* neft – midiyahların nafta (süzülən, çıxan) sözündən götürülmüşdür. Neft və ya petroleum (petros – daş, oleum – yağ, yəni daş yağı), eləcə də asfalt (dağ qatran) sözlərinə bütün xalqların lüğətində rast gəlinir.

sında və heykəllərin bəzədilməsində deyil, eyni zamanda tikinti və hidroizolyasiya materialı kimi də istifadə olunmuşdur. Asfaltdan qədim İranda da (eramızdan 2880-2500 il əvvəl) müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunmuşdur. Asfaltdan Vavilonun mərkəzində (eramızdan 7-6 yüz il əvvəl) şah sarayı, zəfər tağları (alaqapı), qala divarları və qüllələrin (90 m hündürlüyündə) tikilməsində bərkidici (sementləşdirici) kimi işlədilən materialın əsas komponenti kimi istifadə olunmuşdur. Asfalt Urartu, Xarəzm, Konstantinopol (indiki İstanbul) və başqa yerlərdə də bu məqsəd üçün işlədilmişdir.

Qədim Misirdə asfaltdan meyitlərin balzamlaşdırılmasında və mumlaşdırılmasında antiseptik (parçalanmanın qarşısını alan) maddə kimi geniş istifadə edilmişdir. Balzamlar (və ya mumlar) asfaltı efir yağında həll edərək həmin məhlulə ətirli maddələr (aloe, zəfəran, darçın, ətirli qatran və s.) əlavə edilməklə hazırlanırdı. Balzam hopdurulmuş belə meyitlər bir neçə min il qala bilirdi. Balzamin iyi meyitləri yırtıcı heyvan və quşlardan, sürünənlərdən və həşəratlardan qoruyurdu.

Asfalt və neft insan və heyvanların müalicəsində qızdırıcı kompres, plastır kimi, həmçinin dəri xəstəliklərinin, şişlərin, yaraların, revmatizmin müalicəsində istifadə olunan mazların tərkib hissələrindən biri kimi işlədilirdi. Keçmişdə neft və asfaltdan hərbi məqsədlər üçün də istifadə olunurdu.

Qərbin Şərqi ölkələri ilə ticarət əlaqələri artdıqca, Qərbi ölkələri neft və asfalt sahəsində Qədim Şərqi xalqlarının təcrübəsindən geniş miqyasda istifadə etməyə başladılar. Belə ki, bizim eramızın birinci əsrində yunanlar və romalılar Şərqi-dən neft və asfaltdan hərbdə istifadə olunma qaydalarını öyrənərək onu Avropada yaymağa başladılar. Qərbin neftlə tanışlığının və ondan yararlanmasının Qədim Şərqi xalqları ilə bağlı olması məşhur yunan tarixşünası Plutarxin (50-120-ci illər) yunan-fars müharibəsi haqqında yazılarında da öz əksini tapmışdır.

Makedoniyalı İskəndər Vavilonu zəbt edərkən (eramızdan 331 il əvvəl) orada daim yanan quyuların yaratdığı işıqlı mənzərəyə heyran olmuşdu. Vavilonlular onu şənləndirən özünəməxsus atəşfəşanlıq təşkil edirdilər. Onlar

gecələr küçələrə neft tökərək yandırmaqla küçələri alova bürüyürdülər. Elə o vaxtdan neftdən xüsusi işıqlandırıcı kimi istifadə olunmağa başlandı.

Qədim dövrlərdə yüngül şəffaf xam neftlərdən daha çox işıqlandırıcı kimi istifadə olunurdu. İllər keçdikcə bu növ neftin miqdarının azalması və ona olan tələbatın artması, ağır neftlərdən işıqlandırıcı yağın alınması zərurətini ortaya çıxardı. Bu məqsədlə, şəkərli və nişastalı maddələrin qıçqırılmasından spirt və sirkənin alınmasında işlədilən primitiv distillə üsulundan istifadə olundu və beləliklə də, neftdən işıqlandırıcı yağ alındı. Rusiyada meşə sənayesinin inkişafı (ağacın quru distilləsi) primitiv distillə qurğularının təkmilləşməsinə təkan vermiş oldu.

Orta əsrlərdə primitiv distillə qurğularından artıq Cənubi Qafqazda, qərbi Ukraynada və başqa yerlərdə istifadə olunurdu. 1821-1823-cü illərdə Şimali Qafqazda (Mozdok şəhəri) Dubinin qardaşları neftin distilləsi üçün ilk sənaye qurğusunu işə saldılar. Sonra neftin distilləsi 1836-37-ci ildə Bakıda, 1848-ci ildə İngiltərədə, 1860-cı ildə ABŞ-da ilk dəfə Pensilvaniya ştatında həyata keçirildi. Beləliklə, neftin emalının ikinci dövrünə qədəm qoyuldu.

İkinci dövr – neftdən əvvəlcə işıqlandırıcı kerosin, sonra kerosin və sürtkü yağı və nəhayət eyni vaxtda benzin, kerosin və sürtkü yağının ayrılması məqsədilə distillənin sənaye üsullarının sürətlə yayılması ilə xarakterizə olunur. Bu dövr təxminən 60 illik bir müddəti (1858-1916) əhatə edir.

İstehsalın xarakterindən və neft məhsullarının istifadə olunmasından asılı olaraq bu dövr şərti olaraq üç mərhələyə bölünür: a) kerosin (1858-1876); b) kerosin-yağ (1876-1900); c) kerosin-yağ-benzin (1900-1916)

Kerosin mərhələsi. 1855-ci ildə fitilli kerosin lampasının kəşfi, yeganə məqsədli məhsul – işıqlandırıcı kerosin istehsalının sürətlə artmasına səbəb oldu. Kerosin mərhələsində distillə zamanı işıqlandırıcı (fotogen) kerosindən başqa alınan yüngül benzin fraksiyası və qalıq hissə – mazut yararsız məhsul kimi ya yandırılır, yaxud da dənizə axıdılırdı.

XIX əsrin ikinci yarısında Bakı nefti əvvəl Rusiyanın (S.Y.Vitte, V.A.Kokoryov və s.), az sonra isə başqa ölkələ-

rin kapitalistlərini özünə cəlb etdi. 1879-cü ildə Bakıda «Nobel Qardaşları» şirkəti yaradıldı (yeri gəlmişkən onu da qeyd etmək lazımdır ki, dünyada fundamental elmlərin inkişafını stimullaşdıran Nobel Mükafatının maliyyə əsasının 12,5%-ni Bakı neftlərindən əldə edilən gəlir təşkil etmişdir). Rusiyada bütün neft istehsalının 20%-ni və ağ neft emalının 49%-ni bu şirkət verirdi. Az sonra isə fransız kapitalisti N.M.Rotşild tərəfindən «Xəzər-Qaradəniz yoldaşlığı» cəmiyyəti yaradıldı. Bakıda və Kubanda ilk neft distillə qurğularının tikilişində xarici kapital əsas rol oynamışdı. Avadanlıqların çoxu xarici ölkələrdən xüsusən də Almaniya və İngiltərədən gətirilirdi. Xarici kapitalistlər Suraxanıda, Müqəddəs Adada (Pirallahı) kerosin zavodlarını inşa etdirdilər. 1863-cü ildə ilk dəfə Bakıya gələn D.İ.Mendeleyev neftin emalı ilə əlaqədar öz tədqiqatlarını Suraxanı zavodunun kimya laboratoriyasında apardı.

XIX əsrin 60-cı illərinə qədər Avropa dövlətlərində fotogen yağı daş kömür, slans və torfun quru distilləsindən alınırdı. Bu prosesdə qızdırıcı kimi, yanar faydalı qazıntılardan istifadə olunurdu.

Ona görə də Bakıda tikilən qurğularda qızdırıcı kimi, qırdan (Suraxanıda Kokoryov zavodu) və ozekeritdən (Müqəddəs Adada Vitte zavodu) istifadə olunması nəzərdə tutulmuşdur. Müqəddəs adadakı zavodda qızdırıcı kimi, kənardan gətirilən ozekeritdən istifadə olunsa da (qısa müddətdə), az sonra ağır neftdən və qazdan istifadə olunmağa başlandı.

1863-cü ildə Cavad Məlikov Bakı şəhərinin özündə açıq səma altında ilk distillə zavodunu inşa etdirərək yüksək keyfiyyətli kerosin aldı. 1869-cu ildə Bakıda onun qurğusu əsasında 23 zavod işləyirdi. Beləliklə, C.Məlikov Bakıda neftin distillə prosesinin ilk yaradıcısı oldu. O dövrdə (1863) Mendeleyev də onun işlərinə yüksək qiymət vermişdir. 1874-cü ildə isə Bakılı texnik A.Təbrizov neftin fasiləsiz emalı prosesini işləyib hazırladı. Bakı neft emalı zavodları fəaliyyətə başladıqdan sonra Qroznıda, Həştərxanda, Gürcüstanda, Kubanda, Kırıda və başqa yerlərdə də neft distillə zavodlarının tikilməsinə başlandı.

1862-ci ildə Rusiya bazarında kerosin qıtlığı başladı. Kerosin istehsalı artdıqca onun keyfiyyətinə nəzarət də

gücləndi. Bununla əlaqədar Bakı neft emalı sənayesinin inkişafının ilk dövründə qələvi-turşu təmizləmə üsulu tətbiq olundu. Təmizləmədən (əsasən naften turşularından) sonra kerosinin işıqlandırıcı qabiliyyəti xeyli artdı. Prosesdən alınan neft sabunu (naften turşularının duzları da) tezliklə öz tətbiqini tapdı. Bu proses demək olar ki, bütün neft emalı zavodlarında tətbiq olundu.

Kerosinə ildən-ilə artan tələbatə zəif inkişaf edən neftçixarma sənayesi cavab verə bilmirdi. Başqa sözlə, neftin əl ilə çıxarılması günün tələbini ödəmirdi. Neftin buruq üsulu ilə çıxarılması isə hələ məlum deyildi. Bu üsulun neft sənayesində nə vaxt tətbiq olunduğu hələ də dəqiq məlum deyil. Lakin belə ehtimal olunur ki, buruq üsulundan ilk dəfə 1848-ci ildə Bakı yaxınlığında Bibi-Heybətdə istifadə olunmuşdur.

XIX əsrin yetmişinci illərinə qədər neftin emalında əsas məqsəd işıqlandırıcı kerosin almaq olmuşdursa, həmin illərin sonundan neft sənayesində texniki məhsullara, xüsusilə də yağlara və yağlayıcı məhsullara tələbat artmağa başladı. Artıq Bakıda turş qudrun, viskozun, sabun surroqatı, parafin və s. kimi məhsullar istifadə olunurdu. Bundan başqa naftalan neftindən – naftalan mazı istehsal edən zavod fəaliyyətə başladı. Artıq 1908-ci ildə 760 pud naftalan mazı istehsal olundu. Mazın istehsalından alınan tullantıdan isə sürtkü yağı kimi istifadə edilirdi. Alınan maz bütün xəstəliklərin dərmanı kimi dünya miqyasında reklam olunurdu. Rusiyaya Almaniyaadan gətirilən bu mazı almanlar özlərinin müalicə preparatı kimi təqdim edirdilər. Bu zavod 1914-cü ilin ikinci yarısına qədər fəaliyyət göstərdi.

İşıqlandırıcı kerosin istehsalının ilk dövründə (1823-1883) yalnız periodik (fasiləli) distillə qurğularından istifadə olunurdu.

Sürtkü yağları istehsalının inkişafı (kerosin-sürtkü yağı mərhələsi). Sürtkü yağlarının istehsalının inkişafına qədər Qafqazda uzun müddət kerosin istehsalından alınan neft qalıqı yağlayıcı material kimi işlədilmişdir. Qatı mazutun özündən və ya onun heyvan piyi ilə qarışığından oxların yağlanması istifadə olunurdu. Beləliklə, tədricən xalis neft yağlarının istehsalına başlandı. Kerosin

işıqlandırıcı yağları tədricən aradan çıxartdığı kimi, mineral (neft) sürtkü yağları da tədricən heyvan yağlarını sıxışdırıb aradan çıxarırdı.

Hələ kerosin istehsalının ilk mərhələsində (1868) mazuatdan artilleriya toplarının yağlanması istifadə olunmağa başlandı. Heyvan yağlarından fərqli olaraq, neft qalıqlarının korroziyaya qarşı daha davamlı olması aşkar edilməklə, neft yağlarının hərbdə istifadə olunmasının perspektivliyi müəyyən edildi.

Sənayenin və dəmir yol nəqliyyatının yağlayıcı materiallara sürətlə artan tələbatını bitki və heyvan yağları artıq ödəyə bilmirdi. Belə bir vacib məsələnin həllində D.İ.Mendeleyev, K.İ.Lisenko və V.İ.Raqozin daha fəal iştirak etdilər. Raqozinin 1870-71-ci illərdə Nijni-Novqorodda, 1876-77-ci illərdə isə Bakıda tikdirdiyi yağ zavodlarında dörd növ sürtkü yağı – (toxuculuq sənayesində iyələr üçün yağlar, maşın yağları, yay vaqon yağları, qış vaqon yağları) alınırdı. Yağ qovulduqdan sonra kub qalığı isə oxların yağlanmasında istifadə olunurdu. Raqozin yoldaşlıq cəmiyyəti bir çox yerlərdə neft emalı zavodları tikdirməyə başladı. Əksər hallarda həmin zavodlarda ilkin xammal kimi, Bakı neftlərinin qalıqlarından, ya da Bakının başqa ağır yağlı neftlərindən istifadə olunurdu. Bununla V.İ.Raqozin neftin kompleks emalını apararaq geniş çeşidli neft məhsullarının alınmasına nail oldu. Onun tikdirdiyi Konstantinov zavodunda benzol, bir neçə növ kerosin və yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları, vazelin, qudron, asfalt və s. məhsullar istehsal olunmağa başladı. Bu, ilk zavod idi ki, Mendeleyevin neftin hərtərəfli və tam zərərsizləşdirilməsi ideyası praktikada həyata keçirilmiş oldu. 1881-ci ildə Raqozin A.A.Letninin patenti əsasında aromatik karbohidrogenlər (benzol, toluol, ksilollar, nftalin, antrasen və s.) almaq üçün həmin zavodun yanında piroliz qurğusu tikdirdi. Raqozinin Konstantinov zavodundakı müvəffəqiyyətlərindən sonra Bakıda və başqa yerlərdə yüksək keyfiyyətli sürtkü yağlarının istehsalına başlandı. Mineral yağların istehsalında Konstantinov zavodunun rolu əvəzsiz olmuşdur.

80-ci illərin ikinci yarısında kerosin zavodlarında təbii olunan fasiləsiz kub batareyaları yağ istehsalında da təbii olundu.

1883-cü ildə Bakıda Nobel zavodunda neftin fasiləli kub batareyaları ilə distilləsindən fasiləsiz işləyən kub batareyalarına keçid neft emalında yeni mərhələ oldu.

Əcnəbi alim və mütəxəssislərin Azərbaycanda neft emalının təşkili və inkişafındakı xidmətlərini qiymətləndirərək, qeyd etmək lazımdır ki, artıq XIX əsrin ikinci yarısında məşhur kimyaçı R.Fittiqin yanında çalışmış Mövsümbəy Xanlarov kimi azərbaycanlı kimya doktoru elmi dərəcəsi alan alim yetişdi. O, sonralar Bakıda neft sənaye işçiləri üçün təlim məktəbinin və neftayırma zavodlarının laboratoriyalarının təşkilində ilk mütəxəssis olmuşdur.

Neft qalıqlarının emalı və onlardan istifadə olunması. Rusiyanın neft emalı sənayesinin inkişafının ilk 20 ilində (1860-1880), yeganə bir əmtəə məhsulu – işıqlandırıcı kerosinin istehsalı olmuşdur. Çünki ölkənin vəziyyəti ilə əlaqədar başqa neft məhsuluna ehtiyac yox idi. Ancaq kerosin istehsalının həcmi də o qədər böyük deyildir. Ona görə də 70-ci illərdə çıxarılan neftin 60%-ə qədər xaricə (xüsusilə, Yaxın və Orta Şərqi) ixrac olunurdu.

Bakı neftinin xalis kerosin istiqamətində emalı Rusiyanın gənc sənaye sahəsini çox çətin vəziyyətə salmışdı. Çünki emal üçün götürülən neftin 65-75%-i sənaye tullantılarına çevrilirdi. Bakı neftlərinin qiymətli qalıq hissəsi hələ öz tətbiqini tapa bilmirdi. Bu məsələ 70-ci illərdə Rusiyanın bütün qabaqcıl alim və mühəndisləri qarşısında bir problem kimi qoyuldu. D.İ.Mendeleyev Bakıya gələrkən (1863) bu problemin həlli ilə əlaqədar öz tövsiyyələrini verdi. O, distillə zamanı 70% kerosin verə bilən yüngül Pensilvaniya neftinin xüsusiyyətlərini öyrənərək onun emal üsullarını 70% qalığı olan ağır Qafqaz neftlərinin emal üsulları ilə eyniləşdirməyin, Amerika neftlərinin praktikasını bizim neftlərə kor-koranə tətbiqinin düzgün olmadığını göstərdi. Mendeleyev ağır qalıqlardan istilik almaq üçün istifadə olunmasının əleyhinə çıxaraq, ondan sürtkü yağları və ağır işıqlandırıcı yağların alınmasını təklif etdi.

1881-ci ildə D.İ.Mendeleyev Balaxanı neftinin yağlı qudron hissəsinin distilləsindən yağ fraksiyaları ilə yanaşı,

doymamış karbohidrogenlərlə zəngin yüngül qaz və maye karbohidrogenlərin də alınmasını müşahidə etmişdir. O, eyni zamanda Rusiya neft sənayesinin inkişafı üçün neft emalının texnologiyası və kimyasının dərinədən öyrənilməsinin zəruriliyini vurğulamışdır.

O dövrdə çay və dəniz gəmilərində, dəmir yol parovozlarında və məişətdə neft qalıqlarından yanacaq kimi istifadə olunma problemi görkəmli rus və Bakı mütəxəssislərinin fürsətləri icad etmələri ilə həll olundu. Bundan sonra başqa bərk qiymətli faydalı qazıntılardan deyil, neft və neft qalıqlarından istifadə olunmasına başlanıldı.

Neft qalıqları, sürtkü yağları və kerosin istehsalında xammal kimi. Bakı neftlərinin xüsusiyyəti ondan alınan qalıqdan 30%-ədək (neftə görə) sürtkü yağları almağa imkan verirdi. Sürtkü yağlarının istehsalına başlanılması neft hasilatının iki dəfə artmasına səbəb oldu. Lakin istehsal olunan sürtkü yağlarının miqdarı kerosin istehsalı ilə müqayisədə çox az – 1-3% idi. Bu isə neft qalıqlarının istifadə və emalı üçün əsas istiqamət hesab olunmurdu. Bununla əlaqədar, neftdən ayrılan kerosinin miqdarını artırmaq (qalıq və qalıq məhsulları hesabına) üçün səy göstərilirdi: məsələn, kerosinin qaynama sonunu artırmaq (yüksəltmək), qələvi və turşu ilə təmizlənmiş kerosinə solyar yağı əlavə etmək və s. Bununla da Bakı neftlərindən yararlı məhsulların (kerosin, sürtkü yağları) alınması uğurla başa çatdı. Neftin geniş kerosin fraksiyasından istifadə istiqaməti kerosin istehsalında (1884) əhəmiyyətli rol oynadı. Neft hasilatı və emalı artdıqca istifadəsiz neft qalıqları da artırdı. Neft qalıqlarından istifadə istiqamətlərindən biri də onun pirolizindən işıqlandırıcı qazın alınması oldu. Kazanda və Kiyevdə neft qalığı ilə işləyən ən iri qaz zavodları işə salındı. Kazan qaz zavodunda neft qalıqlarından nəinki işıqlandırıcı qaz, eyni zamanda hidravlik qatran da alınmağa başlandı.

1870-ci illərin birinci yarısında Rusiyada, ABŞ-da və başqa ölkələrdə işıqlandırıcı qazın və aromatik karbohidrogenlərin neft və neft qalıqlarının pirolizindən və ya termiki parçalanmasından alınması sənaye miqyasında geniş tətbiq olundu. Bununla da, bu günkü müasir piroliz və termiki krekinq zavodlarının əsası qoyulmuş oldu. A.Letni 1875-ci

ildən ağır neft məhsullarının qızdırılmış səthlə kontaktı zamanı kiçik molekullara parçalanması ilə əlaqədar alınan təcrübə nəticələri ümumiləşdirərək neft emalının iki vacib istiqamətini – piroliz və termiki krekinq proseslərinin əsaslarını vermiş oldu. Letni qaz zavodlarında pirolizdən alınan maye məhsulların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmişdir. Bununla da o, belə nəticəyə gəlmişdir ki, neft qalıqlarının pirolizindən o dövrdə çətin tapılan anilin boyalarının istehsalında ilkin xammal olan aromatik karbohidrogenlərin alınma üsulu kimi istifadə etmək olar. O, piroliz məhsullarının (qaz, maye, bərk) tərkibini də tədqiq etmişdir. Neft qalıqlarının pirolizindən butadienin alınması Letninin adı ilə bağlıdır.

Letni, nəinki yalnız neft və mazutun piroliz prosesinin ilk tədqiqatçısı, eyni zamanda müxtəlif kontaktların (ağac kömürü, platinləşdirilmiş kömür) bu prosesə təsirinin öyrənilməsinin də ilk tədqiqatçısı olmuşdur. A.Letni yalnız kimyaçı tədqiqatçı deyil, eyni zamanda istedadlı mühəndis-texnoloq idi.

1880-ci ildə D.İ.Mendeleyevin rəhbərliyi altında neftdən aromatik karbohidrogenlərin və sonuncular əsasında anilin və alizarin boyalarının alınması həyata keçirildi. O dövrdə Rusiya üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən bu boyalar xarici ölkələrdən (Almaniya, Fransa və s.) gətirilirdi.

Benzin istehsalının inkişafı (kerosin-yağ-benzin mərhələsi). XIX əsrin ikinci yarısında sənayenin sürətlə inkişafı ilə əlaqədar müxtəlif növ (stasionar, hərəkətsiz) mühərriklərə olan tələbat artdı. Bu problemin üzərində dünyanın bütün istedadlı mütəxəssisləri işləməyə başladı. 1880-ci illərdən başlayaraq O.S.Kostoviçin (Rusiya), Daymlerin (Almaniya) və Fordun (ABŞ) səyləri nəticəsində (XIX əsrin axırları XX əsrin əvvəllərində) daxili yanma mühərrikləri həyata vəsiqə aldı və sürətlə inkişaf etməyə başladı.

Qeyd etmək lazımdır ki, həmin dövrdə Bakıda benzin istehsal edən xüsusi zavod yox idi. 1890-91-ci illərdə Bakıda ilk dəfə «Nobel Qardaşları» şirkəti tərəfindən benzin istehsal edən kiçik zavod tikildi. Artıq 1892-1900-cü illərdə Bakıda benzin istehsal edən dörd zavod işləyirdi. Bununla da, Bakı neft sənayesi özünün ən yüksək inkişaf pilləsinə çatdı və ABŞ-i ötərək dünyada birinci yerə çıxdı.

XX əsrin ikinci on illiyində sənayenin yeni bir sahəsi – aviasiya yarandı. Bununla da neft emalı sənayesinin inkişafının xarakteri və əsas istiqamətləri avtomobil və aviasiya sənayesinin dinamikası ilə müəyyən edilməyə başlandı. Bu dövrə qədər təhlükəli neft tullantısı hesab olunan (az miqdarının tibbdə və məişətdə işlədilməsini nəzərə almasaq) benzin ən vacib əmtəə neft məhsuluna çevrildi. Buna görə də onun istehsalı intensiv artmağa başladı. 1920-ci ilində benzin neft məhsulları içərisində (istehsal miqdarına görə) ən qabaqcıl yerdə dururdu. Lakin xam neftin tərkibində olan benzin günün tələbatına cavab vermirdi. Ona görə də başqa neft məhsullarından (xüsusilə də kerosin fraksiyasından) benzinin alınması zərurəti ortaya çıxdı. Artıq neftin tərkibində olan komponentlərin (və ya fraksiyaların) ayrılmasında tətbiq olunan xalis fiziki üsuldən (kerosinin ayrılması) əl çəkmək, kimyəvi emala keçmək vaxtı gəlib çatdı. Bu məqsədlə tətbiq olunan Kimyəvi üsul – termiki krekinq idi. İlk vaxtlarda bu üsul benzin probleminin həllində böyük rol oynadı.

A.D.Petrovun məlumatına görə 30 ildə (1900-1930) benzinə olan tələbat 800 dəfə artdı. Həmin dövrdə çıxarılan neftin miqdarı isə 10-11 dəfə artmışdır.

Benzinlə işləyən karbürətor mühərriklərinin yaradılması ilə təxminən eyni vaxtda iqtisadi cəhətdən daha əlverişli daxili yanma mühərriklərinin başqa bir növü – dizel mühərrikləri (kerosinlə işləyən) 1897-ci ildə A.Dizel tərəfindən kəşf olundu. Bununla da kerosindən yalnız işıqlandırıcı məhsul kimi deyil, eyni zamanda texniki məqsədlər üçün – motor yanacağı kimi də istifadə olundu. Neft emalı sənayesinin inkişafının ilk 50 ilində (1860-1910) əsas neft məhsulu kerosin və bununla müqayisədə az miqdar sürtkü yağı və mazut olmuşdu, XX əsrin birinci rübündə karbürətor və dizel yanacaqları əsas neft məhsullarına çevrildi. Yaranmış vəziyyətlə əlaqədar krekinq prosesi neft sənayesində geniş miqyasda tətbiq olunmağa başladı.

İkinci dövrün ən xarakterik cəhətlərindən biri də neft emalının inkişafı ilə neftin tərkibinin və xassələrinin də öyrənilməsi olmuşdur

Beləliklə də, neftin termokimyəvi emal dövrü (1916-1950) başlandı.

Neft emalı sənayesinin inkişaf tarixindən aydın olur ki, Bakı və Pensilvaniya neftləri işıqlandırıcı kerosinin geniş miqyasda alınmasında xammal rolunu oynamaqla yanaşı, elmi-tədqiqatlar üçün də bir obyektə çevrilmişdir. Bu, neftlərin fiziki və kimyəvi xassələrinin tədqiqinin vacibliyindən, neft sənayesinə, xüsusilə yanacaqlara qoyulan tələblərdən irəli gəlirdi. Bir sıra ölkələrdə (ABŞ, Fransa, Rusiya, Almaniya) eyni zamanda neftin tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsinə başlandı.

1834-cü ildə Rusiya departamenti və EA-sı Azərbaycan neftlərinin öyrənilməsi haqqında qərar qəbul etdi. Bu dövrdə Q.İ.Hess ilk dəfə olaraq neftin bir neçə komponentdən ibarət olmasını göstərdi. Neftin element tərkibi ilə əlaqədar aparılmış ilkin tədqiqatlardan onun tamamilə karbon və hidrogendən ibarət olması aşkar edildi. Ona görə də neft emalının inkişafının ilk dövrlərindən belə təsəvvür yaranmışdır ki, neft daha çox maye karbohidrogenlərdən və onda həll olmuş müəyyən miqdar qaz və bərk karbohidrogenlərdən ibarət qarışıqdır. Müxtəlif yataqlardan çıxarılan neftlər o dövrdə yalnız xüsusi kütlə və qaynama temperaturu ilə xarakterizə olunurdu. Hələ neftin karbohidrogen tərkibi o qədər də məlum deyildi. Kerosin mərhələsinin ilk on illiyində neftin karbohidrogenlərindən aromatik sıranın birləşmələri daha yaxşı öyrənilmişdi. Metanın homoloji sırasından isə yalnız ilk 10-15 nümayəndə identifikasiya edilmişdir. Bununla da, belə nəticəyə gəlinmişdir ki, neftin kimyəvi tərkibinin mükəmməl öyrənilməsi üçün ilk növbədə karbohidrogenlərin əsaslı surətdə tədqiq olunması lazımdır. XIX əsrin 60-cı illərinin ortalarında neftin tədqiqi ilə Varren, Peluz, Kaqur, Şorlenmer və b. məşğul olaraq Pensilvaniya neftlərinin əsas hissəsinin, C_nH_{2n-2} formuluna cavab verən metan sırası karbohidrogenlərindən ibarət olduğunu müəyyən etdilər. Şorlenmer neftin tərkibindən benzol və toluolu da ayırmışdır. Beləliklə, Pensilvaniya neftlərinin tərkibinin əsasən metan sırası və az miqdar aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olması aşkar edildi. Varren isə bəzi neftlərin tərkibində göstərilən sıra karbohidrogenlərilə yanaşı, tərkibinə görə etilen sırasına C_nH_{2n} yaxın az miqdar karbohidrogenlərin də olması

nı göstərdi. Onun bu müşahidəsinə nə onun özü, nə də başqa tədqiqatçılar fikir vermədilər.

Kerosin istehsalının artması ilə əlaqədar Bakıda fəaliyyət göstərən iri zavodlarda (Kokoryov, Qubanin, Bağirov, Semens, Nobel) yaradılmış nəzarət laboratoriyalarında istehsal olunan əmtəə kerosininin qaynama temperaturuna və xüsusi kütləsinə nəzarət olunurdu.

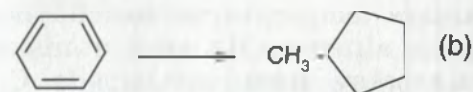
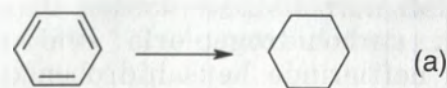
K.İ.Lisenkonun Bakı neftlərindən ayrılan kerosinin xüsusi kütləsinin, Pensilvaniya kerosininin xüsusi kütləsindən yüksək olması faktı gələcək tədqiqatlar üçün əsas oldu. Lakin onun bu fərqi C_nH_{2n+2} karbohidrogenlərinin izomer tərkibi ilə əlaqələndirməsi fikri düzgün olmadı. XIX əsrin 70-80-ci illərində bu məsələ ilə bir çox başqa rus kimyaçıları da məşğul olmağa başladılar. Məqsəd Amerika kerosini ilə rəqabətə girə bilən kerosin almaq idi. Bu işə Bakı neftlərinin tərkibinin, xassələrinin geniş miqyasda tədqiq olunmasına təkan verdi.

D.İ.Mendeleyev Bakı neftlərinin qaynama temperaturunun artması ilə toplanan fraksiyaların xüsusi kütlələrini öyrənərək, bütün fraksiyaların xüsusi kütlələrinin yüksək və praktiki olaraq eyni olmalarını müəyyən etdi.

Bakı neftlərinin kimyəvi təbiətinin və xassələrinin tədqiqinin inkişafında 1880-ci il dönüş ili oldu. Bakı neft emalı sənayesinin mühüm tələbləri və D.İ.Mendeleyevin çağırışı ilə bir çox rus alimləri neftin karbohidrogen tərkibini öyrənməyə başladılar. O dövrün ən qabaqcıl kimyaçıları (D.İ.Mendeleyev, V.V.Markovnikov, M.İ.Konovalov, F.R.Vreden) bu məsələnin həllinə cəlb olunduğundan Bakı neftlərinin mürəkkəb tərkibinin tədqiqində (1880-1890) dönüş yarandı və böyük müvəffəqiyyətlər əldə edildi.

80-ci illərdə Qafqaz neftlərinin karbohidrogen tərkibinin tədqiqində D.İ.Mendeleyevin tələbələrindən biri F.R.Vredenin işlərinin də mühüm rolu oldu. O, bir neçə il (1874-1878) müddətində aromatik karbohidrogenlərin hidrogen-yodid turşusu ilə hidrogenləşməsinə tədqiq edərək aromatik həlqəyə altı hidrogen atomu birləşdirməyə və tam doymuş karbohidrogen almağa müvəffəq olmuşdur. Beləliklə də, o, ilk dəfə olaraq aromatik sıranın birləşmələrindən birbaşa yeni homoloji sıranın karbohidrogenlərinə keçməni həyata keçirdi. Vreden bu yeni sinif karbohid-

rogenlərə «aromatik parafin» adı verdi. Bu sıranın birləşmələrinin temperatur və azot turşusunun təsiri ilə altı hidrogen atomu verərək yenidən aromatik birləşmələrə çevrilməsini də aşkar etdi. Vreden aralıq məhsulları ayıra bilməsə də, bununla belə, benzolun tsikloheksana keçmə prosesində C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} birləşmələrinin alınması artıq məlum oldu. Vreden, K.L.Bertollenin benzol sırası birləşmələrinə səkkiz hidrogen atomu birləşərək C_nH_{2n+2} tərkibli metan sırası birləşmələrinə keçmə fikrinə zidd çıxdı. Lakin bu mübahisə on beş il sonra N.M.Kijner tərəfindən həll olundu. O, benzol və onun homoloqlarının hidrogen-yodid iştirakı ilə qızdırılması zamanı hidrogenləşmə reaksiyasının iki - (a) və (b) istiqamətdə getməsinə,



2500 eləcə də ikinci istiqamətdə (b) alınan metilsiklopentanın yenidən hidrogenləşərək C_6H_{14} -ə çevrilməsini göstərdi.

O dövrdə pentametilen karbohidrogenləri məlum olmadığından nə Bertolle, nə də Vreden hidrogen-yodid turşusunun təsiri ilə altıüzvlü həlqənin beşüzvlü həlqəyə izomerləşməsinə düzgün izah edə bilmədilər.

XIX əsrin 80-ci illərinin əvvəllərində neft praktikasısı neft kimyası elmini ötüb keçdi, tərkibi öyrənilməmiş Bakı neftləri kerosin almaq üçün Amerika standartlarına uyğun olaraq kor-koranə distillə edilirdi. Mendeleyev, Letni və Raqozin Qafqaz neftlərinin nəinki, yüksək keyfiyyətli kerosinin alınması, eyni zamanda əla keyfiyyətli sürtkü yağlarının alınması üçün də yararlı olmasını göstərdikdən sonra onun tərkibinin öyrənilməsi vacib bir məsələ kimi kimyaçıları qarşısında qoyuldu.

1880-ci ildən F.F.Beylşteyn və A.A.Kurbatov Qafqaz neftlərinin tədqiqinə başladılar. Onlar əvvəlcə dar fraksiyaların (80-130°C, 135-195°C) karbohidrogen tərkibinin öyrənilməsinə qarşılıqlı məqsəd qoydular. Neftin heksan və heptan fraksiyalarının xüsusi kütlələrini təmiz heksan

və heptanın xüsusi kütlələri ilə müqayisə edərək, fraksiyaların xüsusi kütlələrinin xeyli yüksək olduğunu göstərdilər. Fraksiyalar sulfat turşusu ilə işlənildikdən sonra da onların xüsusi kütlələrində heç bir dəyişiklik olmamışdır. Element analizindən alınan nəticələr fraksiyaların C_nH_{2n} tərkibinə uyğun gəldiyini göstərdi. Fraksiyaların sulfat turşusuna və oksidləşdiricilərə qarşı davamlılığı onların tərkibində etilen sırası karbohidrogenlərinin olmadığını göstərdi. 115-120°C fraksiyasına nitrolaşdırıcı qarışıqla təsir etdikdə ərimə temperaturu 166°C olan trinitroksilolun alınmasını Beylşteyn və Kurbatov neftin 5°C-lik fraksiyalarına da tətbiq edərək eyni nəticələr almışlar. Bununla da onlar belə nəticəyə gəlmişlər ki, Bakı neftlərinin tərkibi C_nH_{2n} tərkibli karbohidrogenlərdən ibarət olub, heksahidroaromatik karbohidrogenlərlə eyni quruluşdur. Müəlliflər Bakı neftlərində heksahidrobenzolun və ondan alınan kerosin fraksiyasının xüsusi kütləsinin çox olmasını, həmin fraksiyaya temperaturun təsiri ilə əlavə aromatik karbohidrogenlərin alınması ilə izah etmişlər. Beləliklə, Beylşteyn və Kurbatov Bakı neftlərində C_nH_{2n} tərkibli doymuş karbohidrogenlərin olmasına diqqət yetirən ilk tədqiqatçılardır. Lakin onlar belə bir geniş sinif karbohidrogenləri heksahidrobenzolla eyniləşdirməklə səhvə yol vermiş oldular.

1880-ci ildə Parisdə yaradılmış neft məhsullarının tədqiqi laboratoriyasında Şyutsenberqin rəhbərliyi ilə Bakı neftlərinin müxtəlif fraksiyalarının (liqroin-kerosin, yağ fraksiyaları) tədqiqindən alınan nəticələr, Beylşteyn və Kurbatovun aldığı nəticələrlə eyni oldu.

Şyutsenberq və İonin C_nH_{2n} sinif karbohidrogenlərə «paraffenlər» adı verdilər. Lakin elmdə bu ad qəbul olunmadı. Bunlar da Beylşteyn və Kurbatovun buraxdığı səhvi təkrar etdilər.

V.V.Markovnikov və V.Oqloblin Qafqaz neftlərini ilk dəfə sisteməlik və dərinə tədqiq etməklə neftin tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsində yeni bir səhifə açmış oldular.

Markovnikov və Oqloblin neftlərin tədqiqinə aid işlərin vəziyyətinin qısa kimyəvi icmalını tərtib edərək neftlərin xassələrinin və tərkibinin xarakteristikasını yığcam

cədvəl şəklində verdilər. Onlar ilk dəfə olaraq, neftlərin nəinki əsas karbohidrogen tərkibini, eyni zamanda onun ikinci dərəcəli hissəsinin (turşu) tərkibini də verməyə səy göstərdilər. Markovnikovun tədqiqatlarında başlıca məqsəd neftin tərkibində əsas rol oynayan C_nH_{2n} tərkibli karbohidrogenlərin ayrılması idi. Fraksiyada olan aromatik karbohidrogenləri parçalamadan C_nH_{2n} karbohidrogenlərini ayırmaq üçün Markovnikov sulfolaşma üsulundan istifadə etdi. Neft sənayesində kerosinin son təmizlənməsində sulfolaşmadan istifadə edilməsi və prosesin öyrənilməsi böyük təcrübi əhəmiyyət kəsb edirdi. Bununla yanaşı o dövr üçün sulfolaşma prosesinin şəraiti və kimyasının öyrənilməsi həm də nəzəri əhəmiyyət kəsb edirdi. Markovnikov və Oqloblin sulfat turşusu ilə işlənmiş fraksiyanın xüsusi kütləsinin əvvəlkindən nisbətən aşağı olduğunu göstərdilər.

Markovnikov və Oqloblin aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşma şəraitini və aromatik karbohidrogenlərin sulfoturşularını tam öyrəndikdən sonra sulfolaşma bütün dünyada aromatik karbohidrogenlərin təyini üsulu kimi qəbul olundu.

Markovnikov və Oqloblin bu üsuldən istifadə etməklə 120-210°C temperatur intervalında qaynayan neft fraksiyasından toluol, ksilollar, dietilbenzol, psevdokumol izoamilbenzol, durol və izodurolu ayıraraq identifikasiya etmişlər.

Bakı neftlərinin distillatlarının xüsusi kütləsinin Amerika neft distillatlarının xüsusi kütləsindən yüksək olmasını Markovnikov və Oqloblin də başqa tədqiqatçıların göstərdikləri kimi onların tərkibində yalnız C_nH_{2n} karbohidrogenlərinin deyil, eyni zamanda müəyyən qədər aromatik karbohidrogenlərin də olması ilə izah etmişlər. Markovnikov və Oqloblin neft fraksiyasını sulfat turşusu ilə ciddi işlədikdən və metallik natrium üzərində qovduqdan sonra aldıkları karbohidrogenlərin əksər hallarda C_nH_{2n} tərkibinə uyğun gəldiyini müəyyən etmişlər. Onlar Beylşteyn və Kurbatovun, Şyutsenberq və İoninin bu karbohidrogenləri heksahidroaromatik karbohidrogenlərlə səhvən eyniləşdirdiklərini göstərdilər. Markovnikov və Oqloblin Qafqaz neftlərində çox geniş yayılmış bu yeni sinfi

– naftenlər adlandırdılar. Yeni sinif karbohidrogenlərin bu adı elmə və neft praktikasına daxil olmuş və bu da onların adı ilə bağlıdır. Markovnikov və Oqloblin yuxarıda göstərilən tədqiqatçılarla tam razı olmaqla naftenlər üçün tsiklik «bağlı zəncir» quruluş qəbul etmişlər və belə hesab etmişlər ki, həlqənin ölçüsü ola bilsin ki, naftenlərin müxtəlif izomerləri üçün müxtəlif olsun.

N.D. Zelinski və onun məktəbinin apardığı tədqiqatların nəticələri də Markovnikov və Oqloblinin naften həlqələrinin müxtəlif olma təsəvvürlərinin düzgün olmasını təsdiq etdi. Beləliklə neftdə altıüzvlü naftenlərlə yanaşı, çoxlu miqdarda beşüzvlü naftenlərin də olması göstərildi. Markovnikov və Oqloblinin «Bakı neftlərinin tədqiqi» Rusiyanın elmi ictimayəti tərəfindən yüksək qiymətləndirildi.

Markovnikov və Oqloblinin yeni sinif karbohidrogenlər olan naftenləri kəşf etməsi, Markovnikovun özünün işlərində, həmçinin M.İ.Konovlov, N.D.Zelinski, N.M.Kijner, S.S.Namyotkin və B.A.Kazanskiinin tədqiqatlarında daha da işıqlandırıldı. Naftenlər üzvi kimyada özünə layiq yeri tutdu. Qafqaz neftlərinin bütün tədqiqatçıları bu yeni sinif karbohidrogenlərin kimyəvi xarakterinə görə metan sırası karbohidrogenlərini xatırladığını göstərdilər. Neftin əsas hissəsini təşkil edən parafin və naftenlərin Kimyəvi inertliyi onların tərkibinin öyrənilməsinə çətinləşdirirdi. Ona görə də neftlərin kimyəvi tərkiblərinin tədqiqi üçün yeni üsulların işlənilməsi zərurəti meydana çıxdı. Bu XIX əsrin axırı XX əsrin başlanğıcında karbohidrogenlər kimyasının ən vacib məsələlərindən biri hesab olunurdu. Bu məsələ də Moskva Universitetinin analitik və üzvi kimya laboratoriyalarında həll olundu.

Aromatik karbohidrogenlərin perbromidlərinin kristallik maddələr olması, onların alınma reaksiyalarının sadəliyi və ilkin maddələrin az tələb olunması bir üsul kimi onun aromatik karbohidrogenlərin identifikasiyasında öz geniş tətbiqini tapmasına səbəb oldu.

Doymuş karbohidrogenlərin reaksiyalarının öyrənilməsində V.V.Markovnikovun tələbəsi M.İ.Konovlovun da böyük xidmətləri olmuşdur. O, 1889-cu ildə göstərdi ki, parafin karbohidrogenləri 130-140°C-də 13%-li nitrat tur-

şusu ilə nitrolaşır, yəni hidrogen atomu nitroqrupla əvəz olunur. Özü də nitrolaşma Markovnikov qaydası üzrə gedir. O, normal parafinlərin nitrolaşmasının təcrübə olaraq əsasən metil qrupuna nəzərən α -vəziyyətdə getdiyini göstərdi. Konovlovun parafinlərin nitrolaşma reaksiyası yeni qrup törəmələri – nitroparafinlər, sonuncu əsasında isə reaksiyayaqabil çoxlu sayda üzvi maddələr almağa imkan yaratdı. M.İ.Konovlov, az sonra isə S.S.Namyotkin naften karbohidrogenlərinin də həmin şəraitdə eyni qanunauyğunluqlarla nitrolaşdığını sübut etdilər.

Parafinlərin nitrat turşusu ilə nitrolaşması 50 il sonra sənayedə öz tətbiqini tapdı. Hazırda aşağı nitroparafinlərin sənaye miqyasında alınması reallaşmışdır. Konovlovun nitrolaşma üsulu neft və üzvi kimya laboratoriyalarında parafin karbohidrogenlərinin quruluşunun təyininə bir üsul kimi geniş tətbiq olunur.

K.S.Namyotkin və onun məktəbinin apardığı işlər nəticəsində sübut olunmuşdur ki, neftdən ayrılmış yüksək molekullu bərk parafinlərin (parafin və serezinlər), ozokerit və daş kömür qatranının quruluşunu da bu üsulla müəyyən etmək olar.

Keçmiş SSRİ, o cümlədən Azərbaycan kimyaçıları 70 il müddətində nitrolaşmanın reaksiyalarını dərinlən öyrənməklə və bunu müxtəlif sinif karbohidrogenlərə tətbiq etməklə, müəyyən etmişlər ki, nitrolaşmanın karbohidrogenlərin kimyəvi quruluşunun müəyyən edilməsində prinsipial elmi əhəmiyyəti var və nitrotörəmələrinin alınma üsulu kimi böyük sənaye əhəmiyyəti daşıyır.

V.V.Markovnikovun rəhbərliyi altında Bakı neftlərinin ayrı-ayrı fraksiyalarından naftenlərin ayrılması, onların xassələri və kimyəvi reaksiyaları tədqiq olundu. Sonra fərdi naften karbohidrogenləri sintez edildi, bu isə naften karbohidrogenlərinin kimyəvi təbiətinin dərk edilməsinə və Bakı neftləri naftenlərinin həll olunmamış və mübahisəli məsələlərinin aydınlaşdırılmasına imkan verdi. V.V.Markovnikovun tələbələrindən biri olan N.M.Kijnerin naften karbohidrogenlərinin sintezi və onların çevrilmələrinin inkişafında xidmətləri əvəzsizdir. Beləliklə, naftenlərin kimyəvi quruluşları ilə əlaqədar söylənilən təsəvvür-

lər və mülahizələr təcrübi nəticələrə əsaslanan elmi nəzəriyyəyə çevrildi.

1893-cü ildən N.D.Zelinski polimetilen karbohidrogenləri və onların törəmələri sahəsində tədqiqat işlərinə başladı. 1898-ci ildə o, Zn, Pd + HCl katalitik sistemindən istifadə etməklə tsikloheksilbromiddən tsikloheksanın alınmasını müşahidə etməklə palladium metalının hidrogenləşdirici xassəyə malik olmasını müəyyən etdi.

Zelinski tezliklə metallik nikelin də doymamış üzvi birləşmələrin hidrogenləşdirilməsində katalitik xassəyə malik olmasını müəyyən etdi. Onun rəhbərliyi ilə nikelin hidrogenləşdirici katalizator kimi təsirlə benzolun homoloqlarından yeni heksahidroaromatik karbohidrogenlər alındı. Bu yeni katalizator ədəbiyyata Zelinski katalizatoru adı ilə daxil oldu. Az sonra Zelinski aktivləşmiş kömür üzərinə hopdurulmuş platinin daha mülayim şəraitdə hidrogenləşdirici xassəyə malik olmasını da müəyyən etdi. O, 150-200°C temperaturda aromatik karbohidrogenlərə asanlıqla altı hidrogen atomu birləşərək uyğun naften sırası birləşmələrinə çevrilməsini müəyyən etməklə sonuncuların birbaşa alınması üçün əlverişli üsul tapmış oldu. Artıq 1902-ci ildə neftin tsiklik birləşmələrinin qeyri-mütəhərrik sistem olmadığı və onların əsasında çoxsaylı yeni maddələrin alınmasının mümkünlüyü aşkar edildi.

Beləliklə, müqayisədə passiv naften karbohidrogenlərinin nəinki kimyəvi və identifikasiya yolları, həm də neftdən süni yağların alınması üçün onların texniki istifadə yolları da tapıldı. Neft karbohidrogenlərinin oksigenli törəmələrə çevrilməsindən aldığı təcrübi nəticələr əsasında Zelinski neft-kimyəvi sintezin, başqa sözlə neft xammalı əsasında üzvi birləşmələrin sintezi sənayesinin inkişaf yollarını göstərdi.

Benzol və onun homoloqlarının palladium qarasının iştirakı ilə hidrogenləşməsinin dəqiq öyrənilməsi göstərdi ki, proses 150-200°C temperaturda daha yaxşı gedir. Ancaq 200°C temperaturda reaksiya mühitində hidrogenin artıq miqdarda götürülməsinə baxmayaraq, reaksiya məhsulunda həmişə müəyyən miqdar benzolun olması müşahidə olunur. Alınmış nəticə tsikloheksanın yüksək temperaturda daha dəqiq yoxlanması fikrinə gəlməyə səbəb oldu.

Palladium qarası katalizatoru üzərində 300°C temperaturda aparılmış təcrübələr göstərdi ki, bu şəraitdə heksametilen (tsikloheksan), eləcə də metiltsikloheksan asanlıqla altı hidrogen atomu itirərək, parçalanmadan aromatik karbohidrogenlərə – benzol və toluola çevrilir. Toplanmış təmiz hidrogen miqdarca reaksiya tənliyinə tam uyğun olmuşdur:



Zelinski pentametilen karbohidrogenlərinin də bu şəraitdə həmin katalizatorlar üzərində dehidrogenləşdiyini göstərdi. O, nisbətən aşağı temperaturda aromatik karbohidrogenlərin uyğun heksametilen sırası karbohidrogenlərinə çevrilməsini və əksinə, yüksək temperaturda heksametilenlərin uyğun aromatiklərə çevrilməsini göstərdi.

Beləliklə Zelinski, nəinki platin və palladium katalizatorlarının əvəzsiz seçici təsirini kəşf etmiş oldu, o, eyni zamanda onların tətbiq sahələrini də göstərdi. Zelinski seçici dehidrogenləşdirici katalizin kəşfi ilə neft karbohidrogenlərinin tədqiqində yeni səhifə açmış oldu. Bu sahədə Zelinski məktəbi yarandı.

XX əsrin 20-ci illərində seçici dehidrogenləşdirici kataliz, neftlərin benzin və kerosin fraksiyalarındakı naften karbohidrogenlərinin tədqiqində ən geniş yayılmış üsullardan biri oldu.

Zelinski öz tələbələri və əməkdaşları (B.A.Kazanski, Y.K.Yuryev, N.İ.Şuykin, Q.D.Qalperin, İ.A.Musayev, E.S.Pokrovski) ilə bu üsuldən Bakı, Emba, Çusov, İşimbay və s. yataqlarından çıxarılan neftlərin benzin, kerosin fraksiyalarındakı naftenlərin tərkibinin və kimyəvi təbiətinin öyrənilməsində müvəffəqiyyətlə istifadə etdilər.

Zelinski öz tədqiqatları ilə bu nəticəyə gəlmişdir ki, Bakı neftləri daha çox tsiklopentan sırası karbohidrogenlərindən ibarətdir, tsikloheksan karbohidrogenlərinin miqdarı çox nadir hallarda 30%-dən artıq olur. Yalnız Suraxanı neftlərinin ayrı-ayrı benzin fraksiyalarında tsikloheksan karbohidrogenlərinin miqdarı 50-60%-ə çatır. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin Çusov neftlərində tsiklopentan karbohidrogenləri demək olar ki, iştirak etmir.

N.D.Zelinskinin seçici dehidrogenləşdirici katalizi kəşfinin əhəmiyyəti xalis elmi-metodik (neftin karbohidrogen tərkibinin tədqiqində) tətbiqi ilə məhdudlaşmır. XX əsrin 45-50-ci illərində bu reaksiya bir üsul kimi daha çox tsikloheksan karbohidrogenlərlə zəngin neftlərdən aromatik karbohidrogenlər almaq üçün neft emalı sahəsindəki mü-təxəssislərin nəzər-diqqətini cəlb etmişdir.

Son illər kerosinin karbohidrogen tərkibinin tədqiqi üçün pikrat üsulu geniş tətbiq olundu. Üsul, kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin pikrin turşusu ilə müəyyən kimyəvi tərkibə malik kristallik molekulyar birləşmələr əmələ gətirməyə meyilli olmasına əsaslanır. S.S.Nam-yotkin və E.S.Pokrovskinin söyləri nəticəsində bu üsul kerosin fraksiyasının tərkibində olan naftalin və onun törəmələrinin miqdarı və bəzi hallarda yarım miqdarı xarakteristikasında geniş tətbiq olundu. Pikrat üsulu ilə neftlərin tərkibində bir, iki və daha çox metil qrupu saxlayan naftalinlərin olması aşkar edildi.

Neft karbohidrogenlərinin tədqiqində Pikrat üsulu və dehidrogenləşdirici katalizdən birgə istifadə etməklə daha səmərəli nəticələr əldə edilmişdir.

XX əsrin ortalarında benzin və kerosin fraksiyasından normal və izoparafınların karbamid və tiokarbamidlə ayrılması üsulları da işlənərək həyata keçirildi.

Yuxarıda göstərilən kimyəvi üsullardan istifadə etməklə uyğun karbohidrogenlərin neftin tərkibində olub-olmaması artıq birbaşa müəyyən edilirdi. İlk dövrlərdən neftin tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsində kimyəvi reaksiyalarla yanaşı, fiziki və fiziki-kimyəvi üsullar da böyük rol oynamışdır. Neftin kompleks emalı dövründə (1916-1950) neftin orta və ağır fraksiyalarının öyrənilməsinə keçidlə əlaqədar fiziki və fiziki-kimyəvi üsulların rolu xeyli artdı.

Neftin qaynama temperaturuna görə fraksiyalaşdırılması onun tərkib hissələrinə ayrılmasında ilk tarixi mərhələ olub, neftin tədqiqi və emalında böyük rol oynamışdır. Fraksiyalaşdırıcı distillə müasir neft emalında və neft məhsullarının fraksiya, karbohidrogen və qrup tərkibinin tədqiqində çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. Fraksiyalaşdırıcı distillə üsulunun təkmilləşdirilmiş növləri (xüsusilə, rektifikasiya) mürəkkəb karbohidrogen qarışığının yüksək

dəqiqliklə öz tərkib hissələrinə ayrılmasına imkan verdi. Ona görə də dəqiq rektifikasiya, karbohidrogen qarışığının və neftin tərkibinin tədqiqində müvəffəqiyyətlə istifadə olunan sərbəst və səmərəli üsullardan biri oldu. Bununla yanaşı, istənilən neftin tərkibinin tədqiqində neftin geniş və ya dar fraksiyalara ayrılması vacib mərhələ hesab olunur.

Lakin XIX əsrin 80-ci illərində aydın oldu ki, neftin tərkibinin xarakterizə olunmasında xüsusi kütlə və qaynama temperaturu neftin ağır fraksiyaları üçün deyil, yalnız aşağı temperaturlarda qaynayan fraksiyaları üçün özünü doğruldur, çünki yüksək temperaturun təsiri ilə yağ fraksiyalarında dərin kimyəvi çevrilmələr baş verir.

Rusiya neft sənayesində Bakı neftlərindən sürtkü yağlarının istehsalına başlanılması ilə əlaqədar yağ fraksiyalarının tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsi tələb olunurdu. Ona görə də kimyaçılar neftin tərkibində olan maddələrin parçalanmasına yol verməyən üsul axtardılar. Bununla əlaqədar, A.M.Butlerovun Bakı neftlərinin tədqiqi ilə məşğul olan kimyaçılara təklif etdiyi soyuq fraksiyalaşdırmadan istifadə olundu.

Üsul, komponentlərin müxtəlif üzvi həlledicilərdə həll olmalarının müxtəlif olmalarına əsaslanır. Bu məsələ ilə K.V.Xariçkov ətraflı məşğul olmağa başladı. Xariçkov mazutun karbohidrogen tərkibini öyrənərkən həlledici kimi izoamil, çökdürücü kimi etil spirtindən istifadə etdi. Xariçkov bu üsulu işləyib hazırlamaqla mineral yağların istehsalının ümumi əsaslarını vermək istəyirdi. O, sulfat turşusu ilə işlənmiş (qatransızlaşdırılmış) yüngül Qroznı mazutunu bərabər həcmdə izoamil spirtində həll edərək, onun üzərinə tədricən etil spirti əlavə etməklə fraksiyalara ayırmışdır. Bu zaman mazutun ən yüngül hissəsi həll olmuş şəkildə izoamil-etil spirti məhlulunda qalır. Çökdürmə üsulu ilə fraksiyalaşdırma, distillə ilə fraksiyalaşdırmanın əksidir. Yəni soyuq çökdürmədə əvvəlcə mazutun ən ağır molekullu birləşmələri (bərk), sonra orta və s. ayrılır. Xariçkov bu üsulla mazutdan karbohidrogenlər dəyişilmədən on fraksiya ayırır.

O, soyuq fraksiyalaşdırma ilə ayrılan fraksiyaların xassələrinin və kimyəvi tərkiblərinin dəqiq tədqiqindən

belə nəticəyə gəlmişdir ki, ayrılan fraksiyaların tərkibi C_nH_{2n-2} -dən, yəni hidrogenləşmiş difenildən ibarətdir. Əlbəttə onun göstərdiyi tərkib fraksiyaların yüksək molekullu birləşmələrinə aid edilə bilməzdi. Xariçkov $C_{19}H_{36}$ -dan $C_{24}H_{46}$ -ya qədər karbohidrogenləri ayırmaqla bu üsulun səmərəliliyini sübut etmiş oldu. Üsul yüngül neft fraksiyaları üçün özünü doğrultmur. Bu üsul neft emalı sənayesində çoxdan müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur. Sənayedə sürtkü yağlarının istehsalında seçici həlledicilərin geniş miqyasda işlədilməsi bu üsula əsaslanır. Fenol, furfural, metiletiketone və bu kimi seçici üzvi həlledicilər yağların təmizlənməsində geniş istifadə olunur. Propanla deasfaltlaşdırma sənaye miqyasında tətbiq tapmışdır.

Beləliklə, Xariçkovun fikirləri özünü tam doğrultdu. Belə ki, neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarının ayrılması üsulu kimi, soyuq fraksiyalaşdırma neftdən mineral sürtkü yağlarının istehsalı üçün elmi əsas oldu.

Neftin komponentlərinə ayrılmasında M.A.Kapelyuşnikov və T.P.Juzi göstərmişlər ki, aşağı temperaturda ($40-70^{\circ}C$) maye neft və karbohidrogen qazlarından ibarət sistemə yüksək təzyiq ($265-500\text{atm}$) tətbiq etməklə maye nefti böhran, yəni qaz halına keçirmək olur. Neft nə qədər yüngül olursa onu böhran hala keçirmək üçün o qədər aşağı böhran təzyiqi lazım gəlir. Ağır, yüksək qatranlı neftlər üçün isə daha yüksək təzyiq tələb olunur. Qatran-asfalt maddələri böhran hala keçmir, sistemdə bərk və ya yarımərk vəziyyətdə çökür. Neftin maye propanla asfalt-sızlaşdırıldığı kimi, neftin böhran hala keçirilməsində də həmin proses – deasfaltlaşdırma baş verir. Böhran halda olan neft-qaz sistemində təzyiqi azaltdıqda onun tarazlıq vəziyyəti pozulur və qismən maye məhsul çökür. Belə sistemdə təzyiqin mərhələlərlə azalmasını təmin etməklə, izobar isti distillənin əsası olan neftin izotermiki fraksiyalaşmasını aparmaq olur. Beləliklə, əvvəl neftin ən yüngül, sonra orta və nəhayət ən ağır hissəsi ayrılır.

İşlənmiş üsul neftin emalının bəzi problemlərinin həllində müəyyən rol oynaya bilər.

Adsorbsion xromatoqrafiya sənayenin müxtəlif sahələrində əmtəə məhsullarının ayrılmasında və təmizlənmə-

sində bir üsul kimi geniş tətbiq tapmışdır. Bu üsulun kəşf olunma tarixi və sonra yenidən işlənilib hazırlanması çox maraqlı və faydalı olmuşdur.

Adsorbsion xromatoqrafiya üsulu neft fraksiyalarının (benzin, kerosin və s.), neftin yüksək molekullu hissəsinin karbohidrogen tərkibinin tədqiqində böyük rol oynadı. Üsul mürəkkəb qarışıqın yalnız parafin-naften və aromatik komponentlərinə deyil, eyni zamanda sonuncunun monotsiklik, bitsiklik, politsiklik aromatik karbohidrogenlərə ayırmasına da imkan verir.

Maye adsorbsion xromatoqrafiyanın neft praktikasında istifadə olunması onun daha təkmilləşmiş növlərinin yaradılmasına böyük imkanlar yaratdı.

Neft və neft məhsullarının tərkibinin sonrakı illərdə (XX əsrin 30-cu illərində) tədqiqində istifadə olunan üsullar haqqında kitabın sonrakı fəsilələrində məlumat verilir.

Neftin termokimyəvi emalı dövrü. Benzin, kerosin və dizel yanacaqları kimi qiymətli məhsulların çıxımını artırmaq və onların keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə neftin ikinci emal proseslərindən istifadə olunmasına başlandı. İkinci emal prosesi, ilkin distillədən ayrılan məhsulların termiki və katalitik işlənməsi ilə xarakterizə olunur.

Neftin ikinci emal prosesinin nəzəri əsaslarının işlənməsi və sənayedə tətbiqi XX əsrin birinci yarısında həyata keçirildi. Ağır neft fraksiyalarının termiki krekinqi ilə benzin istehsalının əsas prinsipləri öyrənilirdi. 1913-cü ildə ABŞ-da təzyiq altında qazoyl fraksiyasının termiki krekinqini aparmaq üçün qurğu istismara verildi.

N.D.Zelinski termiki krekinq prosesinin, V.N.İpatyev və L.Q.Qurviç yüksək təzyiqdə nisbətən aşağı temperaturda neftin krekinqindən toluolun alınmasının kimyasını öyrəndilər. Bu istiqamətdə S.V.Lebedev və A.F.Dobryanski-nin işləri də tədqiqə layiqdir. Aparılmış elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri həm Rusiyada, həm də Azərbaycanda neftdən benzol və toluolun alınması üçün qurğuların tikilməsinə gətirib çıxartdı. Bakıda bu zavodun işə salınmasında V.N.İpatyev, S.V.Lebedev, N.D.Zelinski, A.F.Dobryanski, L.A.İvanov kimi görkəmli rus kimyaçıları da iştirak etdilər. Bununla da, XX əsrin birinci rübündə Azərbaycanda neft kimyası sənayesinin ilk kərpici qoyuldu.

XX əsrin 20-30-cu illərində avtomobil mühərriklərində sıxılma dərəcəsinin artırılması ilə əlaqədar benzinin detonasiyaya davamlılığınə qoyulan tələblər də artdı. Bu dövrdə detonasiya davamlılığı yüksək olan benzinlərin alınması ilə əlaqədar işlənilib hazırlanan katalitik krekinq, izobutanın doymamış karbohidrogenlərlə alkülləşməsi, C₃-C₄ olefinlərinin polimerləşməsi kimi proseslərdən istifadə olunmasına başlandı.

XX əsrin birinci rübündə (1929-cu ildə) yaradılmış Azərbaycan Elmi-Tədqiqat Neft Emalı İnstitutunun (indiki akademik Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu) yaranmış problemlərin həllində əvəzsiz rolu olmuşdur. İnstitutun yaradılması keçmiş SSRİ-də neft emalı və neft-kimyə sənayesinin inkişafına əsaslı təsir göstərdi. Artıq Azərbaycanda 1932-33-cü illərdə neft və mazutun distilləsi üçün bir sıra güclü, borulu qurğular istifadəyə verildi.

1930-50-ci illərdə neft emalı sənayesinin inkişafı və neft-kimyə elminin formalaşmasında N.D.Zelinski, V.Q.Şuxov, S.S.Namyotkin, İ.M.Qubkin, S.V.Lebedev və başqaları ilə yanaşı, Y.H.Məmmədaliyev, M.F.Nağıyev, V.S.Əliyev, Ə.M.Quliyev, R.H.İsmayılov, M.A.Dalin kimi görkəmli Azərbaycan alimlərinin də əvəzsiz əməyi olmuşdur.

Y.H.Məmmədaliyev dünyada ilk dəfə olaraq neft qazlarından sintetik kauçukun alınması ideyasını irəli sürərək respublikamızda sintetik kauçukun yaradılmasının mümkünlüyünü əsaslandırıldı. Bu ideya 1953-cü ildə keçmiş SSRİ-də Sumqayıtda sənaye miqyasında etil spirtindən butadienin və onun əsasında butadien-stirol kauçukunun alınması ilə (Y.H.Məmmədaliyev, M.A.Dalin, V.S.Qutryanın rəhbərliyi altında) həyata keçirildi.

Y.H.Məmmədaliyevin hələ 1930-cu ildə nəşr olunan «Azərbaycanda hidrogen problemi» məqaləsi öz əhəmiyyətini dünyada bu gün də itirməmişdir. Təbii qazların halogenləşməsi, aromatik, parafin və tsikloparafin karbohidrogenlərin homogen və heterogen katalitik alkülləşmə reaksiyaları onun tərəfindən daha sistemli şəkildə aparıldı. Bunların nəticəsi olaraq ilk dəfə dünya təcrübəsində yarımsənaye qurğusunda metanın xlorlaşmasından karbon-4-xlorid, benzolun metilxloridlə (alüminium-xloridin iştirakı ilə) və propilenlə (sulfat turşusunun iştirakı ilə) alkülləşməsindən sənaye miqyasında uyğun olaraq yüksək oktan ədədli izopropilbenzol və toluol istehsal olundu. İstehsal olunan izopropilbenzol Vətən müharibəsi illərində ölkənin (SSRİ-nin) yüksək keyfiyyətli aviabenzin ilə təmin olunmasında mühüm rol oynadı.

Y.H.Məmmədaliyevin neft qazlarının və onların ayrı-ayrı fərdi nümayəndələrinin halogenləşməsi, eləcə də aromatik karbohidrogenlərin alkülləşməsi və onların əsasında qiymətli maddələrin alınması sahəsində apardığı dərin və orijinal tədqiqatlar neft kimyasını yeni tövsiyələr ilə zənginləşdirdi. Onun tərəfindən benzin fraksiyalarının katalitik aromatikləşdirilməsi, yüngül neft yağlarının keyfiyyətinin katalitik üsulla yaxşılaşdırılması, piroliz məhsulları əsasında plastik kütlələlərin alınması kimi proseslər də işlənilib hazırlandı.

M.A.Dalin 1935-ci ildə sintetik kauçuk zavodunda dünyada ilk dəfə olaraq qazayırıcı qurğuda soyutma yolu ilə piroliz qazlarından yüksək qatılıqda etilenin alınma prosesini, 1946-cı ildə isə bir qrup mütəxəssislə birlikdə yüksəkoktanlı aviayanacaqın komponenti olan alkilbenzolların sintezi və tətbiqini həyata keçirmişdir. M.A. Dalinin rəhbərliyi ilə bir sıra texnoloji proseslər (piroqazdan etilen və propilenin ayrılması, etilbenzolun, kumolun alınması) işlənilib hazırlanaraq sənayedə (Sumqayıt SK zavodu, Opek və Ufa sintetik spirt zavodu, Saratov və Qroznı kimya kombinatları və s.) tətbiq olunmuş, yüksək sıxlıqlı polietilen növü alınmış, etilen-propilen kauçuku, propilen-oksid, izopropil spirti və s. alınması prosesləri sənayedə tətbiq üçün hazırlanmışdır.

Dünyada ilk dəfə olaraq Azərbaycanda yeni bir elm sahəsi – kimya texnologiyasının nəzəriyyəsi M.F.Nağıyev tərəfindən yaradıldı. O, bir neçə elmi özündə birləşdirən resirkulyasiya prosesləri nəzəriyyəsini yaratdı. Bu isə mürəkkəb kimya-texnologiya prosesləri kompleksinin optmallaşdırılması və idarə edilməsinin mümkün olan yeganə elmi yoludur.

İkinci dünya müharibəsi illərində bütün SSRİ «hər şey cəbhə üçün, hər şey qələbə üçün» şüarı altında işləyərək zəngin qarışıqda işləyən yüksəkoktanlı benzinlərin

alınması probleminin həllində akademik Y.H.Məmmədəliyevin əməyi xüsusilə diqqətə layiqdir. Belə ki, onun bu ixtirasından sonra xaricdən qızıl pul ilə təyyarə benzininin alınması dayandırıldı.

Müharibədən sonrakı illərdə keçmiş SSRİ-də ilk dəfə Azərbaycanda neft-kimya sintezinin bəzi problemlərinin əsasları işlənib hazırlandı və uyğun sənaye qurğuları yaradıldı. Bu qəbilədən sənaye miqyasında etiləndən etil spirtinin və onun əsasında divinilin sintezi (Y.H.Məmmədəliyev, M.A.Dalin, V.Qutiryannın rəhbərliyi ilə) digər sənaye prosesləri üçün dayaq nöqtəsi oldu. Neft-kimya sintezinin əsas xammallarından biri hesab olunan etilənin yüksək təmizlikdə alınması da Azərbaycan alimlərinin adı ilə bağlıdır.

XX əsrin ikinci yarısı (IV dövr) üçün ən xarakterik əlamət neft emalı sənayesinin kompleks və sürətli inkişafıdır. Bunu dünyanın bir sıra ölkələrində neft istehsalı həcmində aşağıda verilmiş dinamikasından da aydın görmək olur (mln ton):

	1960	1970	1975	1978
ABŞ	399,2	535,6	613,1	758,6
Yaponiya	27,5	167,5	219,8	226,5
Fransa	33,3	100,4	1140,0	96,2
İtaliya	30,5	116,4	95,2	127,1
Böyük Britaniya	43,7	100,9	93,8	89,3
AFR	27,8	106,4	92,9	81,7
Kanada	37,9	58,3	83,5	92,7

Keçmiş SSRİ-də də neft emalının həcmi daim artır. Dünyanın bir çox ölkələrində yeni neft emalı zavodları, o cümlədən katalitik krekinq, katalitik riforminq, distillatların hidrotəmizlənməsi və s. proseslər istifadəyə verildi. Bu da neft məhsullarının keyfiyyətinin və eləcə də üzvi sintez üçün karbohidrogen xammalının istehsalının artmasına səbəb oldu. Neft məhsullarından xammal kimi sənayedə sintetik yağ turşuları, sintetik spirtlər, poliolefinlər, süni liflər, sintetik kauçuklar, mineral gübrələr, səthi-aktiv maddələr, inhibitorlar, vitamin-zülal konsentratları və s. alınmasında geniş istifadə olunmağa başlandı. Neft məhsullarından istifadə etməklə texniki məqsədlər

üçün yararlı bir çox qida məhsullarından (taxıl, kartof, yağ-piy) əl çəkildi.

Neft kimyası elminin inkişafında və yaranmasında ən mühüm işlərdən aşağıdakıları da qeyd etmək vacibdir: «Qaynar lay» texnologiyasının nəzəri əsaslarının işlənib hazırlanması, C₁-C₃ olefinlərinin oksigen iştirakı ilə dien karbohidrogenlərinə dehidrogenləşməsi (V.S.Əliyev); keçmiş SSRİ məkanında ilk dəfə olaraq AzNİİ –depressatorunun, AzNİİ-SİATİN, SB-3, SB-3u, BFK, İNXP-21, İXP-21, İXP-121 aşqarlarının sintezi və sənayedə tətbiqi (Ə.M. Quliyev); effektiv sulfonat aşqarlarının (AzNİİ-5, SK-3) texnologiyasının yaradılması və sənayedə tətbiqi, neytral (NSK tipli) orta və yüksək qələvili (S-75, S-150, S-300) tipli sulfonat aşqarlarının istehsal texnologiyasının işlənib hazırlanması (K.İ.Sadıxov); keçmiş SSRİ-də ilk dəfə olaraq sürtkü yağlarının özlülük-temperatur, yuyucu-dispersləşdirici, korroziyaya, oksidləşməyə və yeyilməyə qarşı xassələrini yaxşılaşdıran orijinal polimer aşqarları – İXP-388, İXP-361, İXP-476 və həmçinin TAD-17İ və TAP-15V tipli transmissiya yağlarının yaradılması (V.M.Fərzəliyev); neft fraksiyaları əsasında superplastifikatorların alınması və texnologiyasının işlənib hazırlanması, piroliz prosesindən alınan yüngül piroliz yağının tərkibində olan doymamış birləşmələr əsasında sintetik qatranın alınması, Azərbaycanda polifunksional monomerlər və onlar əsasında çoxfunksiyalı oliqomer və polimerlərin alınma proseslərinin nəzəri əsaslarının işlənib hazırlanması (S.M.Əliyev); neft karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşməsi ilə naften turşularının alınması və onlar əsasında plastifikatorların yaradılması (B.Q.Zeynalov); aromatik və naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici ammonolizindən benzonitril, tereftal-, ortoftal- və izoftalonitrillər və eləcə də ftalimid kimi qiymətli maddələrin alınması (S.C.Mehdiyev, R.H.Rizayev); heterogen kontak katalitik proseslərin aparılması üçün lift reaktoru sistemlərinin elmi əsaslarının işlənib hazırlanması və nəticədə katalitik krekinq sistemlərinin yeni nəsli olan Q-43-107 sisteminin yaradılması, oksigenli yüksəkoktanlı (oktan ədədi 110-115) birləşmələrin (efirlərin) alınma prosesinin işlənib hazırlanması, Azərbaycan Neft emalı və Neft-kimya sənayesinin kompleks sxemlərinin və s.

işlənib hazırlanması (M.İ.Rüstəmov); müasir və perspektiv texnika üçün ekstremal şəraitdə işləmə xassəsinə malik yeni növ sintetik yağların sintezi, C_2-C_4 olefinlərin «qaynar layda» xlorlaşmasından xlorlu olefinlərinin alınması (M.Ə.Məmmədyarov); öz aktivliyinə və stabilliyinə görə alüminium-xloridi əvəz edən və poliizobutilenin, butil kauçukunun, etilbenzolun alınmasında işlədilən yeni növ «VNİOLEFİN-18» katalizatorunun işlənib hazırlanması, müxtəlif markalı etilen-propilen kauçuklarının alınması, metal-üzvi katalizatorlar iştirakı ilə butilenin propilenlə, butilenlərlə, amilenlərlə, heksen-1 və dienlərlə sopolimerləşmə reaksiyalarının kimyasının tədqiqi (N.M.Seyidov); səsdən iti sürətlə uçan reaktiv təyyarələr üçün (keçmiş SSRİ məkanında) Azərbaycan neftindən ilk yeni T-5, T-8B reaktiv yanacaqlarının istehsalı, ilk dəfə pirolizin maye məhsullarından tsiklopentadienin alınması texnologiyasının yaradılması (M.Ə.Mərdanov); müxtəlif növ inhibitorların, karbohidrogen mayelər, o cümlədən reaktiv yanacaqlar üçün antistatik aşqarların sintezi, yeni dəriəşiləyici maddələrin və s. alınması (V.M.Abbasov); neftlərin tərkibi və onların xassələrinin öyrənilməsi, səmərəli emal yollarının müəyyənləşdirilməsi, onlardan yüksək keyfiyyətli sürtkü yağların alınmasını təmin edən yeni texnoloji proseslərin yaradılması (F.İ.Səmədova); neft-kimya sintezi proseslərinin metal komplekslərin və metalüzvi birləşmələrin iştirakı ilə katalizi, donor-akseptor və xelat əmələgətirən müxtəlif liqandların metalüzvi katalitik sistemlərin təsiri ilə gedən oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarının regio- və fəza seçiciliyi, onların elementar mərhələlərinin kinetik parametrləri, katalitik mərkəzlərin təbiəti, onların yaranma və məhv olma mexanizmlərinin təsirinin öyrənilməsi (A.H.Əzizov); neft karbohidrogenlərinin mülayim şəraitdə katalitik pirolizini (C_2-C_4 olefinlərin alınması üçün) təmin edən müxtəlif metallarla modifikasiya olunmuş ZSM-tipli katalizatorların işlənib hazırlanması, yeni nəsəl doymamış fenolformaldehid qatranlarının alınması (BDU, neft kimyası və kimya texnologiyası kafedrası) və s.

Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez sahəsində əldə edilən çox sayda nailiyyətlər kitabın sonrakı fəsilərində verilir.

1970-ci illərdə iriləşdirilmiş və birləşdirilmiş neft emalı qurğularının tikintisinə başlandı. İldə 1-2 mln ton gücündə işləyən neftin atmosfer distillə qurğusu 6-8 mln ton gücündə işləyən birləşdirilmiş duzsuzlaşdırma, ilkin və ikinci distillə qurğuları ilə, 300 min ton gücündə işləyən katalitik riforminq qurğusu isə ildə 0,6-1 mln ton məhsul emal edən qurğu ilə əvəz edildi. Bu dövrdə göstərilən istiqamətdə geniş miqyasda işlər aparılaraq böyük səmərə əldə edildi.

1980-ci ilin ortalarından başlayaraq keçmiş SSRİ-də neft hasilatı azalmağa başladı. Neftçıxarmanın həcmində stabilləşməsi yüksək effektiv, amma tükənən məhsul növünün qorunması, onun ehtiyatlarının məhdud olması ilə bağlı idi.

Neftçıxarmanın stabilləşdiyi və maye yanacağa və yağlara olan tələbatın artdığı bir dövrdə neftdən daha səmərəli istifadə olunma məsələsinin həllində aşağıdakılar tələb olunurdu: neftin emal məhsullarının enerji qurğularında (istilik elektrik stansiyaları, nəhəng qazan qurğuları) istifadəsini minimuma endirmək; az miqdar yanacaq və yağlayıcı materiallar işlədən səmərəli mühərrik konstruksiyaları işləyib hazırlamaq; istər neft məhsullarının istehsalında (neft sənayesi, neft emalı zavodu), istərsə də işlənməsində neft və neft məhsullarının itkisinin azaldılmasına nail olmaq; müxtəlif texniki və kimyəvi üsullarla neftin emalını dərinləşdirmək, neftin tərkibini (xüsusilə ağır hissəsinin) daha dərinə öyrənmək və neftin tərkibində olan şəffaf məhsuldan 1,5-1,8 dəfə artıq neft məhsulları almaq və s.

Neftin dərin emal proqramının reallaşması üçün xammalın emala hazırlanması, ondan katalizatoru passivləşdirən (metallar, asfaltenlər, kükürd və s.) maddələrin ayrılması məsələlərinin həlli tələb olundu. Dərin emal qurğuları üçün yüksək təzyiqliq və temperatur şəraitində, hidrogen və hidrogen-sulfid mühitində işləyən xüsusi qurğular yaradıldı.

Yanacaq və yağların istehsalı üçün neft mənşəli alternativ xammal növündən istifadə olunması da aktual məsələ kimi meydana çıxdı.

Hazırda avtomobil mühərrikləri üçün benzin əvəzi yanacaq kimi sıxılmış təbii qaz və mayeləşdirilmiş qazlardan (propan və butan) çox geniş istifadə olunur. Avtomobil benzinləri komponenti kimi oksigen saxlayan birləşmələrdən və xüsusilə metil spirti və izobutilen əsasında sintez olunan metilüçlübutil efirindən və sonuncunun butanolla qarışığından – metal-üzvi komplekslərdən istifadə olunur.

Proqnoza görə avtomobil nəqliyyatında yanacaq kimi dizel yanacaqlarına olan tələbat kəskin artacaqdır. 1990-1992-ci illərdə işlənən benzin və dizel yanacaqlarının ümumi miqdarı 1:1,6 nisbətində olmuş, proqnoza görə bu nisbət 2010-cu ilə qədər 1:2,6-1:2,4 intervalında dəyişəcəkdir.

Rusiya Federasiyasında motor və qazan yanacaqlarına olan daxili tələbatda dəyişilmə 1990-cı ilə müqayisədə 2005-ci ilə aşağıdakı kimi proqnozlaşdırılır, %:

	1990	1995	2000	2005
Aviobenzin	100	85,7	85,7	85,1
Avtomobil benzini	100	95-108	86-100	83,5-95,5
Dizel yanacağı	100	94-102	103-115	113-123
Mülki aviasiya kerosini	100	88-98	89-103	96-113
Ocaq yanacağı	100	82-91	68-81	60-68

XX əsrin son 10-15 ilində MDB ölkələrindən kənar, yəni xarici ölkələrdə, xüsusilə ABŞ, İngiltərə və Almaniyada sintetik maye yanacaqların və yanar bərk faydalı qazıntılardan alınan qazların istehsalı ilə əlaqədar mühüm elmi-tədqiqat və layihə konstruktör işləri aparılır.

Sintetik maye yanacağın istehsalı ənənəvi olaraq iki yolla inkişaf edir: kömürün bilavasitə destruktiv hidrogenləşməsi, bərk yanacaqların qazlaşdırılmasından alınan CO və H₂ əsasında Fişer-Tropsş üsulu ilə benzin və dizel yanacaqlarının alınması.

Birinci istiqamət, bir tərəfdən prosesin parametrlərinin aşağı salınmasına imkan verən, digər tərəfdən isə xammala həssaslığı aşağı olan yeni səmərəli katalizatorla-

rın axtarışına səbəb oldu. Artıq kömürün destruktiv hidrogenləşmə prosesinin təzyiqini 70-dən 10-20 MPa-a qədər azaltma imkanı əldə edilmişdir. Prinsipial yeni katalizatorlar – metal-halogenidləri təklif olunmuşdur ki, onlardan istifadə edildikdə kömürün ənənəvi termiki mayeləşmə mərhələsi aradan çıxır. Sintetik maye yanacaqların istehsalının ikinci istiqaməti Fişer-Tropsş üsulu artıq Cənubi Afrika Respublikasında (Sosolburq şəhərində) sənayedə tətbiqini tapmışdır.

Metanın əvəzedicisi ola bilən qazların alınması sahəsində müəyyən müvəffəqiyyətlər əldə edilmişdir. Prinsipial yeni üsullar: çoxmərhələli qazlaşma, hidroqazlaşma, dəmir ərintisində qazlaşma, atom elektrik stansiyalarının istiliyindən istifadə etməklə buxar qazlaşma meydana çıxmışdır. Bu üsullarla yanma istiliyi 16 MC/m³ olan qaz əldə etmək olur. Ancaq bütün bu üsullar sınaq-sənaye mərhələsindədir, mövcud neft emalı üsulları ilə rəqabət yönümlü hesab olunurlar.

Neft və onun fraksiyalarından mümkün olan bütün üzvi sintezlərdə xammal kimi istifadə olunması çox səmərəli və vacib hesab olunur. İnkişaf etmiş ölkələrdə neft emalının ümumi həcmi 7-8%-i neft-kimyəvi sintezdə istifadə olunur. Neft-kimyə sənayesinin inkişafı başqa sahələrin inkişaf sürətindən xeyli üstündür. 1960-1990-cı illərdə daha vacib neft-kimyəvi məhsulların istehsalı keçmiş SSRİ və ABŞ-da bir neçə dəfə artmışdır.

Neft-kimyə sənayesi sonrakı illərdə daha sürətlə inkişaf etmişdir. Aşağı olefinlərin (etilen və propilen) istehsalında yeni növ xammala – ağır fraksiyalara (atmosfer və vakuüm qazoylu) keçilməsi nəzərdə tutulur.

Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez sahəsində işləyən alimlərin və mütəxəssislərin qarşısında duran ən vacib məsələ selektivliyi 35-70%-dən yüksək olmayan bəzi proseslərin (etilen-oksid, fenol, izopren, yağ turşularının istehsalı) selektivliyini artırmaqdır. Prosesin selektivliyinin aşağı olması xammalın, katalizatorun və reagentlərin itkisinə səbəb olur.

Hazırda Azərbaycanda neftçixarma və neft emalı sənayesinin daha intensiv inkişafı üçün xaricdən investisiyaların cəlb olunması çox vacib məsələlərdən biri hesab

FƏSİL 1

NEFT VƏ QAZ HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

olunur. Belə ki, respublikamız müstəqillik qazandıqdan bəri xarici şirkətlərin Azərbaycana olan marağı artmışdır. Bütün bunları nəzərə alaraq respublikanın rəhbərliyi xarici investorlara neftçixarma və neft emalı sənayesini inkişaf etdirməsi üçün geniş imkanlar yaratmışdır. Bu baxımdan 20 sentiyabr 1994-cü ildə xarici şirkətlərlə bağlanmış «əsrin müqaviləsi» çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Dünyanın nüfuzlu Bi-Pi, Statoyl, Amoko, Yunokol, Lukoyl və digər şirkətlər bu müqavilədə iştirak edir. Yuxarıda adları çəkilən şirkətləri Xəzərin Azərbaycan sektorunda «Azəri», «Çıraq», «Günəşli» neftçixarma mədənlərinin birgə işlənməsi barədə müqavilə bağlamışlar. Bu müqavilədə göstərilən neft mədənlərinin neft ehtiyatı dörd mlrd barrel təşkil edir.

4 iyun 1996-cı ildə «Lukoyl», «Bi-Pi», «Statoyl», «Elf Akiten», «İNNK» (İran) şirkətləri ilə «Şahdəniz» qaz-kondensat mədəninin müştərək işlənməsi haqqında respublikamız ilə müqavilə bağlanmışdır.

14 dekabr 1996-cı ildə «Yunokol», «Amoko», «İtoru», «Delta» şirkətləri ilə «Əşrəfi» və «Dan ulduzu» yataqlarının müştərək işlənməsi barədə müqavilə imzalandı.

13 yanvar 1997-ci ildə Azərbaycan Respublikasının Prezidenti H.Ə.Əliyevin Fransaya səfəri zamanı Fransa Prezidenti Jak Şirakin iştirakı ilə yeni neft müqaviləsi imzalanmışdır. Bu müqaviləyə görə Xəzər dənizinin Azərbaycan sektorunda «Lənkəran-Talış dəniz» neft yatağının müştərək işlənməsi nəzərdə tutulmuşdur. Bütün bu müqavilələri bağlamaqda yeganə məqsəd Respublikanın neftçixarma və neft emalı sənayesinin yüksək sürətlə inkişaf etdirilməsi və nəticədə ölkəmizin iqtisadiyyatının dünyanın inkişaf etmiş ölkələrinin səviyyəsinə çatdırılmasıdır.

Müstəqil respublikamızda neftçixarma və neft emalı sənayesi xalq təsərrüfatının texniki cəhətdən sürətlə inkişaf etmiş mühüm strateji sahələrindən biridir. Neftin çıxarılması və emalı sahəsində ölkəmiz tarixi bir yol keçmiş və böyük dünyəvi təcrübəyə malikdir.

1.1. Dünyada neft, qaz ehtiyatı və onların çıxarılma dinamikası

Dünya miqyasında müəyyən edilmiş neft ehtiyatı 90-95, proqnoza görə isə 250-270 mlrd tondur. Göstərilən miqdarda neft dünyanın müxtəlif regionları üzrə eyni paylanmamışdır. Dünyada ən iri neft yataqları Yaxın və Orta Şərq, Şimali Afrika, İran, İndoneziya ölkələrində, həmçinin Şimali və Cənubi Amerikanın bəzi rayonlarındadır. Azərbaycan da zəngin neft və qaz yataqlarına malikdir. Hesablamalara görə Xəzər regionunun neft və qaz ehtiyatları 51,2-57,1 mlrd ton təşkil edir. Xəzər hövzəsinin neft-qaz ehtiyatlarının əsas hissəsi Xəzər dənizinin Azərbaycan sektoruna düşür. Müqayisə üçün demək olar ki, Rusiyanın real neft ehtiyatı 6,605 mlrd ton, ABŞ-ın 3,1 mlrd ton, Səudiyyə Ərəbistanının 35,224 mlrd ton, İraqınki isə 15,3 mlrd ton təşkil edir. Göründüyü kimi Səudiyyə Ərəbistanı müstəsna olmaqla İran və ərəb ölkələri ilə Azərbaycanın neft ehtiyatları müqayisə olunandır.

Ümumi yataqların 5%-ni təşkil edən nəhəng yataqlardan çıxarılan neftin miqdarı 85% təşkil edir. Otuz nəhəng neft yatağında olan neft ehtiyatı 500 mln tondan çoxdur.

Sənaye miqyasında neftin yerin dərin laylarından çıxarılmasına XIX əsrdə, lakin intensiv çıxarılmasına XX əsrin ikinci yarısından başlanmışdır. Dünya miqyasında neftin çıxarılma dinamikası cədvəl 1.1-də verilmişdir.

Verilən rəqəmlərin təhlili göstərir ki, 1950-1972-ci illərdə hər on ildə neft hasilatı iki dəfə artmışdır. Lakin sonrakı illərdə çıxarılan neftin miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalmışdır.

Cədvəl 1.1

Neftin çıxarılma dinamikası (mln ton)

Ölkə	İllər				
	1950	1960	1972	1980	1986
Keçmiş SSRİ	30	148	402	603	615
ABŞ	266	347	467	427	432
Səudiyyə Ərəbistanı	27	62	286	479	248
Meksika	10	14	23	97	139
Çin	0,1	2	30	106	131
İngiltərə (Böyük Britaniya)	0,1	0,1	0,1	81	127
İran	33	52	252	73	93
Venesuela	73	149	168	108	89
İraq	7	48	70	131	84
Kanada	4	26	73	70	79
Nigeriya	0	1	90	102	73
Küveyt	17	82	151	69	66
İndoneziya	7	21	54	78	61
Livan	0	0	106	89	51
Əlcəzair	0	9	50	51	29

Dünyada aşkar olunan təbii qaz ehtiyatı 60, proqnoza görə isə 200 trln m³-dir. Təbii qaz yataqlarından əlavə, başqa faydalı qazıntılarla əlaqəsi olmayan qaz-kondensat yataqları da vardır ki, bunlardan hasil olunan xeyli miqdar təbii qazın tərkibində müəyyən qədər həll olmuş şəkildə maye karbohidrogenlər də olur. Əsas təbii qaz yataqları olan ölkələrə - Qərbi Sibir (Rusiya), Amerika Birləşmiş Ştatları, Niderlandiya, Əlcəzair, İran və Orta Asiyanı misal göstərmək olar.

Hər il dünyada çıxarılan təbii qazın miqdarı 1,5 trln m³-dən çoxdur. Qaz çıxarılan əsas ölkələrdə təbii qazın çıxarılma dinamikası cədvəl 1.2-də verilmişdir (mlrd m³-lə).

Cədvəl 1.2

Təbii qazın çıxarılma dinamikası

Ölkə	İllər				
	1938	1960	1968	1980	1986
Keçmiş SSRİ	0	45,3	169,1	435,2	686
ABŞ	66,8	359,7	547,6	558,5	471
Niderlandiya	0	0,4	14	93,4	83,1
Kanada	0,9	14,5	52,2	73,4	69
Venesuela	0	4,6	7,8	18	17,5

Qaz-kondensat yataqlarından çıxarılan təbii qazdan və eləcə də maye karbohidrogenlərdən müxtəlif məqsədlər

üçün istifadə olunur.

1.2. Enerji mənbələri və onların müasir dövrdə rolu

Müasir iqtisadiyyatda enerji mənbələri aparıcı rol oynayır. Dünyada çıxarılan faydalı qazıntıların yarısından çoxunun enerji mənbəyi kimi istifadə olunması buna əyani misaldır. İstənilən ölkənin istehsal gücünün səviyyəsi, təbiətin həmin diyara bəxş etdiyi enerji mənbələrindən nə dərəcədə istifadə etməsilə müəyyən olunur. Yanacaq enerji kompleksi və neft kimya sənayesi sənayenin qarşılıqlı əlaqə sahəsi olmaqla Azərbaycanın da iqtisadiyyatında əsas yer tutur.

İstifadə olunan enerji mənbələrini iki yerə bölmək olar: tükənən və tükənməyən. Tükənən enerji mənbələrinə - neft, təbii qaz, daş kömür, tükənməyən enerji mənbələrinə isə - nüvə enerjisi, günəş, su, külək və s. aiddir.

60-cı ilin ortalarından neft və təbii qaz dünya miqyasında enerji mənbələrinin 39%-ni, 1980-ci ildə isə 60%-ni təşkil etmişdir. Bu rəqəmlər onu göstərir ki, neft və təbii qaz göstərilən vaxtdan bu günə qədər dünya energetikasında aparıcı rol oynayır.

Keçmiş SSRİ, ABŞ, Yaponiya, Almaniya və İngiltərə kimi inkişaf etmiş ölkələrdə istifadə olunan enerjinin 80%-ə qədəri neft və təbii qazın payına düşür. Dünya miqyasında neft və təbii qazla yanaşı başqa enerji mənbələrindən - daş kömür və başqa yanan faydalı qazıntılar, su elektrik stansiyaları, günəş, külək, dəniz axınları və s. istifadə olunur. Lakin əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neft və təbii qazdan daha çox istifadə edilir. Buna səbəb neft və qaz çıxarmanın nisbətən ucuz başa gəlməsi və asan nəql edilməsi, digər tərəfdən onların termokatalitik emalından kimyəvi maddələrin və yanacaqların alınmasıdır.

Lakin neft və təbii qaz ehtiyatlarının tükənmə təhlükəsini də unutmamaq olmaz. Dünyada neft və qaz ehtiyatlarına və onların çıxarılma dinamikasına diqqət yetirsək, XXI əsrin sonuna qədər neft ehtiyatlarının tükənmə təhlükəsi gözlənilir. Bu baxımdan neft və təbii qazdan enerji mənbəyi kimi qənaətlə, əsasən neft-kimyəvi sintezdə istifadə olunması daha məqsəduyğun hesab olunur.

Çıxarılma və nəql olunması neft və təbii qaza nisbə-

tən baha başa gəlsə də, daş kömür və bituminoz qumunun ehtiyatları daha çoxdur. Daş kömürdən də enerji mənbəyi kimi, eləcə də maye yanacaqların və külli miqdar üzvi maddələrin alınmasında istifadə olunur.

İstər neft və istərsə də digər üzvi faydalı qazıntılardan enerji mənbəyi kimi istifadə olunması, bir tərəfdən ekoloji problemlər törətməsi, digər tərəfdən isə onların ehtiyatının məhdud olması baxımından məqsədəuyğun hesab olunmur. Bu problemlərin həlli neftayırma, neft-kimya və qaz sənayesinin proqnozlaşdırılmasını, enerji obyektlərində və nəqliyyatda istifadə olunan yanacağın keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasını tələb edir.

Dünya miqyasında enerji mənbəyi kimi nüvə reaksiyalarından (atom elektrik stansiyaları) da geniş istifadə olunur. Lakin bu enerji mənbələrinin üstün cəhətləri ilə yanaşı çatışmayan cəhətləri də vardır. Birinci növbədə atom elektrik stansiyalarında kiçik bir qəzanın baş verməsi ekoloji cəhətdən təbiət və cəmiyyət üçün çox böyük fəlakətlər törədə bilər.

Yanan üzvi faydalı qazıntıların maya dəyərinin artması, eləcə də onlardan enerji mənbəyi kimi istifadə olunması zamanı ekoloji problemlərin daha da kəskinləşməsi tükənməyən, yeni qeyri-ənənəvi enerji mənbələrindən (xüsusilə günəş, külək, geotermal və s.) geniş miqyasda istifadə etməyə əsas verir. Digər tərəfdən qeyri-ənənəvi enerji mənbələrindən istifadə etməklə, ənənəvi, yəni tükənən (neft, təbii qaz, daş kömür) enerji mənbələrinə qənaət olunur.

Su enerji mənbəyi dedikdə, su elektrik stansiyaları nəzərdə tutulur. Hazırda su elektrik stansiyalarından geniş miqyasda istifadə olunur və bununla da ənənəvi enerji mənbələrinə xeyli qənaət edilir. Lakin belə stansiyaların qurulması böyük torpaq sahələrinin su altında qalmasına və təbiətin korlanmasına səbəb olur.

Təbiətin «töhfəsi» olan külək, böyük potensial enerji mənbəyidir. Lakin bu gün onun çox cüzi bir hissəsindən istifadə olunur. Son illərdə iqtisadi cəhətdən səmərəli, daha güclü elektrik enerjisi verən külək qurğuları yaradılmışdır. Hazırda dünyanın bir çox ölkələrində - ABŞ, Böyük Britaniya, Niderlandiya, Almaniya, Danimarka, Ka-

nada və s. kimi ölkələrdə külək enerjisindən istifadə olunur. 1987-ci ildə verilən məlumatlara əsasən istifadə olunan külək enerjisi qurğularının ümumi gücü 2000 MVt-a çatmışdır. Külək enerjisi ekoloji cəhətdən daha faydalı enerji növü hesab olunur.

Bərpa olunan enerji mənbələri içərisində ehtiyatına və ekoloji təmizliyinə görə günəş enerjisi çox perspektiv enerji növü hesab olunur. Günəş enerjisindən daha geniş miqyasda istifadə etmək nəinki, tükənən enerji mənbələrinə qənaət etməyə imkan verir, hətta hazırda dünyada problem hesab olunan ekoloji vəziyyətin xeyli yaxşılaşmasına ciddi yardım edir. Günəş enerjisindən fərdi istehlakçılar hələ qədim zamanlarda istifadə etməyə başlamışlar. Yer səthinə çatan günəş enerjisinin 1,5%-dən istifadə etmək olar. Əgər buna nail olunarsa, onda bir ildə $2 \cdot 10^{12}$ ton yanacağa (şerti) qənaət olunur.

1.3. Neftin çıxarılma üsulları

Neft yerdən daxili enerji və kənardan verilən enerji hesabına çıxarılır. Əgər neft yer səthinə layın təbii daxili enerjisi, yəni layda olan təzyiqlə hesabına çıxırsa, buna fontan üsulu deyilir. Bu üsuldən neft quyularının başlanğıc istismar dövründə istifadə olunur. Sonra isə layın təzyiqlə get-gedə aşağı düşür və tədricən quyunun məhsuldarlığı azalır. Fontan üsulu çox səmərəlidir, lakin daimi deyildir.

Neftin çıxarılmasının ikinci növündə, bu və digər yolla kənardan verilmiş enerji hesabına neft yer səthinə çıxır. Neftin bu cür çıxarılmasına mexanikləşdirilmiş üsul deyilir. Mexanikləşdirilmiş üsulun iki – kompressor və nasosla çıxarılma növləri vardır.

Kompressor və ya qazlift üsulunda neft quyusuna kompressor vasitəsilə qaz vurulur. Bu zaman layda yaranmış təzyiqlə hesabına qaz neftlə qarışır, neftin xüsusi kütləsi azalır və nəticədə onun quyudan çıxması asanlaşır. Bəzi hallarda neft quyularına, yaxında olan qaz quyularından çıxarılan qaz vurulur. Bu hal kompressor üsulunun qazlift növü hesab olunur. Bəzi köhnə mədənlərdə neft quyularına hava vurulur. Bu halda laya vurulmuş hava ilə neft qazının qarışığı yandırılır. Bu da o qədər əlve-

rişli üsul hesab olunmur, çünki bu halda neft boruları korroziyaya uğrayır.

Nasos üsulu ilə neftin çıxarılmasında quyulara nasos salınır. Dünya miqyasında daha çox ştanqlı nasoslardan istifadə olunur, bununla yanaşı ştanqsız nasoslar da işlədilir.

Yuxarıda göstərilən istənilən üsulla neft çıxarılməkən müəyyən vaxtdan sonra quyunun məhsuldarlığı azalır.

1.4. Neft quyularının məhsuldarlığının artırılması yolları

Neft quyularının məhsuldarlığını artırmaq üçün əvvəllər suyun təsirindən istifadə olunurdu. Bu halda layda olan neftin yarısından çoxu, özlülüyü yüksək olan neftlərin isə hətta 85%-i laylarda qalırdı. Ona görə də son illər neft quyularının məhsuldarlığını artırmaq üçün neft çıxarmada yeni üsullardan istifadə olunur. Məsələn, neft laylarına su ilə birlikdə səthi-aktiv maddələr, həlledicilər, polimerlərin suda məhlulları və s. vurulur. Göstərilən maddələrdən istifadə etməklə neft quyularının məhsuldarlığını 10-30% artırmaq olur. Laya vurulmuş maddələrin təsirini aşağıdakı kimi izah etmək olar. Vurulan suya əlavə edilmiş səthi-aktiv maddə, su neft sərhəddində səthi gərilməni azaldır, bu isə neftin mütəhərriqliyinin artmasına səbəb olur və nəticədə suyun nefti laydan sıxışdırıb çıxarması asanlaşır. Bu məqsədlə suda həll olan polimerlərdən də (məs., poliakrilamid) istifadə olunur.

Layda olan neft naften turşuları ilə zəngindirə, oraya zəif qələvi məhlulu vurulduqda daha yaxşı nəticə alınır. Belə ki, layda neft-qələvi məhlulu sərhəddində səthi gərilmə kəskin azalır və beləliklə də quyunun məhsuldarlığı artır.

Neft laylarının məhsuldarlığını artırmaq üçün ən səmərəli üsullardan biri də laylara təzyiqlə karbon qazının (CO_2) vurulmasıdır. Lay sistemə vurulan karbon qazı neftin özlülüyünü azaldır, həcmi böyüdür (qabarcıqların həcmi artırması hesabına) və nəticədə neftin yer səthinə çıxması üçün əlverişli şərait yaranır.

Yüksək özlülüyə malik neftlərin çıxarılmasında neft laylarına istiliyin təsirindən də istifadə olunur. Layda olan neftin qızdırılması üçün oraya buxar, isti su verilir

və eləcə də lay daxili yanma istiliyindən istifadə olunur. Bütün hallarda layda olan neftin özlülüyü azalır və nəticədə quyunun məhsuldarlığı artır.

Neft quyularının məhsuldarlığını artırmaq üçün laya bilavasitə təsir ilə yanaşı kimyəvi və fiziki üsullardan da istifadə olunur. Neft quyularını turşu ilə işlədikdə, layda olan karbonatlı süxurların turşu ilə reaksiyaya girməsi hesabına, məsamələrin diametri böyüyür, nəticədə süxurun bütövlükdə məsaməliliyi artır. Bu isə öz növbəsində neftin laydan asan süzülüb çıxmasına kömək edir.

Fiziki üsullarda laylara yüksək təzyiqlə maye vurulur. Bu zaman mayenin təsirindən lay süxurlarında yeni çatlar əmələ gəlir. Bu isə qazılmış quyunun dibinə neftin asan axmasına imkan yaradır.

1.5. Neftin emala hazırlanması

Çıxarılma dərinliyindən, yerindən asılı olmayaraq yer səthinə çıxarılan istənilən neftin bir tonunda 50-100m³ qaz, 200-300 kq su, 10-15 kq mineral duzlar və mexaniki qarışıqlar olur.

Mədənlərdə neftdən suyu ayırmaq üçün müxtəlif sistemlərdən istifadə olunur. Yeni neft mədənlərində təzyiqlə altında işləyən sistemlər tətbiq olunur. Bu sistemdə quyudan çıxan xam neft fərdi ölçü qurğusuna verilir. Burada qaz maye məhsullardan ayrılır və alınmış məhsulların miqdarı təyin olunur. Ayrılmış qaz yenidən neft və su ilə qarışdırılaraq, qazın neftdən təkrar ayrılması üçün nasos stansiyasındakı separatora verilir. Separatorlarda ayrılan qaz, qaz emalı zavodlarına, qismən qazsızlaşdırılmış neft isə neftin emala hazırlanma qurğusuna nəql edilir. Neftin emala hazırlanma qurğusunda, qazın neftdən ayrılmasının ikinci və üçüncü separasiyası, eləcə də neftin sudan və duzlardan təmizlənməsi aparılır. Burada ayrılmış qaz emala, su isə təmizləndikdən sonra yenidən neft laylarına verilir. Təmizlənmiş neft isə xüsusi çənlərə verilərək onun miqdarı və keyfiyyəti təyin olunur. Əgər neft keyfiyyətcə standarta uyğun gəlmirsə, onda yenidən təkrar emala qaytarılır.

Neftin bir neçə pilləli separasiyasından sonra belə onun tərkibində müəyyən miqdar həll olmuş şəkildə C_1 - C_4 qaz karbohidrogenləri qalır. Həmin qazlar, həmçinin yün-

gül fraksiyalar neft saxlandığı və bir çəndən başqa çənə verildiyi müddətlərdə neftdən ayrıla bilər, bu isə öz növbəsində itkiyə, təbiətin çirklənməsinə səbəb olar. Buna görə də maddələrin çoxunda neft rektifikasiya edilərək stabilləşdirilir. Stabilləşdirilmiş neftlərdə C₁-C₄ qaz karbohidrogenlərinin miqdarı 1% -ə qədər, stabilləşdirilməmiş neftlərdə isə həmin qazların miqdarı 2-3% olur.

Neftdə həll olmuş qazların miqdarı hazırda qaz-maye xromatoqrafiya vasitəsilə təyin olunur.

Xromatoqrafik analizə əsasən qaz qarışığının tərkibinə daxil olan hər bir komponentin kütlə payı (X_i) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$X_i = (S_i A / m_2) \cdot 100$$

burada, S_i - qaz karbohidrogeninin pikinin gətirilmiş sahəsi, mm²; A - normal heksana görə dərəcə əmsalı, q/mm²; m₂ - nümunənin kütləsi, q.

Dərəcə əmsalı (A) isə aşağıdakı kimi tapılır:

$$A = m_1 X / S \cdot 100$$

burada, m₁ - hazırlanmış nümunədən* xromatoqrafa verilən qarışığın kütləsi, q; X - hazırlanmış qarışıqda normal heksanın kütlə payı, %; S - normal heksanın pikinin sahəsi, mm².

*nümunə - normal heksan (həcmi 2,5-3%) və dodekan qarışığıdır.

Su neftin tərkibində sərbəst, həll olmuş və emulsiya şəklində olur. Sərbəst su əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neft maddələrində çökdürücülərdə ayrılır. Həll olmuş və dispers şəkildə olan su isə neftdən öz-özünə ayrılmır. Həll olmuş suyun miqdarı neftin kimyəvi tərkibindən və temperaturdan asılıdır. Aromatik əsaslı neftlərin tərkibində həll olmuş suyun miqdarı daha çox olur. Çünki aromatik karbohidrogenlər başqa sinif karbohidrogenlərə nisbətən daha çox hiqroskopikdir. Lakin temperaturun artması ilə suyun hər üç sinif karbohidrogenlərdə həll olması artır. Temperaturun azalması ilə neftdə həll olmuş su ola bilər ki, dispers (kiçik hissəciklər) şəkildə ayrılaraq neft-su emulsiyasını əmələ gətirir. Həmin emulsiyalar adətən çox davamlı olur və uzun müddət, hətta bir neçə ay dağılmır. Neft-su emulsiyalarının davamlılığına bir neçə amillərin,

o cümlədən neftin tərkibində olan bəzi maddələrin (emulqatorların) təsiri vardır. Neftin tərkibində olan bir çox birləşmələr səthi-aktiv maddələr sinfinə (naften turşuları və onların duzları, qatranlı birləşmələr) daxildir.

Neftin tərkibində emulsiya əmələ gətirə bilən maddə molekulları su hissəciklərinin üzərində toplaşır və neft-su emulsiyası stabilləşməyə başlayır. Prosesin ilk mərhələsi çox sürətlə gedir. Çünki emulsiyanı yaradan maddələrin molekulları əvvəlcə su hissəciklərinin səthində asanlıqla orientasiya olunur, lakin səth tutulduqca molekulların səthə yaxınlaşması çətinləşir və nəhayət proses sona çatır. Bu müddətdə su hissəciklərinin səthində əmələ gələn təbəqənin tərkibi və quruluşu stabilləşir. Proses iki-üç saatdan on saatadək davam edə bilər.

Neft emulsiyalarının əmələ gəlməsində və stabilləşməsində səthi-aktiv maddələrlə yanaşı, neftdə kolloid hissəciklər şəklində, həll olmayan çox dispers bərk maddələrin də yüksək dərəcədə təsiri vardır. Belə maddələrə sülb parafinlərin mikrokristallarını, asfaltenləri, dəmir-sulfid və başqa mexaniki qarışıqları misal göstərmək olar. Göstərilən maddələr neft fazasında paylanmış kiçik su damlaları üzərində möhkəm mexaniki pərdə əmələ gətirir ki, bu da suyun ayrılmasına imkan vermir.

Neft-su emulsiyasının davamlılığına neftin fraksiya tərkibinin, suyun tərkibində olan duzların qatılığının da təsiri vardır. Neftin tərkibində açıq rəngli fraksiyaların miqdarı nə qədər çox olarsa, neft-su emulsiyasının davamlılığı bir o qədər az olar. Bu, həmin fraksiya ilə suyun xüsusi kütləsi arasında fərqin çox olması ilə izah olunur. Özlülüyü yüksək olan neftlərdə əmələ gələn neft-su emulsiyaları isə çox davamlı olur. Çünki, yüksək özlülüyə malik olan sistemlərdə su hissəciklərinin bir-biri ilə görüşərək iri su damlaları əmələ gətirmə imkanı azalır.

Xam əmtəə neftindən fərqli olaraq, neft məhsullarının tərkibində istər həll olmuş və istərsə də emulsiya şəklində olan suyun miqdarı çox az olur.

Neft və neft məhsullarının tərkibində suyun miqdarı dövlət standartından (0,3%) artıq olduqda, neft emalı qurğularında yaranmış təzyiq hesabına partlayış, metal səthlərinin korroziyası, boru və aparatların daxili səthlə-

rində ərpin əmələ gəlməsi və nəticədə istilik keçirmənin pisləşməsi və s. kimi xoşagəlməz hallar baş verə bilər. Ona görə də neft və neft məhsullarında olan su emaldan əvvəl vəsfi və miqdarı təyin edilməlidir.

Mövcud vəsfi analiz üsulları neft və neft məhsullarının tərkibində həll olmuş və emulsiya şəklində olan suyu aşkar etməyə imkan verir. Suyun vəsfi analizi şəffaflyq, Kliffor, reaktiv kağızı və çirtılı kimi üsullardan istifadə etməklə aparılır. Bunlardan çirtılıya görə suyun vəsfi analiz üsulundan daha çox istifadə olunur.

Neft və neft məhsullarında olan suyun miqdarını təyin etmək üçün birbaşa Din və Stark, Fişer reaktivi ilə titrləmə, sentrifuqa, kalsium-hidrid kimi üsullardan istifadə olunur. Suyun birbaşa miqdarı təyinindən başqa, dolayı - İQ-spektrofotometriya, kalorimetriya, konduktometriya və s. kimi üsullardan da istifadə olunur.

1.5.1. Neftin susuzlaşdırılması. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neft və neft məhsullarının tərkibində suyun olması, onun hansı formada olmasından asılı olmayaraq xoşagəlməz hal hesab olunur. Təyinat zamanı neftin tərkibində su olduğda, onun fiziki xassələrinə mənfi təsir edir və düzgün nəticələr alınmır. Neftin susuzlaşdırılması zamanı ilk növbədə onun tərkibində suyun hansı formada və nə miqdarda olmasından asılı olaraq, mövcud üsulların bu və ya digərindən istifadə olunur. Tədqiqat üçün götürülmüş neft nümunəsinin tərkibində suyun miqdarı çox olduğda, onun əsas hissəsi ayırıcı qıfın, qalan hissəsi isə közərdilmiş kalsiumxloridin köməyi ilə ayrılır.

Ağır neftlərin susuzlaşdırılması əks soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbada qızdırılmaqla aparılır.

Son illər neft emulsiyalarını dağıtmaq üçün avtoklavdan daha çox istifadə olunur. Neft nümunəsi avtoklavda 1MPa təzyiqdə, 200-220°C temperatürə qədər tədricən qızdırılır. Göstərilən şəraitdə neft-su emulsiyası parçalanır.

Tədqiqat işlərində götürülən neft nümunələrinin susuzlaşdırılmasında deemulqatorlardan istifadə olunmur. Çünki proses zamanı neftin tərkibində az miqdar deemulqator qala bilər ki, bu da aparılan tədqiqatın nəticəsinə mənfi təsir göstərir.

Temperaturun təsiri ilə neft emulsiyasında su damcılarını əhatə edən parafin kristalları əriyir və müdafiə pərdəsi zəifləyir. Eyni zamanda müdafiə pərdəsini yaradan naften turşularının və qatranlı birləşmələrin neftdə həll olmaları yaxşılaşır. Beləliklə də suyun çökməsinə əlverişli şərait yaranır.

Neft sənayesində suyun neftdən ayrılması (dehidratordlarda) üçün də işən elektrik cərəyanından geniş istifadə olunur. Sistemdən buraxılan yüksək gərginlikli dəyişən elektrik cərəyanı su molekullarını əks işarəli elektrik yükü ilə yükləyir. Elektrik cərəyanının istiqaməti dəyişdikcə, su molekullarının da istiqaməti dəyişməyə başlayır. Bu zaman su damcılarının kürəvi şəkli dəyişərək uzanmış şəkllə düşür. Nəticədə su damcıları rəqsi hərəkətə başlayaraq bir-birilə görüşür və emulsiyanın dağılması üçün şərait yaranır.

Dəyişən elektrik cərəyanının gücü nə qədər çox olursa, emulsiyanın parçalanma sürəti də bir o qədər yüksək olur.

1.5.2. Neftin tərkibində duzlar. Duzlar neftin tərkibinə əsas etibarı ilə mədən sularında həll olmuş şəkildə daxil olur. Neftlərin susuzlaşdırılma prosesində duzların əsas hissəsi su ilə birlikdə ayrılır. Mədən sularının tərkibində olan duzların miqdarı çox geniş intervalda dəyişir. Mədən sularının tərkibində Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ - kationlarının və Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} - anionlarının miqdarı daha çox, başqa ionların miqdarı isə az olur.

Neftin tərkibində duzların miqdarı dövlət standartından artıq olarsa, korroziya prosesi və həmin duzların çöküntü əmələ gətirmələri nəticəsində texnoloji avadanlıq və cihazlar qısa bir müddətdə sıradan çıxıb bilər. Ona görə də emala verilən neftlərin tərkibində olan duzların miqdarına ciddi nəzarət olunur.

Neft və neft məhsullarında olan duzların miqdarını təyin etmək üçün mövcud kimyəvi və fiziki üsullardan istifadə olunur.

Kimyəvi üsul - neft və neft məhsullarında olan xloridlərin neftin tərkibindən su ilə çıxarılaraq indikator və ya potensiometrik üsulla titrlənməsinə əsaslanır. Hər iki halda titrləmə gümüş-nitratla dövlət standartına uyğun

olaraq aparılır.

Son zamanlar konduktometrik və atom-adsorbsion üsullardan daha geniş istifadə olunur. Konduktometrik üsul elektrik keçiriciliyinin həm sabit və həm də dəyişən cərəyanla ölçülməsinə əsaslanır. Atom-adsorbsion üsuldan laboratoriya tədqiqatlarında neftin tərkibində olan duzların miqdarının təyinində daha çox istifadə olunur.

1.5.3. Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar.

Neftin tərkibində mexaniki qarışıqlar qaldıqda onun molekul kütləsini, sıxlığını, kokslaşmasını, kükürdün, azotun, mikroelementlərin və qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarını təyin edərkən düzgün nəticələr alınmır. Ona görə də neft analiz edilməmişdən əvvəl onun tərkibində olan mexaniki qarışıqlar (qum, asılıqan şəkildə olan duzlar, gil mineralları, metal-oksidləri) çökdürmə və ya süzmə yolu ilə ayrılmalıdır.

Mexaniki qarışıqlar neft məhsullarının tərkibinə əsasən neftin emalı zamanı daxil olur. Emal zamanı boru və aparatlarda gedən korroziyanın məhsulları, katalizator tozu, işlədilən gillərin hissəcikləri və mineral duzlar mexaniki qarışıq kimi neft məhsullarının tərkibinə daxil olur. Mexaniki qarışıqlar, neft və neft məhsullarının tərkibinə, onların saxlanma və borularla nəql edilməsi zamanı da daxil ola bilər.

Neft ilkin emala verilməmişdən əvvəl onun tərkibində olan mexaniki qarışıqlar kənar edilməlidir. Əks halda mexaniki qarışıqlar sobanın və istidəyişdirici aparatların borularının daxili səthində çökərək, istilikkeçirmə əmsalını kəskin aşağı salar və buna görə də yanacaq sərfi artar. Eyni zamanda rektifikasiya kalonunun nimçələri çirklənər, məhsulun çıxımı azalar, nasos və boru kəmərlərində təzyiq artar və s. nəticədə xoşagəlməz hadisələr baş verə bilər.

Mexaniki qarışıqların neft məhsullarında olması daha təhlükəlidir. Belə ki, yanacaqlarda olan mexaniki qarışıqlar, yanacaq yollarının və süzgəclərin məsamələrinin tutulmasına səbəb ola bilər. Sürtkü yağlarında olan mexaniki qarışıqlar isə sürtünən səthlərin cızılmasına, sürtünən səthlərə gedən yağ yollarının tutulmasına səbəb ola bilər.

FƏSİL 2

NEFTİN ÜMUMİ XASSƏLƏRİ VƏ TƏSNİFATI

2.1. Neftin fraksiya və kimyəvi tərkibi

Neft çoxlu sayda üzvi maddələrdən təşkil olunmuş mürəkkəb qarışıqdan ibarətdir. Neftin tərkibinə daxil olan birləşmələri aşağıdakı qruplara bölmək olar: parafin-naften-aromatik karbohidrogenlər, kükürlü-oksigenli-azotlu birləşmələr, qatran-asfalt birləşmələr və mineral maddələr. Göstərilən hər bir qrupun özü də çox sayda müxtəlif quruluşlu birləşmələrdən ibarətdir. Şübhəsiz ki, elə buna görə də nefti fərdi tərkib hissələrinə ayırmaq mümkün deyil. Hazırda yalnız benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi tam, kerosin fraksiyasının tərkibi isə qismən vəsfi və miqdarı təyin edilmişdir. Neft və neft məhsullarının kimyəvi tərkibi onun nə texniki göstəriciləri, nə də istismarı üçün tələb olunmur.

Neftin keyfiyyətini müəyyən etmək üçün fraksiya tərkibi daha vacib göstəricilərdən biri hesab olunur. Fraksiya tərkibi laboratoriyada adi distillə üsulu ilə təyin edilir. Distillə zamanı temperaturun tədricən artması ilə qaynama temperaturlarına görə bir-birindən fərqlənən fraksiyalar toplanır. Hər bir fraksiyanın qaynama başlanğıcı (q.b.) və qaynama sonu (q.s.) qeyd olunur.

Sənaye miqyasında laboratoriyada aparılan distillədən deyil, rektifikasiyadan istifadə olunur. Atmosfer təzyiqində 350°C temperatura qədər qovulan fraksiyalar ayrılır və bunlara açıq rəngli neft fraksiyaları deyilir. Hər bir fraksiya istifadə olunma istiqamətləri ilə adlandırılır. Atmosfer təzyiqində aşağıda göstərilən fraksiyalar ayrılır: q.b. – 140°C – benzin fraksiyası; 140-180°C – liqroin fraksiyası; 140-220°C (180-240°C) – kerosin fraksiyası; 220-350°C (240-350°C) – dizel fraksiyası (yüngül və ya atmosfer qayozlu, solyar distillatı).

Göstərilən fraksiyalar ayrıldıqdan sonra qalan hissə mazut adlanır. Mazutun distilləsi atmosfer təzyiqində

aparılır. Çünki bu halda mazutun tərkibinə daxil olan üzvi birləşmələr termiki parçalanmaya məruz qalır. Ona görə də mazutun distilləsi qalıq təzyiqdə, yəni vakuumda aparılır. Mazut və ondan alınan fraksiyalar tünd rəngli fraksiyalar adlanır.

Mazutun distilləsi zamanı aşağıdakı yağ fraksiyaları alınır: 300-400°C (350-420°C) – yüngül yağ fraksiyası (transformator distillatları); 400-450°C (420-490°C) – orta yağ fraksiyası (maşın yağları); 450-490°C – ağır yağ fraksiyası (silindr distillatları).

Yağ fraksiyaları ayrıldıqdan sonra qalan hissə qudrun adlanır. Göstərilən temperaturalar qalıq təzyiqdəki temperaturaların nomogram üzrə çevrilməsindən alınmışdır.

Şübhəsiz ki, müxtəlif neft yataqlarından çıxarılan neftlərin fraksiya tərkibi, eləcə də onlardan alınan açıq və tünd rəngli fraksiyalar müxtəlif olur.

Neftin xassələri onun emal istiqamətini müəyyən edir və alınan neft məhsullarının keyfiyyətinə təsir edir. Deməli, neftin bəzi xassələrini öyrənməklə, onun emal istiqamətini müəyyən etmək olar. Ona görə də neftin səmərəli təsnifatı mühüm məsələlərdən biri hesab olunur. Kimyəvi və fraksiya tərkiblərinə, eləcə də fiziki-kimyəvi xassələrinə görə neftlərin təsnifatı aşağıdakı kimi aparılır.

2.2. Neftin kimyəvi təsnifatı

Əvvəllər neftlər sıxlığına görə təsnif edilirdi. Sıxlığa görə təsnifatda neftlər üç qrupa bölünür: yüngül ($\rho_{15}^{15} < 0,828$); ağırlaşmış ($\rho_{15}^{15} = 0,828-0,884$); ağır ($\rho_{15}^{15} > 0,884$). Təsnifatda görə neft yüngül neft qrupuna daxildirsə, bu o deməkdir ki, onun tərkibində olan benzin fraksiyasının miqdarı çox, qatran və kükürlü birləşmələrin miqdarı isə azdır. Bu qrup neftlərdən yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almaq olar.

Əgər neft ağır neftlər qrupuna daxildirsə, deməli onun tərkibində qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarı çoxdur. Belə neftlərdən yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları almaq üçün əvvəlcə onlar bir neçə üsulla təmizlənməlidir. Belə neftlər isə daha çox bitum istehsalı üçün yararlıdır. Sıxlığa görə yuxarıda verilən izahatlar bəzi hallarda özünü doğrultmur. Ona görə də sıxlığa görə neftlərin təsnifatı hazırda təxmini təsnifat hesab olunur.

ABŞ Dağ-Mədən şöbəsinin əməkdaşları neftin karbohidrogen tərkibi ilə sıxlığı arasındakı əlaqəyə əsaslanaraq neftləri aşağıdakı kimi təsnif etmişlər. Bu məqsədlə neftin distilləsindən iki – yüngül (250-275°C) və ağır (275-300°C; 5,3 Pa qalıq təzyiqdə) fraksiya ayıraraq onların sıxlıqları təyin edilir. Təyin olunmuş sıxlıqlara əsasən, tədqiq olunan neftin cədvəl 2.1-də verilmiş qruplardan hansına aid olması müəyyən edilir.

Cədvəl 2.1

ABŞ Dağ-Mədən şöbəsinin neftlərin təsnifatı üçün təklif etdiyi normalar

Fraksiya	Sıxlıq		
	Parafin əsaslı	Aralıq əsaslı (parafin-naften)	Naften əsaslı
250-275°C (adi atm təzyiqi)	0,8251	0,8251-0,8597	> 0,8597
275-300°C (5,3 kPa-da)	0,8762	0,8762-0,9334	> 0,9334

Sonra isə alınmış nəticələrə əsasən, tədqiq olunan neftin yeddi sinifdən (cədvəl 2.2) hansına uyğun olması müəyyən edilir. Verilmiş bu təsnifat da müasir tələbləri ödəmir.

Cədvəl 2.2

ABŞ Dağ-Mədən Şöbəsinin təklif etdiyi neftlərin kimyəvi təsnifatı

Sinfin nömrəsi	Sinfin adı	Neftin yüngül hissəsinin əsası	Neftin ağır hissəsinin əsası
1	Parafin	Parafin	Parafin
2	Parafin-aralıq	« »	Aralıq
3	Aralıq-parafin	Aralıq	Parafin
4	Aralıq	« »	Aralıq
5	Aralıq-naften	« »	Naften
6	Naften-aralıq	Naften	Aralıq
7	Naften	« »	Naften

Neftin kimyəvi tərkibini əks etdirən təsnifatlardan biri də Qrozmı Elmi-Tədqiqat İnstitutunun təsnifatıdır. Bu təsnifata görə tərkibində olan bir və ya bir neçə sinif karbohidrogenlərin miqdarca üstünlüyü əsas götürülərək, neft altı əsas növə bölünür: 1) parafin əsaslı; 2) parafin-naften əsaslı; 3) naften əsaslı; 4) parafin-naften-aromatik əsaslı.

lı; 5) naften-aromatik əsaslı; 6) aromatik əsaslı neftlər.

Parafin əsaslı neftlərin tərkibində parafinlərin miqdarı daha çox olur. Eyni zamanda neftin bütün fraksiyalarının tərkibində müəyyən miqdar parafin karbohidrogenləri olur. Benzin fraksiyasının tərkibində parafin karbohidrogenlərin miqdarı 50%-dən çox, yağ fraksiyasında isə 20% və daha çox olur. Belə neftlərə misal olaraq, Manqışlaq neftlərini göstərmək olar.

Parafin-naften əsaslı neftlərin tərkibində parafin karbohidrogenlərlə yanaşı, nəzərə çarpacaq dərəcədə naften karbohidrogenləri də olur. Aromatik karbohidrogenlərinin miqdarı isə çox az olur. Belə neftlərə Şimali Sibir, Volqa-Ural neftlərini misal göstərmək olar.

İstər parafin və istərsə də parafin-naften əsaslı neftlərin tərkibində qatran-asfalt maddələrinin miqdarı az olur.

Grozni ETİ-nin təsnifatı ABŞ Dağ-Mədən şöbəsinin təsnifatına nisbətən neftlərin kimyəvi tərkibini daha dəqiq əks etdirir.

Bir çox tədqiqatçılar da neftin təsnifatı ilə əlaqədar öz təkliflərini vermişlər.

60-cı illərin əvvəllərində neft karbohidrogenlərinin tərkibi və quruluşu haqqında təsəvvürləri dəyişdirən və neftlərin təsnifatının prinsip və üsullarını dəqiqləşdirməyə imkan verən yeni analitik üsullar işləndi. Neftin tərkibində çoxlu sayda (500-dən çox) relikt karbohidrogenlər (xemofossil) aşkar edildi. Əldə edilmiş nəticələrə əsaslanaraq neftin bütün karbohidrogenlərinin iki əsas qrupa bölünməsi təklif olundu: çevrilmələrdən əmələ gəlmiş karbohidrogenlər və relikt karbohidrogenlər. Relikt karbohidrogenlərə normal və izoprenoid parafinlər, tsiklik izoprenoidlər – stəranlar, triterpanlar və s. aiddir.

Neftin relikt karbohidrogenlərinin özünü də izoprenoid və qeyri-izoprenoid quruluşlu karbohidrogenlər növünə ayırmışlar.

Al.A.Petrov keçmiş SSRİ-nin demək olar ki, nəhəng neft-qaz saxlayan bütün hövzələrinin neftlərini (400-ə yaxın) xromatoqrafik və kütlə spektrometrik üsulla tədqiq edərək, onları A və B kateqoriyalarına ayırmışdır (cədvəl 2.3.). 200-430°C fraksiyasının xromatoqramında n-parafinlərin analitik miqdarda olmasını xarakterizə edən pik olursa, o belə neftləri A kateqoriyasına, həmin fraksiya-

nın xromatoqramında n-parafinləri xarakterizə edən pik olmurca, belə neftləri isə B kateqoriyasına aid etmişdir. Bu təsnifata görə neftdə olan normal və izoprenoid karbohidrogenlərin nisbi miqdarından asılı olaraq, A kateqoriyasına daxil olan neftlər A¹, A², izoprenoid karbohidrogenlərin iştirak edib-etməməsindən asılı olaraq B kateqoriyalı neftlər isə B¹, B² növə ayrılmışdır.

Cədvəl 2.3
Müxtəlif növ neftlərin qrup tərkibi (200-430°C fraksiya), %
mötərizədəki rəqəmlər rast gəlinən karbohidrogenin üstünlüyünü göstərir

Növ	Parafinlər			Tsikloparafinlər	Aromatiklər
	cəm	normal	şaxəli		
A ¹	15-60 (25-50)	5-25 (8-12)	0,05-6,0 (0,5-3)	15-45 (20-40)	10-70 (20-40)
A ²	10-30 (15-25)	0,5-5 (1-3)	1,0-6,0 (1,5-3)	20-60 (35-55)	15-70 (20-40)
B ¹	4-10 (6-10)	-	-	20-70 (50-65)	25-80 (25-50)
B ²	5-30 (10-25)	0,5	0,5-6,0 (0,2-3,0)	20-70 (35-55)	20-80 (20-45)

A¹ növ neftlərə parafin və naften-parafin əsaslı neftlər uyğun gəlir. Həmin neftlərin 200-430°C fraksiyasında parafinlərin miqdarı (həcmə) 15-60%-dir. Bu növ neftlər üçün ən xarakterik cəhət, n-parafinlərin miqdarının yüksək olmasıdır (tədqiq olunan fraksiyada 5-25%). A¹ növ neftlərdə parafinlərə nisbətən tsikloparafinlərin miqdarı bir qədər az olur. Tsikloparafinlər, əsas mono- və bitsiklik birləşmələrdən ibarətdir. Bu növ neftlər təbiətdə daha çox yayılmışdır və bütün MDB ölkələrinin neft qaz saxlayan hövzələrində (əsasən 1500m dərinliklərdə) rast gəlinir.

A² növ neftlər, qrup tərkiblərinə görə naften-parafin və parafin-naften əsaslı neftlərə uyğun gəlir. A¹ növ neftlərlə müqayisədə A² növ neftlərdə parafinlərin miqdarı bir qədər az olur. Parafinlərin miqdarı 0,5-5%, izoprenoidlərin miqdarı isə 1-6% arasında olur. A² növ neftlərin çox hissəsində fərqləndirici əlamət, n-parafinlərə nisbətən izoparafinlərin üstünlük təşkil etməsidir. Burada tsikloparafinlərin ümumi miqdarı 60%-ə çatır. Onların içərisində mono- və bitsikliklər üstünlük təşkil edir. A² növ neftlərə Neft Daşları, Suraxanı, Duvanni-dəniz, Qərbi Sibir, Xə-

zəryanı neftlər aiddir.

B² növ neftlər parafin-naften və xüsusilə naften əsaslı neftlərə uyğundur. Doymuş karbohidrogenlərdən tsikloparafinlər (60-75%), bunların içərisində isə mono-, bi- və tritsiklik karbohidrogenlər üstünlük təşkil edir. Parafin karbohidrogenlərin (5-30%) əsas hissəsi şaxələnmiş quruluşlu olurlar. B² növ neftlərin fərqləndirici əlaməti, xromatoqramında monometil əvəzli alkanlara aid pikin olmamasıdır. B² növ neftlərə A² növ neftlərə nisbətən daha çox rast gəlinir və bunlar 1000-1500 m dərinliklərdəki kənazoy çöküntülərində yayılır. B² növ neftlərə Şimali Qafqaz, Gürcüstan və başqa mənşəli neftlər aiddir.

B¹ növ neftlər, qrup tərkibinə görə naften və ya naften-aromatik əsaslı neftlərə aiddir. Onların tərkibində yüngül fraksiyanın miqdarı az olur. Bu növ neftlər üçün xarakterik xüsusiyyət onların tərkibində normal və izoprenoid parafinlərin olmaması, şaxələnmiş parafinlərin isə az miqdarda (4-10%) olmasıdır. Tsikloparafinlər içərisində bitsiklanlar mono-tsiklanlara nisbətən üstünlük təşkil edir. B¹ növ neftlər daha çox 500-1000m dərinliklərdə olan kənazoy çöküntülərində yayılır. Bu növ neftlərə Sibir, Palçıq Təpəsi, Suraxanı, Balaxanı və başqa mənşəli neftlər aiddir.

2.3. Texnoloji təsnifat

1967-ci ildən indiki MDB ölkələrində istehsalatda neftlərin texnoloji təsnifatından istifadə olunur. Texnoloji təsnifata görə karbürator, dizel və reaktiv yanacaqlarının tərkibində olan kükürdün miqdarına görə neftlər üç sinfə, 350°C-ə qədər distillə olunan fraksiyanın miqdarına görə üç tipə, baza yağının potensial miqdarına görə dörd qrupa, baza yağlarının özlülük indeksinə görə dörd yarımqrupa, neftdə olan sülb parafinlərin miqdarına görə isə üç növə bölünür.

Az kükürdü neftlərin tərkibində kükürdün miqdarı 0,5%-dən çox olmur. Kükürdün miqdarı benzin və reaktiv yanacaq fraksiyalarında 0,1%, dizel yanacaqlarında isə 0,2%-dən az olur.

Neftin tərkibində kükürdün miqdarı 0,5-dən 2%-ə qədər olduqda, belə neftlər kükürdü neftlər sinfinə daxil olur. Bu zaman benzin fraksiyasında kükürdün miqdarı 0,1%-dən, reaktiv yanacaqlarında 0,25%-dən, dizel ya-

nacaqlarında isə 1,0%-dən az olmalıdır.

Neftin tərkibində kükürdün miqdarı 2%-dən çox olduqda isə belə neftlər çox kükürdü neftlər sinfinə daxil edilir. Belə neftlərdən alınan benzində 0,1%-dən, reaktiv yanacaqlarında 0,25%-dən, dizel yanacaqlarında isə 1,0%-dən çox kükürd olur.

Neftlərin texnoloji təsnifatı cədvəl 2.4-də verilmişdir. Cədvəldə texnoloji təsnifata görə bütün normalar göstərilir.

Cədvəl 2.4

Neftlərin texnoloji təsnifatı									
Sınıf	Kükürdün miqdarı, %				Tip	350°C-ə qədər qaynayan fraksiyanın miqdarı, %	Qrup	Baza yağının potensial miqdarı, %	
	Neftdə	benzində (q.b. -180°C)	reaktiv yanacaqında (120-240°C)	dizel yanacaqında (240-350°C)				neftə görə	mazuta görə
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	≤0,50	≤0,10	≤0,10	≤0,20	1	≥55,0	1	>25,0	>45,0
2	0,51-2,00	≤0,10	≤0,25	≤1,00	2	45,0-54,9	2	15,0-24,9	<45,0
3	>2,00	>0,10	>0,25	>1,00	3	<45,0	3	15,0-24,9	30-44,9
							4	<15,0	<30,0

Cədvəl 2.4-ün davamı

Yarımqrup	Baza yağının özlülük indeksinə görə	Növ	Neftdə olan parafin karbohidrogenlərinin miqdarı, %	Deparafinləşmə	
				Tələb olunmur	Tələb olunur
11	12	13	14	15	16
1	95	1	1,50	Reaktiv və dizel yanacağı almaq üçün	-
2	90-95	1	1,50	Dizel və reaktiv yanacaqları almaq üçün	Qış dizel yanacaqları və baza yanacaqları almaq üçün
3	85-89,9	2	1,51-6,00	Dizel və reaktiv yanacaqları almaq üçün	Reaktiv və dizel yanacaqları, baza yağları almaq üçün
4	85	3	6,00	-	Reaktiv və dizel yanacaqları, baza yağları almaq üçün

FƏSİL 3

NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARININ XASSƏLƏRİ

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neft kiçik və yüksək molekullu karbohidrogenlər və heteroatomlu birləşmələr qarışığından ibarət mürəkkəb bir sistemdir. Belə bir sistemin öz tərkib hissələrinə ayrılması, identifikasiyası və onların xassələrinin öyrənilməsi mümkün deyil. Neft və neft məhsullarını səciyyələndirmək və eləcə də texnoloji hesablamalar üçün texniki analiz nəticələri kifayət edir.

Neft və neft məhsullarının fiziki-kimyəvi və xüsusi xassələrini öyrənməklə, onların əmtəə xassələri müəyyən edilir.

3.1. Sıxlıq

Xam neftin sıxlığını təyin etməklə, onun kimyəvi tərkibi haqqında təxmini də olsa fikir söyləmək olur. Sıxlıq neft və neft məhsulları üçün ən vacib göstəricilərdən biri hesab olunur. Neft məhsulları üçün bir çox təyinat və hesablamalarda sıxlıqdan istifadə olunur. Eləcə də o, yanacaq və yağların istismar keyfiyyətini xarakterizə edən çox əhəmiyyətli göstəricidir.

Vahid həcmdə olan maddə kütləsinə sıxlıq deyilir. Onun ölçü vahidi BS sistemində kg/m^3 -dir.

Tədqiqat işlərində nisbi sıxlıqdan istifadə olunur. Nisbi sıxlıq – müəyyən həcm maddənin 20°C temperaturda kütləsinin, həmin həcm saf suyun 4°C temperaturdakı kütləsinə olan nisbətidir. $0-50^\circ\text{C}$ intervalında istənilən temperaturda neft və neft məhsullarının sıxlığını təyin edib, onun sıxlığını aşağıda göstərilən keçid düsturunun köməyiylə ρ_4^{20} -yə keçirmək olar:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t-20)$$

burada, ρ_4^{20} - 20°C -də nisbi sıxlıq; ρ_4^t – analizin aparıldığı

temperaturda nisbi sıxlıq; γ - 1°C -ə düşən orta həcmi genişlənmə əmsəlidir.

Əgər neft və neft məhsulunun tərkibində sülb parafin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çoxdursa, onda göstərilən keçid düsturu özünü doğrultmur.

Həcmi genişlənmə əmsəlinin qiyməti ədəbiyyatda vərilmiş cədvəldən götürülür, yaxud da aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$\gamma = 0,001828 - 0,00132\rho_4^{20}$$

ABŞ və İngiltərədə neft (neft məhsulları) və suyun sıxlığı eyni temperaturda, $15,56^\circ\text{C}$ -də təyin olunur. Sonra 20°C temperaturdakı sıxlıq aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$\rho_4^{20} = \rho_{15,56}^{15,56} - 5\gamma$$

Neft və neft məhsullarının sıxlığının hesablanmasında Baş ETNSİ-nin təklif etdiyi düsturdan istifadə etmək olar:

$$\rho_4^{20} = 2,841n_p^{20} - 3,468$$

Bu düsturla hesablanmış sıxlıq başqa məlum düsturların köməyiylə tapılmış sıxlıqlardan daha dəqiqdir. Təcrübi nəticə ilə hesablanmış qiymət arasında fərq $0,5\%$ -dən az olur. Şübhəsiz ki, təcrübi yolla tapılmış sıxlıq hesablanmış sıxlıqdan daha dəqiqdir. Buna görə də hesablama üsulundan neft və neft məhsullarının sıxlığını təxmini təyin etmək lazım gəldikdə istifadə olunur.

Çıxarılan neftlərin nisbi sıxlıqları əsasən $0,82-0,90$ arasında dəyişir. Amma elə neftlər də vardır ki, onların nisbi sıxlığı vahidə yaxındır. Belə neftlərin tərkibində qatran-asfalt maddələrin miqdarı çox olur. Bununla yanaşı elə neftlər də vardır ki, onların nisbi sıxlığı $0,82$ -dən kiçikdir. Məs., Markov neftlərinin nisbi sıxlığı $0,720$ -dir. Şübhəsiz ki, belə neftlərin tərkibində qatran-asfalt maddələrin miqdarı cüzi, parafin sıra karbohidrogenlərin miqda-

rı isə daha çoxdur. Əksər hallarda neftin geoloji yaşı və uyğun olaraq çıxarılma dərinliyi artdıqca, onun sıxlığı azalır. Yuxarı laylardan çıxarılan neftlərin sıxlığının aşağı olması hallarına da təsadüf edilir. Bu, yüngül neftlərin yuxarı laylara miqrasiyası ilə əlaqələndirilir. Sıxlıq, eyni zamanda neftin fraksiya tərkibindən və onda həll olan qazın miqdarından da asılıdır.

Neft və neft məhsullarının sıxlığı areometr, Vestfal-Mor tərəzisi və piknometr vasitəsilə təyin olunur. Areometr vasitəsilə sıxlığın təyini üçün az vaxt sərf olunur, lakin bu üsul dəqiq deyil. Bunlardan piknometrik üsul daha dəqiq olmaqla yanaşı, təyinat üçün az məhsul tələb olunur.

3.2. Özlülük

Özlülük – sıxlıq kimi, neft sənayesində və kinematologiyada istifadə olunan çox vacib bir kəmiyyətdir. Neftin nəql edilməsində, neft emalında, neft ehtiyatlarının hesablanmasında və sairə özlülükdən geniş istifadə olunur.

Xarici qüvvənin təsiri ilə mayenin iki təbəqəsinin bir-birinə qarşı hərəkətinə göstərilən müqavimətə daxili sürünmə və ya özlülük deyilir. Sonuncunun dinamik, kinematik və şərti özlülük növləri məlumdur.

Dinamik özlülük - səthi 1sm^2 , bir-birindən 1sm məsafədə olan, 1 dina xarici qüvvə təsiri altında, $1\text{sm}/\text{san}$ sürətlə hərəkət edən maye təbəqələri arasında yaranan müqavimətdir. Dinamik özlülük, mayenin kapilyar borudan axma müddətini təyin etməklə, Puazeyl düsturuna əsasən tapılır:

$$\eta = \pi Pr^4 \tau / 8VL$$

burada, P – kapilyardan maye axarkən yaranan təzyiq, V – kapilyardan keçən mayenin həcmi, τ – mayenin axma müddəti, L – kapilyarın uzunluğu, r – kapilyarın radiusudur.

Dinamik özlülüğün ölçü vahidi kimi, paskal-saniyə ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), təcrübədə isə adətən $\text{mPa}\cdot\text{s}$ -dən istifadə olunur.

Dinamik özlülükdən, kinematik və şərti özlülüyə

nisbətən az istifadə edilir, çünki dinamik özlülüğün təyində maye üzərində daima sabit təzyiq yaradan mənbə tələb olunur. Bu isə təyinat zamanı əlavə texniki çətinliklər yaradır. Buna görə də təcrübədə adətən kinematik və şərti özlülüklərdən istifadə olunur.

Kinematik özlülük (ν) – mayenin dinamik özlülüğünün həmin temperaturdakı sıxlığına olan nisbətinə deyilir:

$$\nu = \eta / \rho$$

Kinematik özlülüğün ölçü vahidi kimi m^2/s , təcrübədə isə əsasən mm^2/s -dən istifadə olunur.

Kinematik özlülük sadəliyinə görə dinamik özlülükdən xeyli fərqlənir. Belə ki, kinematik özlülüğün təyində adi şüşə kapilyar viskozimetrdən istifadə olunur. Kapilyar viskozimetrdə mayenin axma müddətini ölçməklə neftin (neft məhsullarının) kinematik özlülüğünü təyin edilir:

$$\nu_t = \kappa \tau$$

burada, ν_t - neft və ya neft məhsulunun kinematik özlülüğü, κ - viskozimetrin kapilyar sabiti, τ - neft məhsulunun axma müddətidir.

Kapilyar sabiti kinematik özlülüğünü məlum olan yağlara və ya etalon mayeyə (su) əsasən təyin edilir.

Dar neft fraksiyasının kinematik özlülüğünü, həmin fraksiyanın orta qaynama temperaturuna əsasən aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$\lg \lg(\nu + 0,8) = 2,96 (3,696 - \lg T)(1 + t_{\text{qay}}/100) - 4,763$$

burada, ν - verilmiş temperaturda kinematik özlülük, mm^2/s ; t_{qay} - fraksiyanın orta qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$; T - temperatur, K .

Sıxlığı $0,7-0,96$ intervalında olan kükürlü və yüksək kükürlü neftlərin kerosin, dizel, qazoyl fraksiyalarının kinematik özlülükləri aşağıdakı düsturlarla hesablanabilir:

$$\ln \ln(v_{20} + 0,5) = 14,83\rho_4^{20} - 12,035$$

$$\ln \ln(v_{50} + 0,35) = 17,25\rho_4^{20} - 14,535$$

Şerti özlülük – verilmiş temperaturda neft məhsulunun axma müddətinin, saf suyun 20°C-də axma müddətinə olan nisbətində deyilir:

$$E_t = \tau_t / \tau_{20}^{H_2O}$$

burada, E_t – verilmiş temperaturda şerti özlülük, τ_t – t temperaturunda neft məhsulunun axma müddəti, $\tau_{20}^{H_2O}$ saf suyun 20°C-də axma müddətidir.

Şerti özlülüğün ölçü vahidi kimi şerti dərəcədən (ŞÖ⁰) istifadə olunur. Əsasən neft yanacaqlarının (mazut) şerti özlülüğünü təyin edilir.

Sıxlığı 0,94-0,99 intervalında olan düz distillə qalıqlarının 80°C və 100°C-də şerti özlülükləri aşağıdakı düsturlarla hesablanır:

$$\ln \text{ŞÖ}_{80} = 37,82\rho_4^{20} - 34,06$$

$$\ln \text{ŞÖ}_{100} = 33,68\rho_4^{20} - 30,81$$

Neft və neft məhsullarının özlülüğünü temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişir. Belə ki, temperaturun artması ilə neft və neft məhsullarının özlülüğünü kəskin azalır və əksinə, temperaturun azalması ilə özlülük artır. Ona görə də həmişə özlülüğünü təyin olunduğu temperatur qeyd olunur. Sürtkü yağlarının və qazan yanacaqlarının 100°C temperaturda özlülüğünü çox aşağı olur, ancaq temperaturun azalması ilə onların özlülüğünü kəskin artır. Ona görə də aşağı temperaturlarda sürtkü yağlarının istismar keyfiyyəti pisləşir, qazan yanacaqlarının isə forsunkalardan verilməsi çətinləşir.

Aşağı temperaturlarda yüksək özlülüklu neft, mazut, qudrun və təbii bitumlarda ola bilsin ki, anomal özlülük yaransın. Buna, quruluş özlülüğünü də deyilir. Quruluş özlülüğünün yaranmasına səbəb neft və neft məhsullarının tərkibində qatran-asfalt birləşmələrin və sülb parafinlərin olmasıdır. Həmin sinif birləşmələr müəyyən temperaturda

dispers hala keçir, bu isə özlülüğünün anomal olmasına səbəb olur.

Müəyyən neft məhsuluna məxsus özlülüğünün temperaturdan asılılığı əyri xətt xarakteri daşıyır. Az sayda təyinat aparmaqla, özlülük haqqında müxtəlif temperaturlarda məlumat əldə etmək imkanı təcrübədə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu asılılığı göstərən müxtəlif empirik düsturlar içərisində Valter düsturu daha geniş yayılmışdır:

$$\lg \lg(v_t + a) = A - B \lg T$$

burada, $a=0,6$; A və B – sabitlərdir.

Loqarifmik koordinatlarda bu asılılıq qrafiki olaraq düz xəttlə ifadə olunur. Düstur əsasında qurulmuş qrafikin absis oxunda $\lg T$, ordinat oxunda isə $\lg \lg(v_t + 0,6)$ qiymətləri yerləşdirilir. Beləliklə, neft məhsulunun iki temperaturda özlülüğünü təyin etməklə, həmin temperaturlar arasında istənilən nöqtədə neft məhsulunun özlülüğünü təyin etmək olar.

Yağların özlülük-temperatur xassələrini göstərmək üçün özlülük indeksi (Öİ), həmçinin özlülüğünün temperatur əmsalı (ÖTƏ) kimi göstəricilərdən də istifadə olunur.

Dünya təcrübəsində yağların özlülük-temperatur xassəsini müəyyən etmək üçün Din və Devisin özlülük indeksindən geniş istifadə olunur:

$$\text{Öİ} = [(L-X)/(L-H)]100$$

burada, X – analiz edilən yağın 37,8°C-də (100°F; F – Farenqeyt şkalasını göstərir) kinematik özlülüğünü, L və H isə həmin temperaturda iki müxtəlif yağın (L- Öİ=0 olan etalon yağın və H - Öİ=100 olan yağın) kinematik özlülük-leridir.

L və H-in qiymətləri X-in 98,9°C-dəki (210°F) özlülüğünə əsasən xüsusi cədvəllərdən götürülür. MDB ölkələrində özlülük indeksi əvəzinə, 50°C temperaturda neft məhsulunun kinematik özlülüğünün 100°C temperaturda ki kinematik özlülüğünə olan nisbəti götürülür.

Özlülüğünün temperatur əmsalı (ÖTƏ), özlülüğünün 0-dan 100°C-ə və ya 20-dən 100°C-ə qədər intervalında asılılığını

göstərir.

Özlülüyün temperatur əmsalının hesablanması üçün neft məhsulunun 0°C, 50°C və 100°C-dəki kinematik özlülüklərindən istifadə edilir. Hesablama aşağıda göstərilən düsturlar ilə aparılır:

$$\text{ÖT}\Theta_{0-100} = \frac{V_0 - V_{100}}{V_{50}(100-0)} \cdot 100 = \frac{V_0 - V_{100}}{V_{50}}$$

$$\text{ÖT}\Theta_{20-100} = \frac{V_{20} - V_{100}}{V_{50}(100-20)} \cdot 100 = 1,25 \frac{V_{20} - V_{100}}{V_{50}}$$

Beləliklə, ÖTΘ - iki verilmiş temperatur intervalında özlülüklər fərqi üçün 50°C-dəki kinematik özlülüyün qiymətinə olan nisbətindən 100-ə hasilidir.

3.3. Molekul kütləsi

Neft və neft məhsulları üçün əhəmiyyətli göstəricilərdən biri də - molekul kütləsidir. Neft və neft məhsulları üçün orta molekul kütləsi təyin olunur. Molekul kütləsindən texnoloji və istilik hesablarında, molekul refraksiyanın, neft fraksiyalarının struktur - qrup tərkibinin təyində və sairə istifadə olunur.

Neftlərin molekul kütlələri çox geniş intervalda, əsasən 220-300 arasında dəyişir. Neft fraksiyasının qaynama temperaturu artdıqca, onların molekul kütləsi də artır. Molekul kütləsini təyin etmək üçün krioskopik, ebulioskopik, osmometrik (az hallarda) və kütlə-spektroskopiyası üsullarından istifadə olunur. Bunlarla yanaşı təxmini hesablama üsulları da mövcuddur.

Krioskopik üsulla orta molekul kütləsini təyin etmək üçün həlledici kimi benzol və ya naftalindən istifadə olunur. Üsul - təmiz həlledicinin və neftin (və ya neft məhsulunun) həmin həlledicidə hazırlanmış məhlulunun kristallaşma temperaturlarının müxtəlif olmasına əsaslanır. Son vaxtlara qədər kristallaşma temperaturunu təyin etmək üçün Bekman termometrindən istifadə olunurdu. Bekman

termometrinin nizamlanması çox vaxt tələb olunur və dəqiqliyi azdır. Buna görə də son vaxtlar dəqiqliyi daha yüksək (0,001°C) olan termistərdən istifadə olunur.

Krioskopik üsulla ağır neft məhsullarının molekul kütləsini təyin edərkən, həlledici kimi, benzol əvəzinə naftalindən istifadə olunur. Naftalinin kristallaşma temperaturunun benzola nisbətən daha yüksək olması, təyinat zamanı qatran-asfalt birləşmələrinin və eləcə də sülb parafinlərin assosiasiya etməsinə imkan vermir. Kütlə spektroskopiyası ilə molekul kütləsi daha dəqiq təyin olunur.

Neft və neft məhsullarının təxmini molekul kütlələrini hesablamaq üçün bir çox asılılıqlar təklif olunmuşdur. Bu məqsədlə daha çox Voinov düsturundan istifadə olunur:

$$M = a + bt_{or} + ct_{or}^2$$

burada, M - molekul kütləsi; a, b, c - sabitlər (hər sinif karbohidrogenlər üçün müxtəlif olur); t_{or} - neft məhsulunun orta molekul qaynama temperaturudur, °C.

Parafin fraksiyası üçün Voinov düsturu aşağıdakı kimidir:

$$M_{or} = 60 + 0,3t_{or} + 0,001t_{or}^2$$

Tsikloparafinlər üçün isə bu düstur belə ifadə olunur:

$$M_{or} = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,014K)t_{or} + (0,0003K - 0,00245)t_{or}^2$$

burada, K - xarakteristik faktor olub aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$K = 1,216 \sqrt{t_{or} + 273} / \rho_{15,56}^{15,56}$$

Xarakteristik faktorun qiyməti adətən 10,0-12,5 intervalında dəyişir.

Həmçinin, qaynama temperaturu və şüasındırma əmsalı arasındakı əlaqədən istifadə etməklə, aşağıdakı düsturun köməyi ilə molekul kütləsini hesablamaq olar:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 t_{\text{qay}} + \lg(2,1500 - n_p^{20})$$

burada, t_{qay} - fraksiyanın orta qaynama temperaturudur, °C.

Bu düsturla hesablanmış molekul kütləsi daha dəqiq olur.

Molekul kütləsi 70-300 intervalında olan kerosin və yüngül yağ fraksiyaları üçün $M - t_{\text{qay}} - \rho_d^{20}$, daha ağır dar fraksiyalar üçün isə $M - n_p^{20} - t_{\text{ar}}$ asılılığından istifadə olunur. Bu üsulla molekul kütləsini tapmaq üçün məlum nomogramdan istifadə edilir.

3.4. Alışma, alovlanma və öz-özünə alovlanma

Neft və neft məhsullarının alışma, alovlanma və öz-özünə alovlanma temperaturalarını təyin etməklə, onun yanğına qarşı təhlükəsizliyi təmin edilir.

Neft və ya neft məhsulları buxarlarının hava ilə qarışığına kənardan od mənbəyi yaxınlaşdırdıqda ani zəif partlayışla yandığı temperatura alışma temperaturu deyilir.

Neft və neft məhsulları qızdırılarkən onun buxarları hava ilə müxtəlif nisbətlərdə qarışıq əmələ gətirir. Lakin əmələ gələn qarışığın bütün nisbətləri alışma prosesinə məruz qalmır. Buna görə də alışmanı törədən qarışığın aşağı və yuxarı sərhədləri təyin edilir. Aşağı sərhədə qədər havada olan üzvi maddənin qatılığı minimum olur. Bu halda sistemə od yaxınlaşdırdıqda alışma baş vermir, çünki karbohidrogenlərin oksidləşməsi sistemin çox az nöqtələrində gedir. Lakin neft məhsulunun havada qatılığı elə bir həddə çatır ki, bu halda oksidləşmə mərkəzləri çoxalır və nəticədə ani olaraq partlayışla yanma baş verir. Həmin nisbət, alovun yayılmasının aşağı sərhəddi kimi qəbul olunur. Yuxarı sərhəddə qədər hava ilə neft karbohidrogenlərinin bütün nisbətlərində sistemə od yaxınlaşdırdıqda alovun yayılması baş verir və həmin temperatur qeyd olunur. Yuxarı sərhəddən sonra isə sistemə od yaxınlaşdırdıqda alovun yayılması, yəni alışma baş vermir. Çünki karbohidrogenlərin oksidləşməsi üçün oksigen kifayət etmir. Yüngül neft məhsullarının, məs., benzinin yuxarı partlayış sərhəddi təyin olunur. Ağır neft məhsullarının, məs., dizel yanacaqlarının, sürtkü yağlarının və sairin isə aşağı partlayış sərhəddi təyin olunur. Təyinat yüngül neft

məhsulları üçün soyudulmaqla, ağır neft məhsulları üçün isə qızdırılmaqla aparılır.

Neft və ya neft məhsullarının buxarlarına kənardan od mənbəyi yaxınlaşdırdıqda sönməyən alov əmələ gəlirsə həmin minimal temperatura - alovlanma temperaturu deyilir. Alovlanma temperaturu həmişə alışma temperaturundan xeyli yüksək olur.

Neft və neft məhsulu buxarlarının hava ilə qarışığına kənardan od mənbəyi yaxınlaşdırmadan öz-özünə alovlanma baş verirsə, həmin temperatura - öz-özünə alovlanma temperaturu deyilir. Dizel mühərriklərində yanacağın yanması bu prinsipə əsaslanır.

Ağır neft məhsullarının öz-özünə alovlanma temperaturu yüngül neft məhsullarınkına nisbətən aşağı olur. Məsələn, benzinin öz-özünə alovlanma temperaturu 500°C olduğu halda, yağların öz-özünə alovlanma temperaturu 300°C olur. Buna səbəb, yüksək molekululu karbohidrogenlərin kiçik molekululu karbohidrogenlərə nisbətən asan oksidləşməsidir.

Fərdi karbohidrogenlərin, eləcə də neft və neft məhsullarının alışma temperaturu bir çox amillərdən, o cümlədən, təzyiqlik, fraksiyanın orta molekul kütləsi və qaynama temperaturu, havanın rütubəti və sairədən asılıdır. Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu, orta molekul kütləsi və atmosfer təzyiqliki artdıqca alışma temperaturu da artır. Fərdi karbohidrogenlərin alışma temperaturlarının onların qaynama temperaturlarından asılılığı Ormad və Krevin düsturu ilə ifadə olunur:

$$T_{\text{alış}} = K T_{\text{qay}}$$

burada, $T_{\text{alış}}$ - alışma temperaturu, K - sabit olub 0,736-ya bərabərdir, T_{qay} - qaynama temperaturudur, K.

Neft və neft məhsullarının alışma temperaturunu təyin etmək üçün açıq və qapalı tipli cihazlardan istifadə olunur. Qapalı cihazlarda təyin olunan alışma temperaturu, açıq cihazlardakından xeyli aşağı olur.

3.5. Optik xassələr

Neft məhsullarının tərkibi haqqında qısa müddətdə fikir söyləmək və onların istehsalı zamanı keyfiyyətinə

nəzarət etmək üçün, çox zaman şüasındırma əmsalı, molekulyar refraksiya və refraksiya intersepti kimi optik xassələrdən istifadə olunur.

Şüasındırma əmsalı – istər fərdi birləşmələr və istərsə də çox saylı müxtəlif birləşmələrdən ibarət neft məhsullarının molekulyar kütləsinin hesablanması, eyni zamanda ağır neft məhsullarının struktur–qrup analizi və başqa məsələlər üçün çox vacib göstəricidir.

Kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının qrup tərkibinin adsorbsion üsulla təyininə şüasındırma əmsalına əsasən nəzarət edilir. Təyinatda şüasındırma əmsalı 1,4900-dan kiçik olan fraksiyalar parafin-naften karbohidrogenlərinə aid edilir.

Şüasındırma əmsalının dəyişməsinə əsasən sülb karbohidrogenlərin faza dəyişmələri barədə fikir söyləmək olur. Şüasındırma əmsalı - neft və neft məhsullarının işıq şüalarını sındırma qabiliyyətinə malik olması ilə xarakterizə olunur. Işıq şüasının düşmə bucağı sinusunun, sınma bucağı sinusuna olan nisbəti, hər bir neft məhsulu üçün sabit olub şüasındırma əmsalı adlanır:

$$\sin\alpha_1/\sin\alpha_2 = n = \text{const}$$

burada, α_1 - düşmə bucağı, α_2 - sınma bucağı, n - şüasındırma əmsalıdır.

Şüasındırma əmsalı təcrübənin aparıldığı temperaturdan və işıq şüasının dalğa uzunluğundan asılıdır. Müxtəlif dalğa uzunluqlu şüaların sınma əmsalı müxtəlifdir. Ona görə də həmişə təyinat aparılan şərait göstərilməlidir.

Adətən təyinat 20°C-də, natrium spektrinin sarı xəttinə ($D=589,3\text{nm}$) görə aparılır və uyğun olaraq n_D^{20} ilə göstərilir. Şüasındırma əmsalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$n_D^{20} = n_D^t - \alpha(20-t),$$

burada, n_D^{20} - təyinat aparılan temperaturda şüasındırma əmsalı; t - təyinatın aparıldığı temperatur, °C; α - 1°C-ə düşən düzəliş əmsalı olub, 0,0004-ə bərabərdir.

Temperaturun artması ilə neft məhsullarının şüasındırma əmsalının qiyməti azalır.

Işıq şüaları boşluqdan yox, şüasındırma əmsalı müxtəlif olan iki mühitdən keçirsə nisbət aşağıdakı kimi göstərilir:

$$\sin\alpha_1/\sin\alpha_2 = n_2/n_1$$

Əgər $n_1 > n_2$ olursa, bucaq 90°-yə çata bilər və nəticədə şüa səth boyu sürüşür və digər mühitə keçə bilmir. Bu zaman bucağın sinusunu birə bərabər olur.

Şüasındırma əmsalını təyin etmək üçün işlədilən cihaz refraktometr deyildir. İki növ - Abbe və Pulfrich refraktometrlərindən istifadə olunur.

Neft və neft məhsullarının şüasındırma əmsalına temperaturdan başqa molekulyar kütləsi, kimyəvi və fraksiya tərkibinin də təsiri vardır. Eyni tərkibli neftlərdən alınan fraksiyaların molekulyar kütləsinin artması ilə şüasındırma əmsalı da artır.

Ümumiyyətlə, parafin sırası karbohidrogenlərinin şüasındırma əmsalı aromatik sıra karbohidrogenlərin şüasındırma əmsalından kiçik olur. Naften sırası karbohidrogenlərinin şüasındırma əmsalı isə aralıq yer tutur. Deməli, neft və neft fraksiyalarının tərkibi parafin sırası karbohidrogenlərlə zəngindir, onda onun şüasındırma əmsalı kiçik, aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olduqda isə şüasındırma əmsalı böyük olur.

Karbohidrogenlər qarışığının şüasındırma əmsalı additiv xarakterlidir. Bundan istifadə edərək qarışıqda olan hər bir karbohidrogenin miqdarını müəyyən etmək olur.

Parafin sırası karbohidrogenlərində zəncir uzandıqca şüasındırma əmsalı da artır. Amma bu artım homoloji sıranın əvvəlində daha kəskin, sonra isə nisbətən az müşahidə olunur. Bununla yanaşı, bu sıra karbohidrogenlərdə saxələnmə artdıqca, şüasındırma əmsalı kiçilir. Lakin aromatik və naften sırası karbohidrogenlərdə isə göstərilən qanunauyğunluq pozulur. Belə ki, benzol və onun homoloqlarında və eləcə də naften karbohidrogenlərində alkil qruplarının sayı və uzunluğu artdıqca, əvvəlcə şüasındırma əmsalı azalır, sonra isə artmağa başlayır.

Karbohidrogenlərin homoloji sırasının şüasındırma əmsalı ilə sıxlığı arasında xətti asılılıq vardır. Şüasındırma əmsalından müxtəlif hesablaşma düsturlarında istifadə olunur (məsələn, xüsusi çəkinin hesablaşma düsturundan).

Şüasındırma əmsalından başqa, onun modifikasiya olunmuş xüsusi refraksiya, molekulyar refraksiya və s. kimi formaları da vardır.

Xüsusi refraksiya - sıxlıq ilə şüasındırma əmsalı arasında olan asılılığı göstərir və aşağıdakı düsturlarla ifadə olunur:

$$R_1 = (n_D - 1) / \rho = \text{const},$$

$$R_2 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const}$$

burada, ρ - şüasındırma əmsalı təyin olunan temperaturdakı sıxlıqdır.

Karbohidrogen qarışığının xüsusi refraksiyası additiv kəmiyyətdir. Karbohidrogenlərin molekül kütlələri artdıqca xüsusi refraksiya əmsalı da artır. Xüsusi refraksiyanın molekül kütləsinə hasilinə molekulyar refraksiya deyilir:

$$MR = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_m$$

burada, M - molekül kütləsi, V_m - tədqiq olunan maddənin molekulyar həcmidir.

Molekulyar refraksiya fərdi maddələr üçün additivdir, yəni atom refraksiyaları cəminə bərabərdir. Təcrübə yolla müəyyən edilmişdir ki, maddənin molekül kütləsi bir metilen qrupu qədər artdıqda, onun molekulyar refraksiyası 4,6 vahid artır.

Tədqiq olunan maddənin şüasındırma əmsalı, onun üzərinə düşən şüanın dalğa uzunluğundan asılıdır. Qısa dalğalı şüalar üçün şüasındırma əmsalı böyük və əksinə uzun dalğalı şüalar üçün şüasındırma əmsalı kiçik olur. Verilmiş maddənin şüasındırma əmsalının işığın dalğa uzunluğundan (λ) asılılığı işığın dispersiyası (səpilməsi) ilə xarakterizə olu-

mur. Müəyyən uzunluqlu iki işıq dalğası, xüsusi dispersiya (δ) verir və aşağıda göstərilən düsturla ifadə olunur:

$$\delta = \frac{n\lambda_1 - n\lambda_2}{\rho} \cdot 10^4$$

Karbohidrogenlərin xüsusi dispersiyası da additiv kəmiyyətdir. Buna əsasən benzinin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlər müəyyən edilir. Müxtəlif karbohidrogenlər üçün xüsusi dispersiyanın qiymətləri cədvəl 3.1-də verilməmişdir.

Şüasındırma əmsalı ilə maddənin sıxlığının S hissəsi arasındakı fərqə, həmin maddənin refraksiya intersepti (R_D) deyilir:

$$R_D = n - \rho/2$$

Cədvəl 3.1

Karbohidrogenlərin xüsusi dispersiyası	
Karbohidrogenlər	Xüsusi dispersiya qiyməti
Doymuş karbohidrogenlər	90
Aromatiklər:	
benzol	190,5
toluol	184,9
etilbenzol, ksilollar	179,2
monotsiklik	200-ə qədər
politsiklik (yüksək temperaturda qaynayan)	465-ə qədər

Benzinin kimyəvi tərkibinin və onun dar fraksiyalarının analizində refraksiya interseptindən istifadə edilir.

3.6. Kristallaşma, bulanma və donma temperaturu

Neft və neft məhsulları çoxkomponentli sistem olduğuna görə onların fərdi birləşmələr kimi dəqiq kristallaşma, bulanma və donma temperaturları olmur. Göstərilən kəmiyyətlərin təyini neft və neft məhsulları üçün vacibdir.

Neft məhsullarının soyuq şəraitdə istismarı zamanı onun tərkibində olan fərdi birləşmələrin xüsusilə, n -parafin karbohidrogenlərinin kristallarının çökməsi və yaxud sistemdə moleküstü faza quruluşunu əmələ gətirməsi çox təhlükəlidir. Belə ki, sürtkü yağlarının və yanacaqların soyuq şəraitdə istismarı zamanı əmələ gələn çöküntü borularda tıxacların əmələ gəlməsinə və eləcə də süzgülərin tutulmasına səbəb ola bilər. Bu isə mühərrikin sıradan

çıxmasına gətirib çıxarar.

Karbohidrogenlərin molekul kütləsi və qaynama temperaturu artdıqca, bir qayda olaraq onların kristallaşma temperaturu da artır.

Neft məhsullarında aşağı temperaturlarda karbohidrogenlərin çökmə sürəti kristal mərkəzlərinin yaranması və sistemi əhatə etmə sürətindən asılıdır. Karbohidrogenlərin, xüsusilə normal quruluşlu parafinlərin molekul kütləsi artdıqca, onların müəyyən temperaturda kristal mərkəzləri yaratmaq qabiliyyəti də artır.

Temperatur nə qədər aşağı olursa, kristal mərkəzlərinin yaranma sürəti yüksək, kristalların böyümə sürəti isə az olur. Ona görə də nisbətən yüksək temperaturlarda az sayda iri kristallar, aşağı temperaturlarda isə çox sayda kiçik kristallar alınır.

Kristallaşmaya sistemin özlülüyünün, fraksiya tərkibinin (kristalları həll edə bilən), səthi-aktiv maddələrin, eləcə də başqa qarışıqların soyudulma sürətinin və s. kimi amillərin də təsiri vardır.

Neft məhsulları öz mütəhərriqliyini itirən temperaturla qədər (həmin temperaturlardan yüksək temperaturda) artıq parafinlər kristallaşmış olur. Deməli, hələ donma temperaturuna qədər əmələ gəlmiş kristallar əvvəldə qeyd olunduğu kimi, yanacaq süzgəclərini tuta və eyni zamanda yanacaq borularında tıxaclar əmələ gətirə bilər. Buna görə də neft məhsullarının, xüsusilə yanacaq və yağların donma temperaturları ilə yanaşı, onların kristallaşma temperaturları da təyin edilir.

Müəyyən temperaturda neft məhsulunun kiçik kristallarının əmələ gəlməsi ilə bulanma müşahidə olunur. Həmin temperatura bulanma temperaturu deyilir. Bulanma temperaturu neft məhsullarının istismar keyfiyyətini göstərən sabitlərdən biridir. Bulanma temperaturu gözlə və ya optik üsullarla təyin edilir. Təyinatda neft məhsulu soyudularkən müqayisə üçün şəffaf etalondan istifadə edilir. Əmtəə yanacaqlarının aşağı temperaturdakı xassələri normalaşdırılmışdır.

Neft fraksiyalarını sınaq şüşəsində şaquli vəziyyətdə soyudaraq 45° bucaq altında əyidildə, mayenin səthinin vəziyyəti dəyişməzsə, həmin temperatura donma tempera-

turu deyilir.

Neft məhsullarının **xüsusi xassələrinə** motor yanacaqlarının oktan və setan ədədlərinin təyini, yanacaq və yağların kimyəvi sabillikləri, korroziya aktivlikləri aiddir. Göstərilən xassələr haqqında kitabın sonrakı bəslərində məlumat verilir.

FƏSİL 4

NEFT, QAZ KOMPONENTLƏRİNİN FİZİKİ VƏ KİMYƏVİ AYRILMA ÜSULLARI

4.1. Ayrılma üsullarının təsnifatı

Neft elə bir mürəkkəb sistemdir ki, onu əvvəlcədən molekul kütlələrinə və qrup komponentlərinə görə fraksiyalara ayırmadan analiz etmək mümkün deyil. Bu məqsədlə istifadə olunan üsulları iki qrupa bölmək olar: fiziki (yaxud fiziki-kimyəvi) və kimyəvi. Kimyəvi üsullar – ayrılan komponentlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin müxtəlif olmalarına əsaslanır. Hazırda bu üsuldan az istifadə olunur. Fiziki üsullar – tarazlıqda olan mövcud fazalarda komponentlərin qatılığının dəyişməsinə (azalıb-artmasına) əsaslanır.

Neftin tərkibinin tədqiqində və ayrılmasında istifadə olunan fiziki üsulların təsnifatı cədvəl 4.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1

Neft komponentlərinin fiziki ayrılma üsulları

Fazaların halı	Üsulun növü	
	sadə	mürəkkəb
Qaz-qaz Qaz-maye	Membrandan diffuziya Distillə və rektifikasiya	Qaz daşıyıcı ilə diffuziya Su buxarı ilə distillə Adsorbsiya Azeotrop rektifikasiya Ekstraktiv rektifikasiya
Qaz-bərk faza Maye-maye	Sublimasiya Termiki diffuziya Membrandan diffuziya	Adsorbsiya Ekstraksiya
Maye-bərk faza	Kristallaşma	Adsorbsiya Ekstraktiv kristallaşma Adduktiv kristallaşma

Şərti qəbul olunan sadə üsulda – mövcud fazalarda ayrılacaq komponentlərin qatılığının dəyişməsi, sistemə verilən enerji hesabına baş verir. Mürəkkəb üsulda isə fazaların tərkibində yaranan fərq sistemə əlavə (ayrıca) komponentlərin (selektiv həlledicilər, adsorbentlər) daxil edilməsi ilə yaranır.

4.2. Distillə və rektifikasiya

Bir-birində həll olmuş mürəkkəb qarışığın qaynama temperaturaları və tərkibi ilə ilkin qarışıqdan fərqlənən fraksiyalara ayrılma prosesinə distillə deyilir. «Distillə» sözünün mənası «damcılarla ayrılma» və ya «damcılarla axma» deməkdir.

Distillə prosesində qarışıq qaynama temperaturuna qədər qızdırılır və bu zaman qismən buxarlanma gedir. Əmələ gələn buxar kondensatora daxil olaraq sistemdən kondensat (maye) şəklində ayrılır və nəticədə kondensat və qalıq tərkiblərinə görə ilkin qarışıqdan fərqlənir.

Distillə atmosfer və qalıq təzyiqlərdə fasiləli və fasiləsiz aparılır. Fasiləli distillədə qarışıq ya qismən, yaxud tam qovulur. Prosesdə buxar və maye fazaların tərkibləri və eləcə də ayrılan buxarların temperaturu daim dəyişir. Fasiləsiz distillədə ilkin qarışıq sistemə arasıkəsilmədən verilir. Adətən bu zaman buxar və maye fazanın ayrılması bir dəfəyə gedir, ona görə də buna bir dəfəyə distillə deyilir. Sistemdə müəyyən temperatur yaranana qədər əmələ gələn buxar, maye faza ilə tarazlıqda olur; həmin temperatur yarandıqdan sonra buxar faza ayrılır.

Adi distillə ilə qaynama temperaturaları 50°C-dən çox fərqlənən komponentlər qarışığını öz tərkib hissələrinə ayırmaq olur.

Nefti atmosfer təzyiqində adi distillə etməklə onun fraksiya tərkibi və 300°C-ə qədər qovulan fraksiyanın çıxımı təyin olunur. Atmosfer təzyiqində daha yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların distilləsi məqsəduyğun hesab olunmur. Çünki, 300°C temperaturdan yuxarıda karbohidrogenlər parçalanmağa məruz qalırlar.

Yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarını ayırmaq üçün molekulyar distillədən istifadə olunur. Proses dərin vakuuma ($\approx 0,1$ Pa qalıq təzyiq) aparılır. Müasir sistemlərdə qaynama temperaturu 650°C-ə qədər olan fraksiyaları ayırmaq olur.

Rektifikasiya – kalonda aşağıdan yuxarı hərəkət edən buxar faza ilə yuxarıdan aşağı hərəkət edən maye fazanın dəfələrlə görüşməsinə əsaslanır. Bu zaman buxar faza qaynama temperaturu aşağı, maye faza isə qaynama temperaturu yüksək olan komponentlərlə zənginləşir. Rektifika-

siya da adi distillə kimi fasiləli və fasiləsiz, atmosfer və qalıq təzyiqdə aparılır.

Rektifikasiyadan istifadə etməklə qaynama temperaturları bir-birinə yaxın olan komponentlər qarışığını öz tərkib hissələrinə ayırmaq olur.

Rektifikasiya prosesinin effektivliyi nəzəri boşqabların sayından və suvarma ədədindən asılıdır. Məs., nəzəri boşqabların sayı 100-150 olan rektifikasiya kalonundan istifadə etməklə ksilolun izomerlərindən o-ksilolu ayırmaq olur.

Qazların ayrılmasında isə aşağı temperaturlu rektifikasiyadan istifadə olunur.

Ümumiyyətlə, hazırda distillənin müxtəlif növlərindən və eləcə də rektifikasiyadan geniş istifadə edilir. Neftin elə bir analiz növü yoxdur ki, orada atmosfer və ya qalıq təzyiqdə fraksiyalaşdırmadan istifadə olunmasın.

4.3. Azeotrop və ekstraktiv rektifikasiya, ekstraksiya və absorbsiya

Rektifikasiya üsulu ilə neftin emalından alınan məhsulların tərkibindən aromatik, etilen, asetilen, dien sırası karbohidrogenləri və neft fraksiyalarını kimyəvi quruluşlarına görə qruplara ayırmaq təcrübi olaraq mümkün deyil. Çünki göstərilən sıra birləşmələrin qaynama temperaturları bir-birinə çox yaxındır və azeotrop qarışıq əmələ gətirirlər. Məs., benzol, tsikloheksan, tsikloheksen, metil-tsiklopentan izoquruluşlu heptanlarla azeotrop qarışıq əmələ gətirir. Belə qarışıqların ayrılmasında azeotrop və ekstraktiv rektifikasiya, absorbsiya və ekstraksiya üsullarından geniş istifadə edilir. Göstərilən üsullarda, ayrılan maddələrlə qarşılıqlı təsir enerjisi müxtəlif olan selektiv həlledicilərdən istifadə olunur.

Karbohidrogenlərdən ibarət sistemə ilk baxışdan Raul qanununa tabe olan ideal məhlul kimi baxmaq olar:

$$p_i = P_i^0 \cdot x_i$$

burada, p_i - i komponentinin parsial təzyiqi; P_i^0 - i komponentinin verilmiş temperaturda doymuş buxar təzyiqi; x_i - məhlulda i komponentinin mol payıdır.

Ayrılmış komponentlərin nisbi uçuculuq əmsalı (α) doymuş buxar təzyiqləri nisbətində görə hesablanır:

$$\alpha = P_1^0 / P_2^0$$

Lakin sistemə polyar həlledici (h) əlavə etdikdə real məhlul alınır. Bu zaman komponentlərin parsial təzyiqi aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$p_i = \gamma_i P_i^0 x_i$$

burada, γ_i - i komponentinin aktivlik əmsalıdır.

Həlledici iştirakı ilə ayrılan komponentlərin nisbi uçuculuq əmsalı (α_h) belə müəyyən olunur:

$$\alpha_h = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0$$

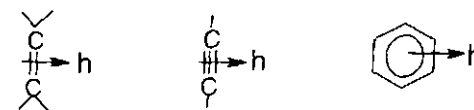
Həlledicilərin selektivliyi və ya seçiciliyi (S), komponentlərin nisbi uçuculuq əmsallarının dəyişməsilə xarakterizə olunur:

$$S = \alpha_h / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2$$

Eyni sayda karbon atomu saxlayan müxtəlif sıra karbohidrogenlərin polyar həlledicilərdə aktivlik əmsallarının qiyməti, eləcə də karbohidrogen molekulları ilə həlledici molekulları arasında cəzb etmə qüvvəsi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

parafin < naften < alken < dien < alkin < aromatik karbohidrogenlər

Parafin və naften sıra karbohidrogenlərindən fərqli olaraq etilen, dien, asetilen və aromatik sıra birləşmələri π - elektronları hesabına elektroakseptor həlledicilərlə π - kompleksi əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdirlər:



Heksanın (γ_h^0), benzolun (γ_b^0) aktivlik əmsalları və həlledicinin 60°C-də seçiciliyi

Həlledici	γ_h^0	γ_b^0	$S = \gamma_h^0 / \gamma_b^0$
Aseton	5,1	1,6	3,2
Metil spirti	19	5,8	3,3
Asetonitril	15,8	2,6	6,0
Fenol	12,0	2,5	4,8
Furfuröl	18	2,6	6,9
Dimetilformamid	11,5	1,4	8,3
N-metilpirrolidon	8,6	1,0	8,6
N-formilmorfolin (50°C)	37,8	1,95	19,4
Etilenqliköl	300	20	15
Dietilenqliköl	64	6,5	9,8
Trietilenqliköl	40,5	4,2	9,6
Dimetilsulfoksid	39	3,05	12,8
Sulfolan	48	2,45	19,6

Şübhəsiz ki, karbohidrogenlərin elektrodonorluğu artdıqca və həlledici molekulunda elektron sıxlığının qeyri-bərabər paylanması gücləndikcə əmələ gələn kompleksin davamlılığı da artır. Bəzən elə komplekslər əmələ gəlir ki, onlar sərbəst birləşmələr kimi ərimə temperaturuna malik olur. Buna trinitrofenolun iki və daha çox kondensləşmiş nüvəli aromatik birləşmələrlə əmələ gətirdiyi kompleksləri misal göstərmək olar.

Karbohidrogenlərin polyar həlledicilərlə qarşılıqlı təsiri hidrogen rabitəsinin yaranması, Van-der-Vaals qüvvələri və s. hesabına da baş verə bilər.

Ayrılan müxtəlif sinif karbohidrogen molekullarının həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri arasındakı fərq çox olduqca, seçilmiş həlledicinin seçiciliyi də bir o qədər yüksək olur. Həlledicinin seçiciliyinə temperatur və sistemin qatılığı əsaslı təsir göstərir. Belə ki, temperaturun azaldılması, həlledicinin miqdarının artırılması π -kompleksinin stabilliyini artırır. Verilmiş temperaturda karbohidrogenlər qarışığını sonsuz durulaşdırmaqla, həlledicinin seçiciliyini maksimuma çatdırmaq olar. Bu asılılığı ifadə edən düstur aşağıdakı kimidir:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0$$

burada γ_1^0 və γ_2^0 – həlledici ilə sonsuz durulaşma zamanı ayrılan karbohidrogenlərin aktivlik əmsallarıdır.

Ekstraksiya, absorbsiya, azeotrop və ekstraktiv rektifikasiya proseslərində polyar həlledicilərin seçilməsində S_{\max} qiymətlərindən istifadə etmək çox əlverişlidir. Qaz-mayə xromatoqrafiyası vasitəsilə S_{\max} qiymətini asanlıqla təyin etmək olur. Heksan-benzol sistemindəki komponentlərin nisbətində əsasən sənayedə işlədilən seçilmiş effektiv həlledicilərin qiymətləri cədvəl 4.2-də verilmişdir.

Seçici həlledicilər ekstraksiya və absorbsiya proseslərində yüksək seçiciliklə aromatik və doymamış birləşmələri özündə həll edir, azeotrop və ekstraktiv rektifikasiyada isə doymuş karbohidrogenlərin nisbi uçuculuq əmsalını artırır.

Azeotrop rektifikasiya. Azeotrop rektifikasiyanı aparmaq üçün aşağı və yüksək temperaturlarda qaynayan iki sinif həlledicilərdən istifadə edilə bilər – yüngül və ağır. Aromatikləri (benzol, toluol, o-, m-, p-ksilol) doymuş karbohidrogenlər qarışığından ayırmaq və onların təmizlənməsində, yüngül həlledicilərdən (metanol, asetonitril, aseton) istifadə olunur. Dar intervalda qaynayan neft fraksiyalarından C_9 - C_{10} aromatik karbohidrogenlərin preparativ ayrılmasında, benzolun törəmələri, tetralin və naftalinin ayrılmasında isə ağır həlledicilərdən (dietilenqlikölün monometil efiri, tetraetilenqlikölün dimetil efiri, trietilenqliköl) istifadə edilir.

Raul qanunundan müsbət kənara çıxma müşahidə olunan sistemlər azeotropdur və onlar üçün $\gamma_1^0 > P_2^0 / P_1^0$ şərti ödənilir. Burada, 1 və 2 indeksləri uyğun olaraq, karbohidrogen və həllediciyə aiddir.

Real sistemlərdə komponentlərin doymuş buxar təzyiqləri nə qədər az fərqlənirsə, azeotrop sistemin əmələgəlmə ehtimalı daha çox olur.

Polyar həlledicilər parafin sıra karbohidrogenləri ilə daha çox real sistem əmələ gətirdikləri üçün belə sistemin rektifikasiyası zamanı parafin karbohidrogenləri həlledici ilə azeotrop şəklində qovulur, aromatik karbohidrogenlər isə qalıq halında kubda qalır.

Azeotrop rektifikasiyanın bəzi çatışmazlıqları vardır. Məs., həlledici çeşidi məhduddur, azeotrop əmələ gətirən komponentlərin seçiciliyi aşağıdır, azeotropun buxarlanması üçün əlavə istilik sərf olunur və s. Buna görə də karbohidrogenlərin ayrılmasında azeotrop rektifikasiyadan az istifadə olunur. Bununla belə azeotrop rektifikasiya iqtisadi cəhətdən əlverişli üsul kimi qəbul olunur.

Ekstraktiv rektifikasiya – qaynama temperaturu daha yüksək olan və ayrılacaq maddələrlə azeotrop əmələ gətirməyən həlledicilərdən istifadə olunması ilə azeotrop rektifikasiyadan fərqlənir. Bu məqsədlə qaynama temperaturları qarışığı təşkil edən komponentlərin qaynama temperaturlarından 50°C yüksək olan polyar həlledicilərdən istifadə olunur.

Ekstraktiv rektifikasiya zamanı həlledicinin effektivliyi, azeotrop rektifikasiyaya nisbətən yüksək olur. Belə ki, həlledicinin kalonda qatılığı 75-95% olur ki, bu da prosesin seçiciliyini və ayrılmanın effektivliyini təmin edir.

Ekstraktiv rektifikasiyadan sənaye miqyasında əsasən alkenlərin, dienlərin (butadien, izopren) ayrılması və təmizlənməsində, eləcə də piroliz və katalitik riforminq məhsullarından aromatik birləşmələrin (benzol və onun homoloqları, stiro) ayrılmasında istifadə olunur.

Ekstraktiv rektifikasiyada işlədilən həlledici əsas etibarlı ilə yüksək seçiciliyə və həll etmə qabiliyyətinə malik olmalıdır. Həlledici yüksək həll etmə qabiliyyətinə malik olmadıqda kalonun boşqablarında təbəqələşmə gedə bilər. Bu baxımdan, N-metilpirrolidon, dimetilformamid və N-formilmorfolindən həlledici kimi istifadə etmək məqsədəuyğundur. Bəzi hallarda həlledici bir deyil, bir neçə birləşmənin ayrılmasında tətbiq edilə bilər. Məs., N-metilpirrolidon və ya dimetilformamid həm aromatik, həm də dien karbohidrogenlərinin ayrılmasında seçici həlledici kimi işlədilə bilər.

Ekstraksiya – yağ fraksiyalarının tərkibindən selektiv həlledicilərlə onun özlülük indeksini aşağı salan çoxnüvəli aromatik və heteroatomlu birləşmələrin çıxarılmasında və riforminq prosesindən alınan katalizətdən aromatik karbohidrogenlərin ayrılmasında tətbiq olunur. Bir çox hallarda ekstraksiya prosesi ekstraktiv rektifikasiya-

dan bəzi üstünlükləri ilə fərqlənir. Məs., ekstraksiya vasitəsilə benzin fraksiyasının katalitik riforminqindən alınan katalizətdən C_6 - C_8 aromatik karbohidrogenlərini birgə ayırmaq mümkün olduğu halda, ekstraktiv rektifikasiyadan istifadə etdikdə isə katalizətdən əvvəl dar – benzol, toluol, ksilol fraksiyaları, sonuncu isə müxtəlif kalonlarda öz tərkib hissələrinə ayrılır.

Aromatik karbohidrogenlərin ayrılmasında ekstragent kimi, yüksək seçiciliyə malik di-, tri- və tetraetilenqlikollar, dimetilsulfoksid, sulfolan, N-metilpirrolidon və ya N-metilkaprolaktamın etilenqlikolla qarışığı da istifadə edilə bilər.

Neft yağlarının selektiv təmizlənməsində ekstragent kimi furfural, fenol, N-metilpirrolidon və fenol-krezol qarışığından istifadə olunur.

Mono-, bi-, tritsiklik aromatik karbohidrogenləri ayırmaq üçün polyar həlledicilər işlədilir.

Absorbsiya – selektiv həlledicilərin köməyiylə aparılır və neft sənayesində geniş tətbiq olunur. Belə ki, təbii qazların oksidləşdirici pirolizindən alınan məhsulun tərkibindən asetileni ayırmaq üçün absorber kimi, N-metilpirrolidon və dimetilformamidəndən istifadə olunur.

Neftlə birlikdə çıxan və eləcə də təbii qazların tərkibində olan benzinin (qazolin) ayrılması üçün absorbent kimi qeyri-polyar neft fraksiyalarından istifadə olunur. Proses adı və ya aşağı (-40°C) temperaturda aparılır.

Prosesin aşağı temperaturda aparılması absorber kimi daha yüngül, aşağı özlülüyə malik benzindən istifadə etməyə imkan verir və nəticədə ayrılma prosesinin effektivliyi artır, absorbentin sərfinə xeyli qənaət olunur.

4.4. Kristallaşma və ekstraktiv kristallaşma

Kristallaşma temperaturu yüksək olan bir və ya bir qrup karbohidrogenləri neft fraksiyalarından ayırmaq üçün kristallaşma üsulundan istifadə olunur. Sənaye miqyasında sürtkü yağlarının deparafinləşməsi və eləcə də ondan fərdi birləşmələrin ayrılması bu üsulla həyata keçirilir. Kristallaşma temperaturu molekulin ölçüsündən, daha çox isə karbohidrogen molekullarının simmetriyindən asılıdır. n-Parafin karbohidrogenlərinin molekulin kütləsi artdıqca,

kristallaşma temperaturları da artır və heptadekandan ($T_{\text{q}}=22,5^{\circ}\text{C}$) başlayaraq onlar otaq temperaturunda kristal halında olur. Qeyd edildiyi kimi, simmetrik karbohidrogenlərin kristallaşma temperaturu daha yüksək olur. Məsələn, C_{10} – alkilaromatik karbohidrogenlərdən 1,2,4,5-tetrametilbenzolun (durol), alkilnaftalinlərdən isə 2,3,6-trimetilnaftalinin, ksilollardan p-ksilolun, oktanın izomerlərindən 2,2,3,3-tetrametilbutanın kristallaşma temperaturu daha yüksəkdir. Göstərilən maddələrin simmetrikliliyindən istifadə edərək kristallaşma üsulu ilə onları öz izomerlərindən ayırmaq olar.

Tədqiq olunan sistemi bir dəfə soyutmaqla yüksək kristallaşma temperaturuna malik olan maddəni həmin sistemdən təmiz halda ayırmaq mümkün deyil. Çünki soyutma zamanı kristallaşma temperaturu yüksək olan maddənin kristalları əmələ gələrkən, həmin kristallarda digər maddələrin də müəyyən qədər adsorbsiya olunur. Odur ki, bu üsulla maddəni sistemdən təmiz halda ayırmaq üçün yenidən kristallaşma aparılmalıdır.

Karbohidrogenlərin fərdi şəkildə ayrılmasında ekstraktiv kristallaşmadan da istifadə edilir.

Ekstraktiv kristallaşma – selektiv həlledicilərdən istifadə etməklə aparılan kristallaşma üsuludur. Burada həlledicinin seçilməsi əsas şərtədir. Həlledici bir çox şərtlər daxilində seçilir: aşağı temperaturda əriyən komponentlər qarışığını daha yaxşı ekstraksiya etməli, kristallaşma temperaturundan aşağı temperaturda maye fazanın qalmasını təmin etməli, maye fazanın tam ayrılmasını təmin edən bulanmış məhlulun özlülüyünü azaltmalı, yüksək selektivliyə malik olmalı, həmçinin də həlledicinin özlülüyü, donma temperaturu aşağı olmalıdır.

Ekstraktiv kristallaşmadan neft emalı sənayesində yağ fraksiyalarının deparafinləşməsində istifadə olunur. Selektiv həlledici kimi ketonların (metiletiketona, aseton) aromatik birləşmələrlə qarışığından istifadə olunur.

Keton molekullarında karbon atomlarının sayı artıqca, onların selektivliyi azalır, lakin yağ komponentlərini özündə həlletmə qabiliyyəti artır. Buna görə də qarışıqdan deyil yalnız metilizobutil ketondan istifadə etməklə, yağ fraksiyalarını deparafinləşdirmək olar.

Bir çox xarici ölkələrdə deparafinləşmədə işlədilən qurğularda seçiciliyi aşağı olan maye propandan istifadə edilir. Bu halda seçiciliyin təmin olunması üçün proses aşağı temperaturda aparılır. Son vaxtlar propilen-aseton qarışığından daha çox istifadə olunur.

Neftin bir neçə mərhələdə ardıcıl emalından (su buxarı ilə distillə, tiokarbamidlə kompleks əmələ gətirmə və rektifikasiya) alınan konsentratdan, metanolda kristallaşma üsulu ilə adamantan, 1- və 2-metiladamantanlar ayrılmışdır.

4.5. Addukt və komplekslərin əmələ gəlməsi

Neft karbohidrogenlərinin müxtəlif birləşmələrlə kompleks və addukt əmələgətirmə xassəsindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur. Məs., neft fraksiyalarının deparafinləşməsi, kondensləşmiş nüvəli aromatik birləşmələrin neft fraksiyalarından çıxarılması və s.

Ümumiyyətlə, karbohidrogenlərin müxtəlif maddələrlə əmələ gətirdiyi molekulyar birləşmələri üç qrupa bölmək olar:

- 1) bərk komplekslər - bunların əmələ gəlməsi molekulların müxtəlif növ qarşılıqlı təsirdə olmalarına əsaslanır, məs., donor-akseptor qarşılıqlı təsir nəticəsində;
- 2) tunel tipli adduktlar - kristal qəfəsində boru şəkilli boşluqlara en kəsiyi borunun diametrinə uyğun xətti quruluşlu karbohidrogenlərin və ya başqa birləşmələrin daxil olması ilə yaranır;
- 3) torşəkilli boşluqları olan kristal qəfəsində yaranan klatrat birləşmələr – kristal qəfəsində torşəkilli boşluğa ölçü və formaları uyğun olan molekulların daxil olması ilə yaranır.

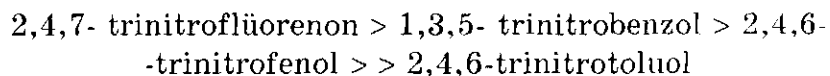
Birinci növ molekulyar birləşmələrin əmələ gəlməsi qarşılıqlı təsirdə olan molekulların kimyəvi təbiətindən asılıdır. Belə ki, qarşılıqlı təsirdə olan molekullardan birinin elektrodonorluğu nə qədər yüksək olursa, əmələ gələn kompleks o qədər davamlı olur.

İkinci və üçüncü növ molekulyar birləşmələrin əmələ gəlməsi isə «sahibkar» molekulların əmələ gətirdiyi skele-

tin təbiətindən və həmçinin «qonaq» molekulun ölçü və formasından asılıdır.

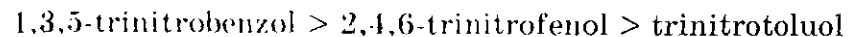
Aromatik birləşmələr (xüsusilə kondensləşmiş) π -elektronları hesabına güclü elektroakseptor birləşmələrlə bərk kompleks əmələ gətirir.

Naftalin və başqa kondensləşmiş nüvəli politsiklik aromatik karbohidrogenlərin pikrin turşusu ilə bərk kompleks əmələ gətirməsi çoxdan məlumdur. Pikrat üsulu ilə Rumniya, Suraxanı və Maykop neftlərindən naftalin, 2-metilnaftalin, 1,6- və 1,7-dimetilnaftalinlər ayrılmışdır. Bu üsuldən istifadə edərək kerosin fraksiyasından naftalin və onun homoloqlarını ayırmaq olur. Kompleks, sistemin qızdırılması ilə əmələ gəlir, soyudulması ilə ayrılır. Fraksiyanın pikrin turşusu ilə işlənməsi bir neçə dəfə təkrar edilir. Təmiz pikrin turşusu doyana qədər proses təkrar olunur. Pikratların yenidən kristallaşmasından sonra onların natrium qələvisinin 2-3%-li məhlulu ilə parçalanması aparılır. Nəticədə 200-250°C temperatur intervalında qaynayan fraksiyadan 1- və 2-metilnaftalinlər, 1- və 2-etilnaftalinlər, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6- dimetilnaftalinlər qarışığı ayrılır. Kerosin fraksiyasından naftalin sıra karbohidrogenləri ayırmaq üçün başqa polinitrobirləşmələrdən də istifadə etmək olar. İstifadə olunan nitrobirləşmələrin əmələ gətirdiyi komplekslərin stabilliyi aşağıda göstərilən sıra üzrə dəyişir:



Bifenil sırası birləşmələri ilə kompleks əmələ gətirməyən 2, 4, 7- trinitroflüorenonundan istifadə etməklə, alkilnaftalinləri tam ayırmaq olar. Bu üsulla 275-305°C temperaturda qaynayan bitsiklik aromatik birləşmələr fraksiyasından trimetilnaftalinin səkkiz, tetrametilnaftalinin üç izomeri ayrılmışdır.

Naftalin sırası birləşmələrin neft fraksiyalarından çıxarılması üçün 30-dan çox elektroakseptor birləşmələrdən istifadə olunmuşdur. Bu birləşmələrdən trinitrobenzol və onun törəmələrinin effektivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır.



Naftalin və onun alkil törəmələri piromellit dianhidridləri ilə də stabil kompleks əmələ gətirir. Kompleksin əmələ gəlməsində müxtəlif həlledicilərdən istifadə edilir. Həlledici kimi, asetonndan istifadə etdikdə əmələ gələn kompleksin çıxımı daha yüksək olur. Simmetriya oxuna malik dimetilnaftalinlər daha davamlı kompleks əmələ gətirir.

Benzol və onun homoloqlarının ayrılmasında elektroakseptor kimi, pentaflüornitrobenzol, heksaflüorbenzoldən istifadə edilir.

Ksilolun izomerlərinin ayrılmasında Verner kompleksindən istifadə edilmişdir: kompleksin ümumi formulu - metal-(liqand)₁-(anion)₂ kimidir. Burada metal kimi daha çox Ni, liqand kimi azot saxlayan əsaslar - 4-metilpiridin və ya benzilamin götürülür. Kompleksin tərkibində liqandı və anionu yenisi ilə əvəz etməklə qəfəsdə olan boşluqların həndəsi ölçüsünü dəyişmək olur. Bu işə qarışığın tərkibindən həmin ölçülərə uyğun birləşmələrin çıxarılmasına imkan verir.

Sənaye miqyasında C₈ aromatik birləşmələr qarışığından m-ksilolun ayrılmasında BF₃·HF kompleksindən istifadə olunur.

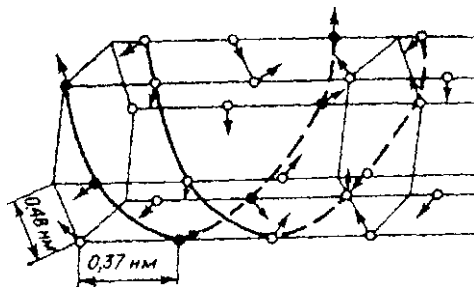
Aromatik sırası birləşmələrində donor-akseptor kompleksinin əmələ gəlməsində qüvvətli elektroakseptor kimi qeyri-üzvi birləşmələrdən də istifadə oluna bilər. Məs. AlCl₃, AlBr₃, SbCl₃, M(AlX₄)_n (burada M = Cu, Ag, Sn, Pb və başqa metallar; X = Cl, Br; n-metalın valentliyidir).

Karbohidrogenlərin karbamid (NH₂-CO-NH₂) və tiokarbamid (NH₂-CS-NH₂) ilə əmələ gətirdikləri kompleks tunel tipli adduktlardır. İlk dəfə olaraq 1940-cı ildə alman alimi M.F.Benhen altı və daha çox karbon atomu saxlayan karbohidrogenlərin (xüsusilə normal quruluşlu parafinlər) karbamidlə kristal quruluşlu kompleks əmələ gətirməsini müəyyən etmişdir. Aromatik, naften və şaxəli quruluşlu parafin sırası karbohidrogenləri bir qayda olaraq, karbamidlə kompleks əmələ gətirmirlər. Lakin yan zəncirində karbon atomlarının sayı 18-dən çox olan naften və aromatik karbohidrogenləri karbamidlə addukt əmələ gətirirlər.

Əsas zəncirində 10-13 karbon atomu və yan zəncirində isə bir metil qrupu, eləcə də 24 karbon atomu olan normal quruluşlu və yan zəncirində etil radikalı saxlayan parafin karbohidrogenləri karbamidlə kompleks əmələ gətirir. Lakin yan zəncirdə etil radikalından böyük radikal saxlayan parafinlər isə karbamidlə kompleks əmələ gətirmir.

Göstərilən səbəblərdən neft fraksiyalarının qaynama temperatur intervalı artdıqca normal parafinlərin karbamidlə ayrılma üsulunun selektivliyi azalır. Qaynama temperaturunun sonu 350°C olan neft məhsullarında deparafinləşmənin selektivliyi yüksək olur. Daha yüksək temperaturlarda qaynayan (350-500°C) neft fraksiyalarından karbamid üsulu ilə ayrılmış konsentratın tərkibinin yalnız 78%-i n-parafinlərdən ibarət olur. Qalan hissəsi isə izoparafinlərin (təqribən 11%), naften (14%) və aromatik (2%) sıra karbohidrogenlərin payına düşür.

Karbamid ilə karbohidrogen molekulları arasında kompleksin əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi izah olunur: karbamid molekulları arasında hidrogen rabitəsi hesabına assosiasiya prosesi gedərək tetraqonal quruluşlu kristal qəfəsi əmələ gəlir. Karbohidrogen molekulları ilə kompleks əmələ gələrkən, həmin tetraqonal quruluş hekşaqonal quruluşa keçir. Əmələ gələn kompleksin quruluşu düzgün altıüzvlü prizma üzərində spiral formasında assosiasiya etmiş (şəkil 4.1.) karbamid molekullarının vəziyyəti ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 4.1. Karbamid kompleksinin kristal qəfəsinin sxemi.

o - karbamid molekulunda oksigen atomları;

● - bir elementar yuvanın oksigen atomları.

Altı karbamid molekulundan ibarət elementar dəliklər bir-birindən 0,37 nm məsafədə yerləşir. Spiralın daxili

hekşaqonal formalı borudan ibarət olub, effektiv diametri 0,525 nm-dir. Normal parafin molekullarının ən kəsiyi 0,42 nm ətrafında dəyişdiyindən kristal qəfəsində olan borulara (tunellərə) asanlıqla daxil olur və Van-der-Vaals qüvvələri hesabına orada qalır. Naften, aromatik və şaxələnmiş parafin karbohidrogenlərinin ölçüləri boruların effektiv diametrlərindən böyük olduğuna görə həmin boşluqlara daxil ola bilmir və ona görə də karbamidlə kompleks əmələ gətirmirlər.

Parafin molekullarında karbon atomlarının (C_6 -dan başlayaraq) sayı artdıqca, kompleksin stabilliyi də artır (cədvəl 4.3.).

Cədvəldən aydın olur ki, n-parafinlərin karbamidlə kompleks əmələ gətməsində stexiometriya pozulur. Cədvəldə verilən nisbətləri hesablamaq üçün bir çox empirik düsturlar təklif olunmuşdur.

Cədvəl 4.3

Karbamidin n-parafinlərlə əmələ gətirdiyi kompleksin xassələri

Parafin	Karbamid:parafin (mol)	$T_{par}, ^\circ C$	$H_{par}, \kappa C/mol$
C_3H_{12}	4,65	20,9	15,5
C_6H_{14}	5,43	38	21,0
C_7H_{16}	5,98	50,0	23,9
C_8H_{18}	6,70	63,1	28,5
C_9H_{20}	7,45	72,3	33,5
$C_{10}H_{22}$	8,06	80,2	39,5
$C_{12}H_{26}$	9,42	90,9	54,0
$C_{14}H_{30}$	10,88	99,0	66,1

Hesablamalara görə n-parafin molekulunun hər bir CH_2 - qrupuna 0,7 mol karbamid düşür.

Həllədiçi aktivatorların - su, kiçik molekululu spirtlər, ketonlar, nitroparafinlər və nitrillər iştirakında kompleksəmələgəlmə sürəti artır.

Proses zamanı sistemə metil spirtinin əlavə edilməsi karbamidin tetraqonal quruluşdan hekşaqonal quruluşa keçməsinə, bütövlükdə sistemin homogenləşməsinə, kütlə mübadiləsinin yaxşılaşmasına kömək edir. Sistemə həllədicinin daxil edilməsində digər məqsəd, kristal qəfəsinin yaranmasına mane olan qatran və kükürlü birləşmələri

özündə həll etmək, onların təsirini aradan çıxartmaq, sistemin özlülüyünü azaltmaqdır.

Sistemə fəallaşdırıcı çox əlavə edildikdə, o, əmələ gələn kompleksi özündə həll edir. Buna görə də deparafinləşmədə fəallaşdırıcının miqdarı təcrübi yolla müəyyən edilir.

Deparafinləşmə prosesində karbamidin, su, metil və ya izopropil spirtində doymuş məhlulu hazırlanır. Metil spirtinin bərpa edilməsi çətin olduğundan sənayedə adətən izopropil spirtindən istifadə olunur.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, şaxələnməmiş parafin, naften və aromatik sıra karbohidrogenlərinin ölçüləri böyük olduğundan karbamidlə kompleks əmələ gətirmirlər. Tiokarbamid molekullarının əmələ gətirdiyi boşluqların ölçüsü isə (0,6-0,7nm) göstərilən sıra birləşmələrin ölçüsünə uyğundur. Buna görə də şaxəli quruluşlu parafin, naften və aromatik sıra karbohidrogenləri tiokarbamidlə addukt (kompleks) əmələ gətirir. Lakin tiokarbamid molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsi (N-H...S), karbamiddə yaranan hidrogen rabitəsindən (N-H...O) zəifdir. Tiokarbamidin ayırıcı agent kimi selektivliyi aşağıdır. Buna görə də tiokarbamid üsulundan istifadə edərək, preparativ-analitik məqsəd üçün yalnız müəyyən qrup karbohidrogenlərin konsentrasiyası alınır. Məs., izoprenoid quruluşlu parafinlər, adamantan və onun homoloqları və s.

Otaq temperaturunda, aktivator kimi metanoldan istifadə etməklə, metiltsiklopentan və tsikloheksanın tiokarbamidlə kompleksəmələgəlmə üsulu ilə ayrılması işlənmişdir. Təklif olunan üsulla alınan konsentrasiya nəzəri boşqablarının sayı 40 olan kalonda rektifikasiya etməklə təmizliyi 96,8%, 98,4% olan uyğun olaraq, metiltsiklopentan və tsikloheksan əldə edilmişdir.

Tiokarbamid üsulundan istifadə etməklə 200-500°C temperatur intervalında qaynayan fraksiyadan müntəzəm quruluşlu C₁₃-C₄₀, həmçinin, qeyri-müntəzəm quruluşlu C₂₀-C₁₀ izoprenoid karbohidrogenləri (2,6,10,15-tetrametilvə ya 2,6,10,15,19-pentametilparafinlər) ayrılmışdır.

Tiokarbamid üsulu ilə ayrılan adamantan fraksiyasında sonuncunun qatılığını daha da artırmaq üçün ekstrakt və filtrat ardıcıl olaraq metil spirti iştirakı ilə tiokarbamidlə işlənir.

Üsul, təkrar kompleksəmələgəlmədə karbamid kristal qəfəsindəki borulara başqa birləşmələrə nisbətən yüksək simmetrikliliyə malik adamantan molekullarının daxil olma imkanının yüksək olmasına əsaslanır.

Başqa sıra birləşmələri də karbohidrogenlərlə yuxarıda haqqında danışılan növ kompleks əmələ gətirir. Məsələn, dezoksixolevoy turşusu (borunun diametri 0,5-0,6 nm), 4,4-dihidroksitriphenilmetan (borunun diametri 0,6-0,65 nm) və γ -tsiklodekstrin (borunun diametri 0,9-1,0 nm). Lakin bu birləşmələr neft təcrübəsində karbamid və tiokarbamid qədər tətbiq tapa bilməmişdir.

Torşəkilli boşluqları olan kristal qəfəsində klatratların yaranmasını isə ilk dəfə Devi 1811-ci ildə xlorun su ilə qaz hidratı əmələ gətirməsini müəyyən etməklə kəşf etmişdir. Sonralar metan, etan, propan, etilen hidratların yaranması da tədqiq olunmuşdur.

Sonra isə Milius 1886-cı ildə azot, arqon, ksenon, kripton təsirsiz qazlarının hidroxinonla kompleks əmələ gətirməsini müəyyən etmişdir. Burada kimyəvi rabitə hesabına kompleksəmələgəlmə baş vermir. Burada əvvəlcə inert qaz molekullarının hidroxinon molekulları ilə təmas olunması nəticəsində kompleksin əmələ gəlməsi təsəvvür edilmiş və sonra isə onun quruluşu rentgenstruktur analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Hidroxinon molekullarının hidrogen rabitəsi hesabına əmələ gətirdiyi üçölçülü qəfəsə ikinci komponentin molekulu daxil olur. Pauer bu növ birləşmələrə klatrat adı verilməsini təklif etmişdir. Klatrat – latın sözü olub (*clathratus*), “daxil olmuş” və ya “qəfəsdə dustaq” mənasını verir.

Karbohidrogen molekullarının ölçüsü kristal qəfəsində olan boşluğun həndəsi ölçüsünə uyğun gəldikdə klatrat əmələ gəlir. Karbohidrogenlərin ayrılması da buna əsaslanır.

Su, kiçik molekullu parafinlər, bəzi kükürlü birləşmələr, həmçinin tsiklopentan və tsikloheksanla qaz hidratları – klatrat birləşmələr əmələ gətirir. Əmələ gələn hidratların formulunu ümumi şəkildə M·nH₂O kimi göstərmək olar. Burada, M – hidrat əmələ gətirici molekul, n ≥ 5,67-dir. Bu bərk kristallik klatrat birləşmə xarici görünüşcə qara və ya yumşalmış buza bənzəyir. Lakin qaz hid-

ratlarının kristal qəfəsi buzun kristal qəfəsindən stabilliyinə görə fərqlənir. Belə ki, qaz hidratları 0°C-dən yüksək temperaturda stabildir, qəfəsin daxilində əmələ gələn müxtəlif ölçülü boşluqlara müəyyən sıra birləşmələr daxil olur.

Qaz hidratlarının quruluşu 40-50-ci illərdə M.Ştakerinin tədqiqatları nəticəsində müəyyən olunmuşdur. Hidratəmələgətirici iştirakı ilə hidrogen rabitəsi hesabına su molekullarından iki müxtəlif növ kristal qəfəsi əmələ gəlir. Birinci növün elementar qəfəsi 46 su molekulundan əmələ gəlib, dodekaedr formasında iki kiçik boşluq (orta diametri 0,52 nm) və tetradekaedr formasında 6 boşluqdan (orta diametri 0,59 nm) ibarətdir. İkinci növün elementar qəfəsinin quruluşu isə 136 su molekulundan əmələ gəlir və 16 kiçik (diametri 0,48 nm), 8 iri (diametri 0,69 nm) boşluqdan ibarətdir.

Metan və C₂ karbohidrogenləri - birinci, propilen və izobutan karbohidrogenləri isə - ikinci növ M-17H₂O qaz hidratları əmələ gətirir. Molekulun ölçüsü 0,69 nm-dən böyük olan birləşmələr (butan və onun daha yüksək homologları) hidratlar əmələ gətirmirlər.

Əmələ gələn hidratların stabilliyini artırmaq üçün yardımçı qazlardan istifadə etmək olar. Yardımçı qaz kimi hidrogen-sulfidən istifadə olunur. Hidrogen-sulfid əmələ gələn kristal qəfəsinin kiçik boşluqlarına dolaraq hidratın stabilliyini artırır. Qəfəsin böyük boşluqlarına isə karbohidrogen molekulları daxil olur.

Hidratların stabilliyi karbohidrogen molekullarının kritik diametrindən asılı olmayıb, onların maksimal ölçülərindən asılıdır. Heksan molekulunun uzunluğu (1,03 nm) hidratın kristal qəfəsindəki boşluqdan böyük olduğundan, hətta hidrogen-sulfid iştirakı ilə belə su hidratı əmələ gəlmir. Lakin tsiklopentan və tsikloheksan molekullarının qaynama temperaturlarının heksanın qaynama temperaturuna yaxın olmasına baxmayaraq, onlar hidrogen-sulfidin sulu məhlulu ilə klatratlar əmələ gətirir. Bundan istifadə edərək, qaz kondensatlarından və izomerləşmə proseslərindən alınan fraksiyalardan (izomerizat) tsiklopentan və tsikloheksanın ayrılmasında istifadə etmək olar.

Qaz hidratlarından başqa məqsədlər üçün də istifadə olunması təklif olunmuşdur. Məs., dəniz sularının duzsuzlaşdırılmasında, təbii və təsirsiz qazların qaz hidratları şəklində saxlanması, binar və çox komponentli sistemlərdən merkaptanların çıxarılmasında (təbii qazların təmizlənməsi) və s. Bununla yanaşı neftçixarma, qaz və neft kimya sənayesində qaz hidratların əmələ gəlməsi xoşa gəlməyə haldır. Belə ki, hidratların əmələ gəlməsilə qaz kəmərlərində və bir çox aparatlarda tıxaclar əmələ gələ bilər. Göstərilən sistemlərdə tıxacların əmələ gəlməsinin qarşısını almaq və artıq yaranmış tıxacları dağıtmaq üçün aşağıdakı tədbirlər görülür: 1) su buxarı və ya isti sudan istifadə etməklə temperaturun artırılması; 2) sistemin təzyiqinin azaldılması; 3) qurudulma və dondurma və ya xüsusi əlavələrdən (spirt, qlikollar) istifadə etməklə nəql olunan qazın tərkibində suyun miqdarının azaldılması və s.

4.6. Neft fraksiyalarının adsorbentlər üzərində ayrılması

Ekstaksiya üsulunda selektiv həlledicilərdən istifadə etməklə eyni sayda karbon atomu saxlayan olefinləri parafin karbohidrogenlərdən ayırmaq olur. Çünki olefinlər selektiv həlledicilərdə parafin sıra karbohidrogenlərə nisbətən daha yaxşı həll olur. Lakin karbohidrogenlərin molekül kütlələri artdıqca onların polyar həlledicilərdə həll olmaları pisləşir. Buna görə də geniş fraksiyalarda olan olefin sırası karbohidrogenlərinin polyar həlledicilərdə həll olma sərhəddi parafin sırası karbohidrogenlərinin həmin həlledicidə həll olma sərhədini müəyyən qədər örtür. Bu səbəbdən ekstraksiya üsulu ilə bunları bir-birindən ayırmaq mümkün deyil. Belə hallarda adsorbsiya üsulundan istifadə edilir. Neft və neft məhsullarının tərkibində olan bəzi sinif birləşmələrin ayrılmasında adsorbsiya üsulu ekstraksiya üsulundan daha yüksək selektivliyə malik olur.

Adsorbsiya üsulunda istifadə olunan adsorbentləri iki qrupa bölmək olar: 1) məsamələri qeyri-bircinsli və qeyri-müntəzəm kristal quruluşlu adsorbentlər; bunlara silikogeli, aktiv alüminium-oksidi, aktivləşmiş kömürü misal göstərmək olar; 2) məsamələrinin ölçüləri eyni və kristal quruluşlu adsorbentlər; buna seolitləri (molekulyar ələk) misal göstərmək olar.

Bir çox əlamətlərinə - adsorbsiya etmə imkanlarının geniş həddə olması, nisbətən ucuz olması və yanma məhsullarına görə təcrübədə birinci qrup adsorbentlərdən - silikogellərdən daha çox istifadə olunur. Silikogel - silikat turşusunun qurudulmuş gelidir. Silikogel MDB ölkələrində dənəvər və qeyri-dənəvər formalarda istehsal olunur. Məsələlərinin ölçüsünə görə silikogel kiçik və iri məsaməli qruplara bölünür və dənələrinin ölçüsünə görə isə aşağıdakı markalarda buraxılır: (KCMF) - irisilikogel kiçik məsaməli, dənəvər, KCKF - iri silikogel iri məsaməli, HICMF və HICKF - şıxta silikogel kiçik və iri məsaməli, ACKF - aktivləşmiş silikogel iri məsaməli, dənəvər, HICMK, MCMK və ACMK (sonuncu "K" hərfi qırıqlar deməkdir). İri silikogelin dənələrinin ölçüsü 2,8-7,0mm, şıxtalarının - 1,0-3,6mm, kiçik silikogelininki 0,25-2,0mm, aktivləşmişinki 0,2-0,5mm olur.

Silikogellərin tərkibləri aşağıdakı kimidir: iri məsaməli silikogel - 94% SiO₂, qarışıq kimi 0,2-0,5% Al₂O₃, 0,1%-ə qədər Fe₂O₃, az miqdar qələvi- və qələvi-torpaq metalların oksidləri (məsamələrin orta diametri 14,9-17,2nm); kiçik məsaməli silikogel - 89% SiO₂, 7-10% Al₂O₃ bərkidici əlavə kimi (markasından asılı olaraq, məsamələrin orta diametri 1,7-2,8nm). KCMK markalı silikogel adsorbsiya xassələrinə görə daha keyfiyyətlidir. Xüsusi səthi daha böyükdür (760m²/q), məsamələrin ölçüsü kiçikdir (1,7nm), məsamələrin ölçüləri bir-birinə yaxındır.

Birinci qrup adsorbentlərdən silikogel və alüminium-oksidi polyar, aktivləşdirilmiş kömür isə qeyri-polyar adsorbentdir.

Polyar adsorbent (məs., silikogel) üzərində adsorbsiya nə qədər güclüdürsə, maddənin dipol momenti və dielektrik sabiti də o qədər yüksək olur. Silikogelin səthində aktiv mərkəzlərin göstərilən sıra birləşmələri sorbsiya etmək qabiliyyəti bu sıra üzrə dəyişir:

fraksiyadakı heteroatomlu birləşmələr > politsiklik aromatiklər > monotsiklik aromatiklər > parafin və naftenlər

Alüminium-oksiddən istifadə etməklə karbohidrogenləri küküürlü birləşmələrdən daha yaxşı təmizləmək, mo-

no-, bi- və politsiklik birləşmələri bir-birindən daha dəqiq ayırmaq, parafin və asetilen sırası birləşmələri qarışığından sonuncunu selektiv ayırmaq olar.

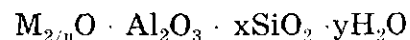
Adsorbsiya olunan maddənin ölçüsündən asılı olaraq silikogelin növü seçilir. Məs., kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analizi və ayrılmasında ACKF, karbohidrogenlərin qurudulmasında isə KCMF silikogelindən istifadə olunur.

Qeyri-polyar adsorbent olan aktiv kömürün karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsiri çox zəif olur. Aktiv kömürdən qaz qarışıqlarının analizində və həmçinin maye parafin, izoparafin və tsikloparafinlərin ayrılmasında istifadə etmək olar. Aktiv kömür selektiv adsorbent hesab olunmur, çünki onun məsamələrinin diametri 2 nm-dən bir neçə yüz nm-ə qədər dəyişir.

Neft və neft məhsullarının ayrılması və analizində seolitlər daha selektiv adsorbent hesab olunur. Təbii seolitlər tərkiblərində əsasən K, Na, Mg, Ca, Ba kationları saxlayan karkas quruluşlu, kristallik alümosilikatlardır. Alümosilikat karkasları [AlO₄] və [SiO₄] tetraedrlərin hər dörd oksigen atomunun iki tetraedr arasında ümumiləşərək, üç ölçüdə dövrü polimerləşməsi nəticəsində yaranır. Təkcə [SiO₄] tetraedrlərindən təşkil olunmuş karkaslar elektroneytraldır. Si atomları Al^{IV}-lə əvəz olduqda [(Al_xSi_{1-x})O₂]^x tərkibli polianion karkaslar yaranır. Karkasın mənfi yüklərinin neytrallaşdırılması kiçik yüklü və böyük ion radiuslu kationların quruluşa daxil olması ilə yerinə yetirilir. Həmin kationlar kristal qəfəsin böyük ölçülü seolit boşluqlarında yerləşir.

İlk sintetik seolitlər yüksək temperaturlarda, avtoklavlarda hidrotermal üsulla sintez edilmişdir. 50-ci illərin ortalarından başlayaraq seolitlərin 100°C-dən aşağı temperaturda, avtoklavsız sintez üsullarının hazırlanması onların sənayedə geniş miqyaslı tətbiqinə imkan yaratdı. Hazırda sintetik seolitlərin 100-dən artıq növü sintez edilmişdir. Bu seolitlərdən yalnız müəyyən struktur tiplərə aid olanları praktiki əhəmiyyət daşıyır. Sintetik seolitlər yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olan alümosilikat gellərin və amorf maddələrin, gillərin qələvi metal

hidroksidləri ilə işlənməsindən alınır. Seolitlərin tərkibi aşağıdakı empirik formul ilə göstərilir:



burada, M – qələvi və ya qələvi torpaq metalı, n – metalın valentidir.

AlO_4 – tetraedrləri ancaq SiO_4 tetraedrləri ilə birləşdiyindən $x \geq 2$ olur.

Sənaye miqyasında buraxılan müxtəlif quruluşlu seolitlərdə x-in qiyməti müxtəlifdir: A tip seolitlərdə $x=2$, X tip seolitlərdə $x=2,4+2,8$, daha yüksək silisiumlu Y tip seolitlərdə $x=4,8$ -dir. Hazırda SiO_2/Al_2O_3 nisbəti 10:1 qədər olan yüksək silisiumlu seolitlər sintez olunmuşdur. Sintez olunmuş 100-dən çox seolit 25-i quruluşca təbii seolitlərlə eynidir. Qızdırılma zamanı su molekulları seolit karkasından çıxır və bu zaman karkasda müxtəlif ölçülü molekulları adsorbsiya edə biləcək müntəzəm quruluşlu boşluqlar yaranır. Bu boşluqlar bir-biri ilə boş borular və “pəncərələrlə” əlaqədar olduğundan su və adsorbsiya olunmuş molekulların bir boşluqdan digərinə keçmə imkanı yaranır. Müxtəlif ion və molekulların boşluğa daxil olması onların ölçüləri ilə boşluğa daxil olduğu pəncərələrin ölçüsündən asılıdır. Seolit quruluşlarında müxtəlif növ boşluqların bir-birinə paralel və əlaqəli olması xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Seolitlər karkas boşluqlara bir-biri ilə hər üç istiqamətdə əlaqədar olan halda daha dəyərli olur. Belə ki, bu halda bir istiqamətdə boşluqlar bir-birindən təcrid olunarsa, digər istiqamətdə boşluqlar arasında əlaqə saxlanılır.

Müxtəlif seolitlərdə adsorbsiyanın öyrənilməsi ilə kristal daxili boşluqlar və boşluq pəncərələrinin həndəsi quruluşlarının mühüm əhəmiyyətə malik olduğu aşkar edilmişdir. Adsorbsiya edilən molekulun kinetik diametrindən və boşluq pəncərələrinin sərbəst diametrindən asılı olaraq, bir qisim molekullar boşluqlara daxil olur, digər qisim molekullar isə boşluqlara daxil ola bilmədiyindən sistemdən kənarlaşır. Elə buna görə də seolitlərə molekulyar ələklər də deyilir.

Məlum quruluşlu sintetik seolitlərdə kristal daxili boşluqların pəncərələri 6, 8, 10, 12 tetraedrlərdən təşkil olunmuş həlqələrdən ibarətdir. Bu pəncərələrə uyğun olaraq O_6 , O_8 , O_{10} , O_{12} – oksigen həlqəli pəncərələr deyilir. Sintetik X və Y tip seolitlərin, fojazitin boşluq pəncərələri 12 üzvlü oksigen həlqəsindən ibarətdir. Mordenit sintetik L və Ω (omeqa) seolitlərinin boşluqlara daxil olma pəncərələri də belə həlqələrdən təşkil olunub. O_{12} - üzvlü həlqənin sərbəst diametri müxtəlif seolitlər üçün həlqənin deformasiyaya uğramaq dərəcəsiindən və mübadilə kationlarının növündən asılı olaraq, 0,7-0,9nm arasında dəyişir. O_{10} - üzvlü oksigen pəncərələri təbii seolitlər üçün xarakterik deyildir. Belə pəncərələr pentasillər adlanan məsaməli kristallik silisium-oksidləri – silikalitlər və ZSM-5 tipli yüksək silisiumlu seolitlər üçün səciyyəvidir. O_8 – həlqəli pəncərələrə malik seolitlərə misal olaraq, NaA, şabazit, erionit, ZK-5 və s. seolitləri göstərmək olar. Səkkiz üzvlü oksigen pəncərələri həndəsi quruluşuna görə kəskin fərqlənən boşluqları birləşdirə bilər. U.M. Meyer seolit quruluşları arasında oxşarlıq və fərqləri göstərmək üçün törəmə struktur vahidlərindən istifadə etməyi təklif etmişdir. Belə struktur vahidlər seolitlərdə rast gəlinən səciyyəvi tetraedr konfigurasiyalarıdır. Bu konfigurasiyalarda yalnız silisium atomlarının yerləri göstərilir. Seolitlərdə ən çox rast gəlinən 4, 8, 6, 12 tetraedrlərdən təşkil olunmuş birqat və ikiqat, dördlük və altılıq həlqələridir. 24 tetraedrdən təşkil olunmuş struktur vahid isə kub oktaedr adlanır. NaX seolitində kub oktaedrlər iki qat dördlük həlqələrlə tetraqonal prizmalarla, X seolitdə isə ikiqat altılıq həlqələrlə hekzaqonal prizmalarla birləşirlər. Quruluşlarda iki tip - kiçik və böyük ölçülü boşluqlar əmələ gəlir. Kiçik ölçülü boşluqlar hər iki seolitdə eynidir. Böyük ölçülü boşluqlar da kəskin fərqlənir. Quruluşlarda əsas fərq böyük boşluqların pəncərələrinin ölçüsündədir. A seolitində böyük boşluqlar bir-biri ilə 8-üzvlü oksigen pəncərələri, X seolitində isə 12-üzvlü oksigen pəncərələri ilə birləşir. Sonuncu pəncərələrin sərbəst diametri daha yüksəkdir. Pəncərələrin diametri quruluşda iştirak edən kationun diametrindən də asılıdır.

Ona görə də keçmiş SSRİ-də seolitlərin təsnifatında kation və qəfəsin növü göstərilirdi. ABŞ və bir sıra başqa ölkələrdə giriş pəncərələrinin diametri (A") və qəfəsin növü göstərilir.

Müxtəlif markalı seolitlərin pəncərələrinin effektiv diametrləri aşağıda verilir:

MDB	ABŞ	d, nm
KA	3A	0,3
NaA	4A	0,4
CaA	5A	0,5
CaX	10X	0,8
NaX	13X	0,9

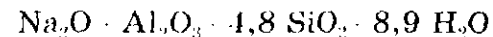
Bəzi karbohidrogen molekullarının kritik diametrlərinin ölçüləri nm-lə aşağıda verilmişdir:

Metan	0,40
C ₁₃ -C ₁₄ n-parafinlər	0,49
Benzol	0,57
Tsikloheksan	0,61
Yan zəncirdə bir metil qrupu saxlayan izoparafinlər	0,63
İki metil qrupu saxlayan parafinlər	0,67
Bir etil qrupu saxlayan parafinlər	0,72

KA seoliti yalnız su molekullarını adsorbsiya edir, çünki onun pəncərəsinin diametri su molekulunun kritik ölçüsünə uyğundur. NaA seoliti – su, H₂S, NH₃, CO₂, CH₃OH, etan, etilen, propilen, aşağı dienlər və alkinləri; CaA – karbon atomlarının sayı 20-yə qədər olan n-parafin və spirtləri, metil- və etil tiospirtlərini, etilenqlikolu; CaX – şaxələnmiş parafin və spirtləri, benzol, tsikloheksan və onun aşağı homoloqlarını adsorbsiya edir. Şaxələnmiş radikal saxlayan aromatik xassəli və yaxud molekul kütləsi yüksək olan birləşmələr CaX seoliti üzərində sorbsiya olunurlar.

Seolitlərin polyar adsorbent olması molekulların onun üzərində yalnız ölçülər fərqinə görə deyil, həmçinin onların doymamışlıq dərəcəsi və polyarlıq fərqlərinə görə də ayrılmasına imkan verir.

NaYseolit növünün tərkibi aşağıda verilmişdir:



burada, X növlü seolitlə müqayisədə NaY-də AlO₄ tetraedrlərin və uyğun olaraq kationların sayı iki dəfə az olur. X və Y seolitlərində giriş pəncərələrinin ölçüləri eynidir. Y seoliti turşuya qarşı yüksək davamlılığı ilə fərqlənir.

Sənaye miqyasında adsorbent kimi, CaA seolit növündən istifadə etməklə, 200-320°C temperaturda qaynayan kerosin-qazoyl fraksiyasından C₁₀-C₁₈ normal quruluşlu parafin karbohidrogenləri ayrılır. Ayrılmış normal quruluşlu parafinlərdən zülalların mikrobioloji sintezində və eləcə də ekoloji cəhətdən daha səmərəli yuyucu maddələrin alınmasında istifadə olunur. Adsorbsiya prosesi bir qayda olaraq, buxar fazada aparılır. Maye fazada aparıldıqda isə sorbsiya olunmayan komponentləri sorbent təbəqəsində təmiz ayırmaq çox çətin olur. Sistemdən normal quruluşlu parafinləri çıxarmaq üçün sıxışdırıcı kimi pentan, heksan, ammonyaqdan istifadə olunur. Həmçinin də kombine olunmuş üsul kimi, adsorbsion deparafinləşmə üsulu ilə birgə katalitik riforminq, izomerləşmə və alkilləşmə proseslərindən n-parafinlərin ayrılmasında müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. Bu proseslərdə n-parafinlərin CaA seolitində adsorbsiyası benzinin oktan ədədinin 13-21 vahid artmasına səbəb olur.

Seolitlərdən istifadə etməklə, parafinlərlə qarışıqdan şaxələnmiş C₁₀-C₁₈ alkenləri ayırmaq olar.

Seolitlər üzərində ksilolların ayrılması kristallaşma və ekstraksiya üsulu ilə müqayisədə, daha effektiv və iqtisadi cəhətdən daha əlverişlidir. Seolitlər qaz və mayələr üçün ən gözəl quruducu və küükürlü birləşmələrin isə uducusudur.

Reaktiv yanacaqların tərkibindən heteroatomlu və aromatik birləşmələri çıxarmaq üçün NaX və CaX sintetik seolitlərdən istifadə etmək olar. Aromatiksizləşdirilmiş kerosin fraksiyasından seolitlərin köməyiylə reaktiv yanacaqları üçün ən vacib göstərici olan yüksək istilik törətmə qabiliyyətinə malik bi- və tritsiklik naftenləri ayırmaq olar.

Seolitlər, qaz-adsorbsion xromatoqrafda neft fraksiyalarının analizində qeyri-mütəhərrik faza kimi də tətbiq oluna bilər.

4.7. Termodiffuziya

Termodiffuziya hadisəsi 1856-cı ildə K. Lüdviq tərəfindən kəşf edilmişdir. Termodiffuziya - bir neçə komponentdən ibarət sistemdə temperatur gradientinin (temperaturlar fərqi) yaranması ilə qatılıq gradientinin əmələ gəlməsidir. Lüdviq U-şəkilli boruya natrium-sulfat məhlulu dolduraraq borunun bir tərəfində 0°C, digər tərəfində isə 100°C temperatur yaratmış və müəyyən vaxtdan sonra borunun soyudulmuş hissəsində duz çöküntüsünün alınmasını müşahidə etmişdir.

1938-ci ildə Kluzius və Dikkel termodiffuziya kalonunu icad etdikdən sonra bu üsul qaz və maye qarışıqlarının, həmçinin neft fraksiyalarının ayrılmasında tətbiq edildi.

İki bir-birinin içərisində 0,25-0,5mm məsafədə yerləşən silindrlərdən ibarət termodiffuziya kalon növü daha geniş yayılmışdır. Ayrılacaq qarışıq iki silindr arasında yerləşdirilərək, silindrlərdən biri qızdırılır, digəri isə soyudulur. Bu zaman termodiffuziya prosesi baş verir və qatılıq gradienti yaranmağa başlayır. Yəni daha çox karbon atomu saxlayan və qaynama temperaturu yüksək olan karbohidrogen molekulları soyudulmuş kalonun səthinə toxunaraq aşağı istiqamətdə hərəkət edir. Qaynama temperaturları eyni olan komponentlərdən molyar həcmi kiçik olanlar soyuq silindrin səthinə tərəf istiqamətlənir. Qaynama temperaturu və molyar həcmi eyni olduqda isə soyuq silindrə tərəf səthi kiçik komponentlər hərəkət edir.

Termiki diffuziyadan istifadə edərək qaynama temperaturu yaxın olan izoquruluşlu parafin və naften qarışığını, tsikllərin sayına görə tsikloparafinlər qarışığından mono-, bi- və politsiklik parafinlər konsentrasiyalarını, 150-240°C fraksiyasından adamantanlar konsentrasiyalarını, bir çox birləşmələrin sis-, trans- izomerlərini ayırmaq olur. Sonuncuya sis- və trans-dekalinin ayrılmasını misal göstərmək olar.

Balaxanı neftinin 200-225°C temperaturda qaynayan aromatisizləşmiş fraksiyasının termiki diffuziyasından alınan nəticələr cədvəl 4.4-də verilmişdir.

İzoparafinlər birinci dörd fraksiyada kalonun yuxarısında, tritsikloparafinlər isə axırncı üç fraksiyada toplanır.

Termodiffuziya kalonunun konstruksiyasını dəyişməklə üsulun effektivliyini artırmaq olur.

Termiki diffuziya üsulunun bəzi çatışmazlıqları da vardır: tarazlıq uzun müddətə yaranır, məhsuldarlığı çox aşağıdır. Bununla yanaşı, özlülük indeksi yüksək, donma temperaturu aşağı olan yağların alınmasında istifadə olunması təklif olunur. Bir çox ölkələrdə məhsuldarlığı sutkada 9 ton olan özlülük indeksi yüksək olan yağlar istehsal edən qurğular yaradılmışdır.

Cədvəl 4.4

Balaxanı neft fraksiyasının (200-225°C) termodiffuziyasından alınan nəticələr

Analiz şəraiti: kalonun hündürlüyü - 140 sm, kalonlararası məsafə - 0,3 mm, temperaturlar fərqi - 85°C, təcrübə müddəti - 100 saat.

Fraksiya nömrəsi	Kütlə tərkibi, %			
	İzoparafin	Monotsiklik parafinlər	Bitsiklik parafinlər	Tritsiklik parafinlər
1	33,0	55,0	12,0	-
2	24,0	58,5	17,5	-
3	21,6	55,8	22,6	-
4	12,0	52,3	35,6	-
5	4,0	50,3	45,7	-
6	4,5	44,8	50,7	-
7	4,1	31,0	50,3	14,1
8	-	22,4	52,5	25,8
9	-	16,7	43,9	39,4

Membrandan diffuziya. Maye və qaz qarışığının polimer membrandan diffuziya ilə ayrılma üsulu - ayrılan molekulların formaca bir-birindən fərqlənməsinə və onların membranın materialında həll olmalarına əsaslanır.

Molekulun en kəsiyi nə qədər kiçik olursa diffuziya sürəti bir o qədər yüksək olur. p-Ksilolun ksilollar qarışığından, normal və şaxələnməmiş parafinlərin bir-birindən ayrılması göstərilən prinsipə əsaslanır.

Parafinlərin aromatiklərdən ayrılması karbohidrogenlərin membran materialında həll olma fərqinə əsaslanır. 3-Metilsulfolenlə plastifikasiya edilmiş vinilidenflüoriddən membran alınır.

Maddə molekullarının məsaməsiz polimer membrandan digər tərəfə keçməsi üç mərhələdə (sorbsiya, diffuziya

və əks tərəfə desorbsiya) gedir. Sorbsiya və desorbsiya prosesi diffuziyaya nisbətən sürətlə gedir. Prosesin sürəti, molekulun ümumi keçid sürətləri cəmi ilə təyin olunur. Fik qanununa uyğun olaraq keçid sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$v = D(C_2 - C_1) / L$$

burada, D – diffuziya əmsalı; L – membranın qalınlığı, C₁ və C₂ – membranın səth sərhədlərində komponentin qatılığdır.

Diffuziya sürəti membranın qalınlığı ilə tərs mütənəsbidir. Buna görə də prosesin məhsuldarlığını yüksəltmək üçün adətən nazik polimer təbəqəsindən (0,01-0,1 nm) istifadə olunur. Membranın qalınlığı onun materialının mexaniki davamlılığı ilə müəyyən olunur.

Səthi-aktiv maddələrin sulu məhlulundan karbohidrogen qarışığının ayrılmasında maye membran kimi istifadə oluna bilər. Məs., parafin və aromatik karbohidrogenlər qarışığından aromatik karbohidrogenlər yüksək seçiciliklə pərdəni keçərək həlledicinin tərkibində toplanır, parafin karbohidrogenləri isə sulu emulsiyada qalır. Maye membranlardan istifadə etməklə heksan-benzol, heptan-toluol və s. qarışıqlarını öz tərkib hissələrinə ayırmaq olar.

Membrandan diffuziya ən perspektiv üsullardan biri hesab olunur.

4.8. Kimyəvi üsullar

Əvvəllər neft və neft məhsullarının analizində və ayrılmasında kimyəvi üsullardan geniş istifadə olunurdu. Hazırda xromatografiyanın inkişafı, bir çox fiziki-kimyəvi üsulların meydana gəlməsi ilə əlaqədar kimyəvi üsullar demək olar ki, öz əhəmiyyətini itirmişdir. Lakin bəzi hallarda, məs., heteroatomlu və doymamış birləşmələrin neft fraksiyalarından çıxarılmasında və həmçinin müəyyən analizlərin tamamlanmasında hələ də kimyəvi üsullardan istifadə olunur.

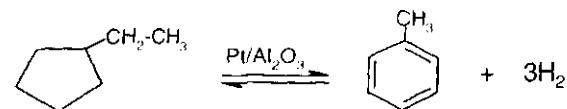
Kimyəvi üsullar, komponentlərin hidrogenləşmə, dehidrogenləşmə, izomerləşmə, sulfolaşma, halogenləşmə və s.

kimi reaksiyalarda reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin müxtəlif olmalarına əsaslanır.

İzopren və butadieni asətilen sırası birləşmələrindən təmizləmək üçün selektiv hidrogenləşmə reaksiyasından istifadə olunur. Neft fraksiyalarının tərkibində olan istər beş və istərsə də altı üzvlü naften karbohidrogenlərinin miqdarını təyin etmək üçün birgə kimyəvi üsullardan istifadə olunur. Bunun üçün əvvəlcə altı üzvlü, yəni tsikloheksan və onun törəmələri dehidrogenləşmə prosesinə uğradılır:



Alınan aromatik karbohidrogenlər sulfolaşma və ya adsorbsion xromatografiya vasitəsilə ayrılır və onun miqdarına görə tədqiq olunan fraksiyanın tərkibində olan tsikloheksan və onun törəmələrinin miqdarı təyin olunur. Sonra fraksiyanın qalan hissəsinin tərkibində olan beş üzvlü naftenlər tsiklin böyüməsi ilə gedən katalitik izomerləşmə reaksiyasına uğradılır:



Yenidən əvvəlki əməliyyat təkrar edilərək tədqiq olunan fraksiyanın tərkibində olan beş üzvlü naften karbohidrogenlərinin miqdarı təyin edilir. Katalitik hidrogenləşmə reaksiyasından istifadə etməklə neft fraksiyalarının tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrin miqdarı müəyyən olunur. Ksilollar və etilbenzol qarışığını mərhələli sulfolaşdırma və alınan sulfoturşuların hidrolizi ilə öz tərkib hissələrinə ayırmaq olar.

Karbohidrogenlərin ayrılmasında mikrobioloji üsul çox maraqlıdır. Belə ki, mikroorqanizmlərdən mənimseyici mühit kimi istifadə etdikdə neft fraksiyası parafinsizləşir və bununla yanaşı sintetik zülal da alınır. Mikrobioloji üsulla neft fraksiyalarının kükürdsüzləşdirilməsi də təklif olunmuşdur.

FƏSİL 5

NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARININ TƏRKİBİNİN TƏDQIQI

Daha səmərəli neft emalı kompleksinin seçilməsi, onların modelləşdirilməsi, neft emalı qurğularının istehsal gücünün əsaslandırılması, həmçinin də neftin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar fikirləri daha da genişləndirmək və neft geologiyasının bəzi məsələlərinin həlli üçün neftin kimyəvi və fraksiya tərkibini bilmək vacibdir.

Neft və neft fraksiyalarının təhlilində element, fərdi, qrup, struktur-qrup analiz üsullarından istifadə olunur. Lakin hazırda fiziki-kimyəvi analiz üsulları texnikasının inkişafı, günün tələblərinə cavab verməyən element tərkibinin təyindən neft fraksiyalarının fərdi və qrup tərkibinin tədqiqinə keçməyə imkan verdi. Artıq qaz və benzin fraksiyalarının fərdi karbohidrogen tərkibi tam identifikasiya edilmiş, kerosin-qazoyl fraksiyalarının (C_{20} -ə qədər) qrup tərkibinin öyrənilməsi və bəzi fərdi komponentlərinin identifikasiya üsulları işlənib hazırlanmışdır.

Neftin yağ fraksiyalarının və qatran-asfalt maddələrinin yalnız bəzi fərdi birləşmələri identifikasiya olunmuşdur. Bu fraksiyaların, hibrid quruluşlu da daxil olmaqla, qruplara ayrılma məsələsi demək olar ki, hələ də tam həll olunmamışdır. Hazırda müasir analiz üsullarının (NMR-spektroskopiya, kütlə-spektroskopiya və s.) köməyi ilə neftin yüksək molekullu fraksiyalarının struktur-qrup analizi edilərək alifatik, naften, aromatik quruluşlarda olan karbonun və bütün fraqmentlərdə hidrogenin miqdarı, aromatik və doymuş naften həlqələrinin isə orta sayı təyin edilmişdir.

5.1. Element tərkibinin təyini

Bəzi məsələlərin həllində neftin element tərkibini bilmək lazımdır. Məsələn, neftin emal üsulunun düzgün seçilməsində, bəzi proseslərin material balansının tərtib olunmasında və s.

Neftin tərkibində heteroatomların (S, O, N) olması xüsusi təmizləmə qurğularının tikilməsini tələb edir. Bunun üçün həmin elementlərin miqdarı haqqında məlumat olmalıdır.

Əslində neftin tərkibində kükürd, oksigen və azotun miqdarı (kütlə) o qədər də çox deyil, nadir hallarda onların ümumi miqdarı 3-4%-dən çox olur. Lakin bu elementlərin hər birinin kütlə vahidinə, karbohidrogen radikalının 15-20 kütlə vahidi düşür, neftin karbohidrogen hissəsinin payına isə ümumi neftin yalnız 40-50%-i düşür.

Neft və neft məhsullarının element tərkibinin əsas hissəsini karbon (83-87%) və hidrogen (12-14%) təşkil edir. Onların miqdarını və bəzi hallarda isə onların nisbətini bilmək müəyyən proseslərin hesabı üçün əhəmiyyət kəsb edir; hidrogenin miqdarının karbonun kütlə miqdarına olan nisbətini ($H/C \cdot 100$) bilərək hidrokrekinq prosesindən lazımı keyfiyyətdə məhsul almaq üçün sistemə tələb olunan miqdarda hidrogen verilir. Benzində $H/C \cdot 100$ nisbəti 17-18, neftdə 13-15, ağır fraksiyalarda isə 9-12-ə bərabərdir.

Katalitik krekinq prosesində reaksiya məhsulları arasında hidrogenin yenidən paylanması gedir. Proses ən yüksək səviyyədə gedərsə onda 75-80% benzin alınır. Əslində isə sənaye miqyasında aparılan katalitik krekinq prosesində sıxlaşma reaksiyaları və qaz əmələgəlmə hesabına benzinin çıxımı 40-50%-ə qədər azalır.

Neft sənayesində başqa proseslərin hesabı üçün də element tərkibi haqqında məlumatın olması vacibdir; o cümlədən yanma, hidrogenləşmə, koklaşma və s.

Dər yağ fraksiyaları və ağır qalıqlardan fərdi birləşmələri ayırmaq təcrübi olaraq mümkün deyil. Lakin element və struktur-qrup tərkibi haqqında əldə edilən nəticələr həmin fraksiyaların tərkibinə daxil olan birləşmələrin quruluşu haqqında təsəvvürlərin genişlənməsinə və «orta» molekul modelini qurmağa imkan verir.

Karbon və hidrogen elementlərinin analizi, neft məhsulunun oksigen axınında qalıqsız karbon qazı və suya qədər yandırılması ilə aparılır. Tutulmuş karbon qazı və suyun miqdarına görə göstərilən elementlərin miqdarı hesablanır. Təyinat zamanı yanma məhsulları əvvəlcə kükürd oksidləri, halogenlər və başqa qarışıqlardan təmizlənir.

Kükürdün miqdarı isə müxtəlif üsullarla təyin olunur. Yüngül neft məhsulları üçün lampa üsulundan və ya kvarts boruda yandırılmadan istifadə olunur. Orta və ağır neft məhsulları üçün nümunənin kalorimetrik bombada yandırılması və kondensatın yuyulma metodu ilə analizi daha əlverişli hesab olunur.

Azotun miqdarı Düma və ya Keldal üsulları ilə təyin olunur. Düma üsulu, neft məhsullarının bərk oksidləşdiricilər – mis-oksidi (II) üzərində karbon-4-oksidi axınında oksidləşməsinə əsaslanır. Əmələ gələn azot oksidləri, mislə azota qədər reduksiya olunur. Karbon qazı tutulduqdan sonra azotun həcminə görə neft məhsulunda olan azotun miqdarı təyin edilir. Keldal üsulunda neft məhsulu qatı sulfat turşusu ilə oksidləşdirilir. Əmələ gələn ammonium-sulfat qələvi ilə işləndikdə ayrılan ammoniyak, titri müəyyən edilmiş turşu ilə tutulur. Nəticəyə əsasən azotun miqdarı hesablanır.

Oksigenin faizlə miqdarı isə yüz ilə elementlərin faizlə miqdarlarının cəmi arasındakı fərqə əsasən tapılır. Bu yolla alınan nəticə dəqiq hesab olunmur. Oksigenin birbaşa təyini üçün başqa üsul da mövcuddur: neft məhsullarının platinləşdirilmiş qrafit və mis-oksidi iştirakı ilə inert qaz axınında qravimetrik pirolizindən alınan karbon-dioksidə görə oksigenin miqdarı təyin olunur.

5.2. Qrup tərkibinin təyini

Hazırda qaz-maye xromatoqrafiyasından istifadə etməklə dar benzin və hətta kerosin fraksiyalarını fərdi karbohidrogenlərə ayırmaq olar. Xromatoqrafik analiz nisbətən tez başa gəlsə də, mürəkkəb qarışığın xromatoqramlarının identifikasiyası və hesablanma əməliyyatı xeyli zəhmət tələb edir. Texniki məqsədlər üçün isə çox hallarda belə dəqiq analize ehtiyac duyulmur, karbohidrogenlərin siniflər üzrə miqdarını (qrup tərkibini) bilmək kifayət edir.

Neft emalı sənayesində neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunan üsulları dörd yerə bölmək olar; fiziki, kimyəvi, fiziki-kimyəvi və kombinə olunmuş.

Kimyəvi üsul – hər hansı sinif karbohidrogenlərin (aromatik və olefin sırası) uyğun reagentlə qarşılıqlı təsir

reaksiyasına əsaslanır. Bu zaman götürülmüş nümunənin həcmnin dəyişməsinə və ya alınan maddənin miqdarına əsasən hər hansı sinif karbohidrogenin ümumi miqdarı təyin edilir. Məsələn, olefinlərin sulfat turşusunda udulması.

Fiziki-kimyəvi üsul – hər hansı sinif karbohidrogenlərin həlledicilərlə ekstraksiyasına və ya adsorbentlər üzərində adsorbsiyasına əsaslanır. Məsələn, aromatik sıra birləşmələrin anilin, dimetil-sulfoksid ilə ekstraksiyası və ya silikogel üzərində adsorbsiyası.

Kombinə olunmuş üsul - qrup karbohidrogenlərin ayrılmasında iki üsuldən birgə istifadə olunmasına əsaslanır. Məsələn, fraksiyanın tərkibindən aromatik karbohidrogenlər fiziki və ya kimyəvi üsulla ayrılmamışdan əvvəl və sonra onun sabitləri (anilin nöqtəsi, sıxlığı və s.) təyin edilir. Bu üsul neft təcrübəsində daha geniş yayılmışdır.

Fiziki üsul – neft və neft fraksiyalarının optik xassələrinin təyin olunmasına əsaslanır.

Yuxarıda göstərilən uyğun üsullardan istifadə etməklə benzin fraksiyasının qrup tərkibi təyin olunur. Lakin yüksək temperaturalarda qaynayan fraksiyaların kimyəvi tərkibi benzin fraksiyasına nisbətən daha mürəkkəb olduğundan onların qrup tərkibi deyil, struktur-qrup tərkibi təyin edilir. Çünki orta və ağır neft fraksiyalarının tərkibi əsas etibarilə müxtəlif sinif karbohidrogen fraqmentlərindən təşkil olunmuş hibrid quruluşlu birləşmələrdən ibarətdir.

Benzinin qrup tərkibi. Benzinin qrup tərkibini anilin nöqtəsi, adsorbsion xromatoqrafiya (FİA) və refraktometrik (dispersimetrik) üsullardan istifadə etməklə təyin etmək olar. Bunlardan anilin nöqtəsi üsulu daha geniş yayılmışdır.

Bu üsulla tədqiq olunan benzinin (aromatik karbohidrogenlər çıxarılmamışdan əvvəl və sonra) anilinində həllolma temperaturu təyin edilir və alınmış t_2-t_1 (anilin nöqtəsi) fərqinə əsasən aromatik karbohidrogenlərin % -lə kütləsi (A) hesablanır:

$$A = K(t_2 - t_1)$$

burada, K – aromatik karbohidrogenlərin anilin əmsalı olub, qarışığın anilin nöqtəsini 1°C aşağı salan aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; t_1 və t_2 – uyğun olaraq, ilkin və dearomatikləşmiş benzinin anilin nöqtələridir.

Aromatik karbohidrogenlərin quruluşundan və miqdarından asılı olaraq K -nın qiyməti dəyişir. Buna görə də benzin əvvəlcə defleqmatörə kolbada tərkibcə bir-birinə yaxın dar standart aromatik karbohidrogenlər fraksiyalarına ayrılır: $60-95^{\circ}\text{C}$ (benzol), $95-122^{\circ}\text{C}$ (toluol), $122-155^{\circ}\text{C}$ (ksilol) və qalıq. Hər bir fraksiyanın tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyin olunur.

Fraksiyalar üzrə K -nın qiyməti aşağıdakı kimi dəyişir:

Fraksiya, $^{\circ}\text{C}$	60-95	95-122	122-155	155-175
Fraksiyalarda aromatiklərin miqdarı (kütlə), % 20-ə qədər	1,20	1,22	1,30	1,40
20-40	1,18	1,20	1,22	1,30

Sonra isə götürülən benzində olan aromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$A = (A_1B_1 + A_2B_2 + \dots + A_nB_n) / 100$$

A_1, A_2, \dots, A_n - ayrı-ayrı fraksiyalarda aromatiklərin miqdarı (kütlə, %),
 B_1, B_2, \dots, B_n - benzindən ayrılan fraksiyaların miqdarı (kütlə, %).

Qeyd olunduğu kimi anilin nöqtəsi üsulu ilə benzinin qrup tərkibini təyin edərkən ilkin məhsuldan aromatik karbohidrogenlər ayrılır. Bunun üçün ya kimyəvi (98-99%-li sulfat turşusu ilə sulfolaşma), ya da fiziki-kimyəvi (adsorbsion) üsuldan – silikogel üzərində xromatoqrafiyadan istifadə olunur.

Sulfolaşma üsulu ilə aromatiklərin həcmi miqdarı (A) aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$A = \frac{(V - V_1) \cdot 100}{V \cdot d}$$

burada, V – götürülən benzinin həcmi, ml; V_1 - sulfolaşmayan hissənin həcmi, ml; d – həmin benzinin xüsusi kütləsidir.

Neftin ikinci emalından alınan benzinlərin qrup tərkibini təyin etdikdə onun tərkibində olan doymamış birləşmələr nəzərə alınmalıdır.

Naften karbohidrogenlərinin miqdarını təyin etmək üçün, tədqiq olunan benzinin qaynama temperaturu intervalında qaynayan təmiz naften və parafinlərin anilin nöqtələrindən istifadə edilir. Sonra isə fərqlə görə parafinlərin miqdarı hesablanır (bu barədə ətraflı məlumat «Neft Kimyasından təcrübi məşğələlər» dərs vəsaitlərində verilmişdir).

5.3. Orta və ağır neft fraksiyalarının struktur-qrup tərkibinin təyini

Struktur-qrup analizində tədqiq olunan fraksiyanı təşkil edən hibrid quruluşlu birləşmələr (parafin, naften, aromatik karbohidrogen fraqmentlərindən təşkil olunmuş) qarışığı vahid «orta (statistik) molekul» kimi nəzərdə tutulur. Sonuncunun xassələri ayrı-ayrı karbohidrogen fraqmentlərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

Struktur-qrup analizi vasitəsilə orta və ağır fraksiyaların tərkibini təşkil edən hibrid quruluşlu birləşmələrin fraqmentlərinin nisbi miqdarı haqqında müəyyən bir nəticəyə gəlmək olur. Struktur-qrup analizindən alınan nəticələri müxtəlif formalarda ifadə etmək olar: tədqiq olunan nümunənin orta molekul kütləsinə uyğun gələn «orta molekul»da təyin edilmiş həlqələrin sayı (ümumi, aromatik və tsikloalkan); fraqmentlərin tapılmış miqdarı (kütlə); faizlə tapılmış aromatik, tsikloalkan həlqələri və alkil əvəzediciləri; «orta molekul»da hesablanmış (%-lə) müxtəlif fraqmentlərdə paylanan karbon atomu.

Struktur-qrup analizi 1932-ci ildə Vaterman, Flyuqter və Van-Vesten tərəfindən əsaslandırılmış və təklif edilmişdir. Müəlliflər birbaşa struktur-qrup analiz üsulunu işləyib hazırlamışlar. Bu isə göstərilən üsulun sonrakı bütün modifikasiyaları üçün əsas olmuşdur. Birbaşa üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, tədqiq olunan fraksiyada «orta molekul»da fraqmentlərin nisbəti aromatik həlqələr hidrogenləşdirilənə qədər və sonra həmin fraksiyanın molekul kütləsi və element tərkibi təyin olunmaqla tapılır. Orta statistik qiymətlər almaq üçün, bu üsuldan istifadə edərkən əsaslandırılmış fərziyyələr qəbul olunur:

bütün həlqələr (alitsiklik və aromatik) altı üzvlüdür və politsiklik sistemlər katokondensləşmiş vəziyyətdədir. Bu üsulun mürəkkəbliyi ondan ibarətdir ki, hidrogenləşmə əlavə reaksiyalar getmədən aparılmalı və hidrogenləşmədən əvvəl və sonra element tərkibi çox dəqiq təyin edilməlidir. Hər iki əməliyyat mürəkkəbdir və çox zəhmət tələb edir. Sonralar bir çox tədqiqatçılar tərəfindən struktur-qrup analizinin daha az zəhmət tələb edən sadə formaları (həlqə analizi, sıxlıq üsulu və s.) işlənib hazırlanmışdır.

1947-ci ildə Tademin təklif etdiyi struktur-qrup analiz variantı (n-ρ-M üsulu) daha sadədir və əməliyyat tez başa çatır. Ona görə bu üsuldan orta və ağır fraksiyaların tərkibinin tədqiqində bu günə qədər də geniş istifadə olunur. «Orta molekul»un fraqmentlərində karbonun paylanması və həlqələrin miqdarı təcrübi təyin edilmiş fiziki sabitlər əsasında düstur və ya nomogramlardan istifadə etməklə hesablanır. Bu məqsədlə fraksiyanın şüasındırma əmsalı ($\pm 0,0001$ dəqiqliklə), sıxlığı ($\pm 0,0002$ dəqiqliklə) və molekul kütləsi ($\pm 3\%$ dəqiqliklə) təyin olunur.

Göstərilən fiziki sabitlərlə fraksiyanın tərkibi arasında xətti asılılığın olması müəyyən edilmişdir:

$$C = a \Delta\rho + b \Delta n + c / M$$

burada, C – fraksiyanın «orta molekul»unda ümumi karbon atomlarının sayından hər hansı quruluş fraqmentinə düşən karbon atomunun payı, %; M – molekul kütləsi; $\Delta\rho$ – tədqiq olunan fraksiya ilə maye halında olan, sonsuz uzunluqlu parafinlərin xüsusi kütlələri arasındakı fərq; Δn – şüasındırma əmsalları fərqi; a, b, c – sabitlər, çox sayda neft fraksiyalarının öyrənilməsi əsasında hesablanmış sabitlərdir.

Həlqələrin sayını (K) hesablamaq üçün də oxşar düstur müəyyən edilmişdir:

$$K = a' M \Delta\rho + b' M \Delta n + c' / M$$

burada, a', b', c' – sabitlərdir.

Bu üsuldan tərkibində kükürd, oksigen və azotun miqdarı uyğun olaraq 2; 0,5; 0,5%-dən çox olmayan və qaynama temperaturu 220°C-dən yüksək olan neft fraksiyalarının struktur-qrup tərkibinin təyində istifadə olunur.

Yuxarıda göstəriləni kimi, əvvəlcə tədqiq olunan fraksiyanın 20°C-də piknometrə sıxlığı, refraktometrə şüasındırma əmsalı, krioskopik üsulla molekul kütləsi təyin edilir. Fraksiya yüksək özlülüyə malikdirsə və ya bərk olarsa, bu halda onun göstərilən sabitləri 70°C-də təyin olunur. Fraksiyanın tərkibində kükürdün miqdarı məlum deyilsə, onda kükürdün miqdarı təyin edilir (% -lə).

«Doymuş» parafinlər üçün aşağıdakı sabitlər qəbul olunur:

$$\begin{aligned} n_D^{20} &= 1,4750; & n_D^{70} &= 1,4600; \\ \rho_4^{20} &= 0,8510; & \rho_4^{70} &= 0,8280; \end{aligned}$$

Həlqələrin miqdarı və karbonun «orta molekul»da paylanması aşağıdakı düsturlarla hesablanır. Hesablamayı sadələşdirmək üçün V, W, X, Y faktorlarının qiymətləri əvvəlcədən müəyyən edilir. Sonra isə onların qiymətindən asılı olaraq, bu və ya digər düsturdan istifadə etməklə, karbonun fraqmentlərdə paylanması və həlqələrin miqdarı hesablanır.

Maye neft məhsulları üçün:

$$\begin{aligned} V &= 2,51(n - 1,4750) - (\rho - 0,8510); \\ W &= (\rho - 0,8510) - 1,11(n - 1,4750). \end{aligned}$$

Sonra aromatik həlqələrdə karbonun kütlə payı ($C_{ar}, \%$) hesablanır:

$$\begin{aligned} V > 0 \text{ olduqda} & \quad C_{ar} = 430V + 3660/M \\ V < 0 \text{ olduqda} & \quad C_{ar} = 670V + 3660/M \end{aligned}$$

«Orta molekul»da karbonun ümumi miqdarı ($C_{ii}, \%$) aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$\begin{aligned} W > 0 & \quad C_{ii} = 820W - 3S + 10000/M \\ W < 0 & \quad C_{ii} = 1440W - 3S + 10600/M \end{aligned}$$

burada, S – tədqiq olunan fraksiyada kükürdün kütlə payıdır, %.

Naften həlqələrində karbonun kütlə payı ($C_n, \%$) isə fərqə əsasən hesablanır:

$$C_n = C_{ii} - C_{ar}$$

Alkil törəmələrindəki karbonun kütlə payı da ($C_{al}, \%$) fərqə görə hesablanır:

$$C_{al} = 100 - C_{ii}$$

Fraqmentlər üzrə karbonun miqdarı hesablandıqdan sonra «orta molekul»da aromatik (H_{ar}) və naften həlqələrinin (H_n) sayı hesablanır:

$$V > 0 \text{ olduqda } H_{ar} = 0,44 + 0,05MV;$$

$$V < 0 \text{ olduqda } H_{ar} = 0,44 + 0,08MV.$$

Ümumi həlqələrin sayı (H_{ii}):

$$W > 0 \text{ olduqda } H_{ii} = 1,33 + 1,146M (W - 0,005S);$$

$$W < 0 \text{ olduqda } H_{ii} = 1,33 + 1,180M (W - 0,005S).$$

Naften həlqələrinin sayı (H_n) fərqə görə hesablanır:

$$H_n = H_{ii} - H_{ar}$$

Tədqiq olunan fraksiya bərk və ya yüksək özlülüyə malikdirsə, yuxarıda göstərilən hesablamalar aşağıdakı düsturlar üzrə yenidən aparılır:

$$x = 2,42(n - 1,4600) - (\rho - 0,8280);$$

$$y = (\rho - 0,8280) - 1,11(n - 1,4600)$$

Aromatik həlqələrdə karbonun miqdarı:

$$x > 0 \text{ olduqda } C_{ar} = 410X + 3660/M$$

$$x < 0 \text{ olduqda } C_{ar} = 720X + 3660/M$$

«Orta molekul»da karbonun miqdarı (C_{ii}):

$$Y > 0 \text{ olduqda } C_{ii} = 775Y - 3S + 11500/M$$

$$Y < 0 \text{ olduqda } C_{ii} = 1400Y - 3S + 12100/M$$

Naften həlqələrində karbonun miqdarı:

$$C_n = C_{ii} - C_{ar}$$

Alkil əvəzində karbonun miqdarı:

$$C_{al} = 100 - C_{ii}$$

Aromatik həlqələrin sayı:

$$X > 0 \text{ olduqda } H_{ar} = 0,41 + 0,055MX$$

$$X < 0 \text{ olduqda } H_{ar} = 0,41 + 0,080MX$$

Naften həlqələrinin sayı:

$$H_n = H_{ii} - H_{ar}$$

«Orta molekul»da bütün fraqmentlər üzrə karbonun miqdarını və həlqələrin sayını neft kimyasına aid praktikumlarda verilmiş nomogramlardan istifadə etməklə də müəyyən etmək olar.

MDB ölkələrində kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analizində qrup və struktur-qrup analizi üsullarının hər ikisindən birgə istifadə edilir, yəni tədqiq olunan fraksiya əvvəlcə silikagel üzərində adsorbsion ayrılmaya uğradılaraq parafin-naften hissəyə və 4-5 qrup aromatiklərə ayrılır, sonra isə ayrılmış hər bir qrup karbohidrogenlər n-ρ-M üsulu ilə və ya müasir fiziki-kimyəvi üsullarla analiz edilir.

1970-ci illərdən başlayaraq təcrübədə orta və ağır neft məhsullarının, həmçinin neft qalıqlarının quruluşunun tədqiqində müasir fiziki-kimyəvi analiz üsullarından daha geniş istifadə olunur. Aparılan belə kompleks analiz neftin tərkibində olan yüksək molekullu birləşmələrin quruluşu haqqında daha geniş məlumat verməyə imkan vermişdir.

Hazırda işlənib hazırlanan inteqral-struktur analiz (İSA) sxemindən geniş istifadə olunur. İSA element tərkibi, orta molekul kütləsi, heteroatomların müxtəlif funksional qruplar üzrə paylanması və müxtəlif fiziki-kimyəvi analizdən alınan nəticələrdən istifadə etməklə aparılır.

5.4. Xromatoqrafik analiz üsulları

Xromatoqrafiya – qeyri-mütəhərrik fazadan arası kəsilmədən keçən komponentlər qarışığının iki faza (qeyri-

mütəhərrik və mütəhərrik) arasında paylanması əsaslanan fiziki-kimyəvi ayrılma və analiz üsuludur.

Xromatoqrafik analiz təbiətşünas M.S.Svetin adı ilə bağlıdır. O, 1903-cü ildə üsulun mahiyyətini qısa şərh edərək, maye-adsorbsion variantın köməyi ilə müxtəlif rənglərdən ibarət yarpaqların xlorofil pigmentlərinin tərkib hissələrinə ayrılmasının tətbiqinin təcrübi mümkün olmasını göstərdi. Buradan da xromatoqrafiya – (rənglərin qeydiyyatı) üsulu ortaya çıxdı. Sonra bu üsulun rəngsiz maddələrin də ayrılmasında tətbiqinin mümkün olması aşkar edildi.

Hazırda xromatoqrafiyanın müxtəlif əlamətlərinə görə təsnif edilmiş bir neçə növü məlumdur:

I. Ayrılmanın əsasını təşkil edən, prosesin təbiətindən asılı olaraq - adsorbsion, paylanma və çökmə xromatoqrafiya növləri:

a) adsorbsion xromatoqrafiya - qarışığın tərkibini təşkil edən komponentlərin bərk adsorbent səthində adsorbsiya olunmasının müxtəlifliyinə əsaslanır; b) paylanma xromatoqrafiya - ayrılan maddələrin iki maye və ya maye və qaz fazaları arasında paylanma əmsallarının müxtəlif olmasına əsaslanır; c) çökmə xromatoqrafiya - qarışıqdakı maddələrdən bu və ya digərinin reaktiv (çökdürücü) ilə çöküntü şəklində ayrılmasına əsaslanır.

II. İstifadə olunan fazanın aqrekat halına görə təsnifatı daha geniş yayılmış və onun aşağıdakı növləri vardır:

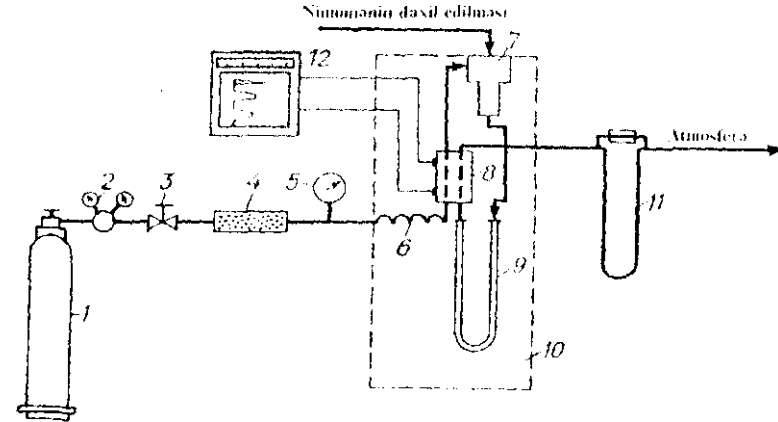
- qeyri-mütəhərrik faza kimi maye (adsorbent üzərinə hopdurulmuş), mütəhərrik faza kimi isə qaz daşıyıcısı götürülürsə onda buna paylayıcı qaz-maye xromatoqrafiya (QMX) deyilir. QMX-nin temperaturu proqramlaşdırılmış kapilyar kalonu variantları vardır;
- mütəhərrik faza maye olduqda, bu paylayıcı maye xromatoqrafiya (PMX) adlanır. Bunun da kalonlu, kağız xromatoqrafiya variantları mövcuddur;
- qeyri-mütəhərrik faza bərk (adsorbent), mütəhərrik faza qaz götürülürsə (qaz-daşıyıcı), buna qaz adsorbsion xromatoqrafiya (QAX) deyilir. Kalonun temperaturu proqramlaşdırılmış variantı da məlumdur;
- mütəhərrik faza kimi, maye götürülürsə buna maye adsorbsion xromatoqrafiya (MAX) deyilir. MAX-nin də kalonlu, iondəyişdirici, nazik təbəqəli variantları vardır.

III. Analizin aparılma metodikasına görə xromatoqrafiyanın frontal, elyuent və sıxışdırıcı növləri mövcuddur.

Neft-kimya və neft-emalı sənayesində bütün fiziki-kimyəvi və fiziki üsullara həmçinin, xromatoqrafiyanın başqa növlərinə nisbətən qaz-maye xromatoqrafiyasından daha geniş istifadə olunur. QMX 1952-ci ildə Ceymsən və Martin tərəfindən kəşf olunmuşdur. Bu üsul aşağıdakı üstünlüklərə malikdir:

- a) qısa müddətdə (0,5-1 saat müddətində) yüksək ayırma qabiliyyətinə və dəqiqliyə malikdir. Nəzəri boşqabların sayı təxminən 10^6 (kapilyar kalonlarda) olur;
- b) yüksək həssaslığa malikdir. Tədqiq olunan maddənin tərkibində $10^{-10}\%$ mikroqarışıqı belə təyin etməyə imkan verir;
- c) ekspres analiz üsulu hesab olunur;
- d) analiz üçün az miqdar maddə tələb olunur (0,1mq);
- e) həssaslığı yüksək olan xromatoqraflarda analizin orta nisbi xətası 2% olur;
- e) xromatoqraf quruluşca xeyli sadədir və s.

Xromatoqrafın sadə prinsipial sxemi şəkil 5.1-də verilmişdir.



Şəkil 5.1. Qaz-maye xromatoqrafının prinsipial sxemi:
1- qaz daşıyıcılı balon; 2 - reduktor; 3 - zərif tənzimləyici kran; 4 - quruducu; 5 - monometr; 6 - qızdırıcı; 7 - nümunə verən yer (buxarlandırıcı); 8 - detektor; 9 - xromatoqrafik kalon; 10 - termostat; 11 - axın sürətini ölçən cihaz; 12 - elektron potensimetri

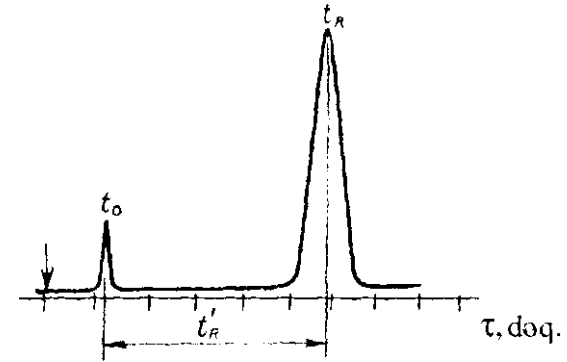
QMX-nin xromatoqrafik kalonuna (9) xırdalanmış bərk inert daşıyıcı üzərinə həlledici hopdurulmuş qeyri-mütəhərrik faza doldurulur. Analiz olunan nümunə mikroşprisilə temperaturu termostat (10) vasitəsilə tənzim olunan və içərisindən müəyyən sürətlə qaz-daşıyıcı buraxılan buxarlandırıcıya (7) verilir. Buxarlandırıcı tədqiq olunan fraksiyanın qaynama sonundan yüksək temperatura qədər qızdırılır. Buxar halına keçmiş nümunə buxarları xromatoqrafın kalonuna keçərək orada iki faza arasında paylanır və tədricən öz tərkib hissələrinə ayrılır (paylanma əmsallarının müxtəlifliyinə əsasən).

Kalondan çıxan ayrılmış fərdi komponentləri özü ilə aparan qaz-daşıyıcı axını detektorun (8) kanallarının birindən keçir. Detektorun digər kanalından isə müqayisə üçün təmiz qaz-daşıyıcı buraxılır. Detektorların təsir prinsipi müxtəlif ola bilər. Məsələn, qaz xromatoqrafında geniş istifadə olunan detektor-katarometrde qaz-daşıyıcı ilə analiz olunan komponentlərin istilik keçiriciliklərinin müxtəlif olmasından istifadə olunur. Katarometrın kameralarında qaz mühitinin istilik keçiriciliklərindəki fərq, onların birindən qarışıqın komponenti keçərkən kameraların içərisində yerləşən közərmis təlin elektrik müqavimətində və temperaturlarda fərqin yaranmasına səbəb olur. Bunun nəticəsi olaraq Uitson körpüsündə tarazlıq pozulur, katarometrın signalı potensiometrə güclənir və öz-özünə yazan cihazla xromatoqram - komponentlərə uyğun piklər yazılır.

Qaz xromatoqrafiyasında, katarometrə müqayisədə daha həssas olan alov-ionlaşma detektorundan geniş istifadə olunur. Bununla yanaşı başqa növ xüsusi detektorlar da mövcuddur.

QMX-də qarışıqın komponentlərinin uçuculuğunda, onların molekullarının həndəsi quruluşunda və qeyri-mütəhərrik faza ilə qarşılıqlı təsir intensivliyində olan fərqlərdən istifadə olunur. Qeyri-mütəhərrik fazanın selektivliyi, analiz olunan maddələrin onda həll olma qabiliyyətlərinin müxtəlif olması və komponentlər qarışıqı zonasında qarşılıqlı yerdəyişməsi ilə təmin olunur. Selektivlik, hər hansı iki komponentin ayırma qabiliyyətinə, qrup seçiciliyinə yəni iki homoloji sıra komponentlərini ayırma qabiliyyəti

və həmçinin molekulların kütləsinə (bir homoloji sıra komponentlərinə) görə fərqlənir. Ekstraktiv və azeotrop rektifikasiya, ekstraksiya, absorbsiya proseslərində olduğu kimi, QMX-də həlledicinin selektivliyini ayrılan komponentlərin (həlledicidə) aktivlik əmsallarının nisbəti ilə xarakterizə etmək olar. Xromatoqrafik kalonda aktivlik əmsalının qiyməti komponentlərin fazada saxlanma parametrləri ilə əlaqədardır.



Şəkil 5.2. Xromatoqrafik analiz zamanı komponentlərin saxlanma müddətinin hesablanması

Nümunənin kalona verildiyi andan pikin maksimumuna qədər olan vaxta - saxlanma müddəti (t_R) deyilir (şəkil 5.2.). Komponentlərin saxlanma müddəti t_R -in onun qaz fazada olduğu t_0 və molekulların sorbsiya müddəti t'_R cəminə bərabərdir. t_0 -in qiyməti doldurulmuş kalonda olan boşluğun payından asılıdır. Həmin boşluqlar «ölü həcm» adlanır. Sonuncu praktiki olaraq sorbsiya olunmayan maddənin (məsələn havanın) saxlanma müddəti ilə təyin edilə bilər. Kalonun həqiqi saxlama qabiliyyəti düzəliş verilmiş saxlama müddəti ilə xarakterizə olunur:

$$t'_R = t_R - t_0$$

Müəyyən qeyri-mütəhərrik fazada birləşmənin saxlanma müddəti xromatoqrafik analiz şəraitindən, qaz-daşıyıcının sürəti isə kalonda olan həlledicinin miqdarından asılıdır. Eyni qeyri-mütəhərrik faza üzərində müxtəlif

maddələrin və ya əksinə eyni maddənin müxtəlif qeyri-mütəhərrik fazalar üzərində tutulmalarını müqayisə etmək üçün bir çox hallarda xüsusi saxlanma həcmindən (V_g) istifadə edilir. Xüsusi saxlanma həcmi - normal şəraitə gətirilmiş qaz-daşıyıcının həcmnin, kalondakı bir qram həlledicinin miqdarına olan nisbətinə bərabərdir:

$$V_g = \frac{F t_R}{\bar{\omega}} \quad \text{--- } j$$

burada, F - qaz daşıyıcının həcmi sürəti; $\bar{\omega}$ - kalondakı həlledicinin kütləsi; T - qaz-daşıyıcı axınının sürətini ölçən cihazın temperaturu, K ; j - kalonda qaz-daşıyıcının sıxılmasını nəzərə alan düzəliş olub, aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_2)^2 - 1}{(P_1/P_2)^3 - 1}$$

burada, P_1, P_2 - uyğun olaraq kalonun giriş və çıxışındakı təzyiqdır.

Xüsusi saxlanma həcmi bilməklə, həlledicidə ayrılan komponentin aktivlik əmsalını (v^0_i) hesablamaq (sonsuz durulaşmaya yaxın vəziyyətlərdə) və müəyyən qeyri-mütəhərrik fazanın selektivliyini qiymətləndirmək olar:

$$\gamma^0_i = 273,15 \text{ R} / M V_g P^0_i$$

burada, M - həlledicinin molekulyar kütləsi; P^0_i - kalonun temperaturunda komponentlərin doymuş buxar təzyiqi; R - universal qaz sabitidir.

Qarışıqın komponentlərini identifikasiya etmək üçün nisbi tutulma müddətindən (t_{nis}) geniş istifadə olunur:

$$t_{nis} = t'_R / t'_{st}$$

burada, t'_{st}, t'_R -in təyin olunduğu şəraitdə standart maddənin (daha çox n-parafinlər) düzəliş verilmiş saxlanma müddətidir.

Qarışıqın tərkibini təşkil edən komponentlərin identifikasiyasında başqa nisbi parametrlərdən də geniş istifadə olunur.

Xromatoqrafik analiz nəticəsində alınan xromatoqramın identifikasiyası (qarışıqın tərkibinin) aşağıda göstərilən qaydada aparılır. Xromatoqramda ayrı-ayrı komponentləri xarakterizə edən hər bir pikə aid tapılmış nisbi saxlanma müddəti ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisə edilir və beləliklə də identifikasiya aparılır. Qarışıqın tərkibinə daxil olan komponentlər təmiz halda olarsa, onlardan biri müəyyən miqdar həmin qarışıqə əlavə edilir və qarışıqın analizi aparılır. Bu zaman pikin hündürlüyünün və formasının dəyişməsinə diqqət yetirilir. Əgər əlavə edilən maddə hər hansı pikə aiddirsə, onda həmin pikin hündürlüyü artır, onun hündürlüyünün yarısındakı eni isə dəyişmir. Bu əməliyyat əldə edilən təmiz komponentlərin sayı qədər təkrar olunur. İdentifikasiyadan alınan nəticələrin dəqiqliyini artırmaq üçün analiz başqa qeyri-mütəhərrik fazalı (polyarlığı birincidən fərqli) kalonda aparılır.

İdentifikasiya üçün etalon maddələr və ya etalon qarışıq olmazsa, onda $\lg V_g$ ilə analiz olunan maddələrin molekulyar kütləsində olan karbon atomlarının sayı, qaynama temperaturu, doymuş buxar təzyiqinin loqarifini kimi xarakteristikaları arasındakı xətti asılılıqdan istifadə olunur. Bu asılılıq, bir qayda olaraq müəyyən homoloji sıra üçün özünü çox yaxşı doğruldur.

Mürəkkəb qarışıqları, qeyri-stabil maddələri, praktiki olaraq uçucu olmayan yüksək molekulyar birləşmələri identifikasiya etmək üçün, analitik reaksiya qaz xromatoqrafiyası növündən istifadə olunur. Burada xromatoqrafik və kimyəvi analiz vahid xromatoqrafik sxemdə birləşir. Üsulun mahiyyəti kimyəvi reaksiya nəticəsində komponentləri ilkin qarışıqə nisbətən asan ayırılabilən və yaxşı identifikasiya olunan yeni sistem almaqdır.

Xromatoqrafik analiz üsulu yalnız identifikasiya (vəfi) yox, eyni zamanda miqdarı analiz aparmağa da imkan verir. Qarışıqın miqdarı tərkibini pikin sahəsinə görə hesablamaq olar. Piklər ensiz və ya tam ayrılmamış olduqda, hesablamanı az xəta ilə aparmaq üçün, pikin sahəsi əvəzinə pikin hündürlüyü ilə çıxma müddətinin hasili götürülür.

Detektorun müxtəlif maddələrə qarşı həssaslığının eyni olmamasını nəzərə alaraq, qarışığın miqdarı analizində düzəliş əmsalından istifadə olunması vacib hesab olunur. Bununla əlaqədar aşağıdakı üsullardan istifadə etmək olar.

Daxili standart üsulu. Burada tədqiq olunan fraksiyanın üzərinə istənilən ehtiva standart maddə əlavə edilir ki, onu xarakterizə edən pik başqa piklərin heç birinin üzərinə düşməsin. Bu halda qarışıqda olan istənilən maddənin faizlə qatılığı (C) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C = (S_i / S'_{st}) P \cdot 100$$

burada, S'_i - i komponentinin pikinin sahəsi; S'_{st} - standart maddənin pikinin sahəsi; P - standart maddənin çəkisinin nümunənin çəkisinə olan nisbətidir.

Pikin sahəsi oturaçağı ilə hündürlüyünün hasilinin yarısına bərabərdir.

Daxili normallaşma üsulu. Qarışıqda olan hər hansı maddənin miqdarı onun pikinin gətirilmiş sahəsinin, bütün piklərin sahələrinin cəminə olan nisbəti ilə hesablanır:

$$C_i = S'_i / \sum S'_i \cdot 100$$

burada, S'_i - i komponentinin gətirilmiş sahəsi, yəni pikin sahəsinin (S_i) düzəliş əmsalına (K) hasilidir.

Xromatoqramın miqdarı hesablanmasında başqa üsullardan da istifadə olunur.

Kapilyar xromatoqrafiya 1957-ci ildə Qole tərəfindən kəşf edildikdən sonra xromatoqrafiyanın analitik imkanları xeyli genişləndi. Belə ki, neft fraksiyalarının tərkibinin fərdi komponentləri daha ətraflı tədqiq edildi. Kapilyar kalon - daxili diametri 0,25 mm və uzunluğu on metrə qədər olan, qeyri-mütəhərrik faza kimi həlledici doldurulmuş, spiral şəklində yığılmış metal və ya şüşə kapilyardan ibarətdir.

Kapilyar kalonun uzunluğu üzərinə həlledici hopdurulmuş bərk daşıyıcı doldurulan adi xromatoqrafik kalonun uzunluğundan dəfələrlə çox olduğundan, onun effektivliyi xeyli yüksək olur. Kapilyar kalonun effektivliyi 1m-də 3000-5000 nəzəri boşqabdan ibarətdir, yəni 200 m-

in effektivliyi 10^6 nəzəri boşqaba çata bilər. Belə kalon uçuculuğu çox yaxın olan komponentlərin ayrılmasında və həmçinin izotop və izomerlərin analizində müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur.

Adi kalondan istifadə etdikdə hətta heksanın izomerlərini çox çətinliklə analiz etmək olur. Lakin maye faza (qeyri-mütəhərrik) kimi, qeyri-polyar skvalan doldurulmuş kapilyar kalondan istifadə etdikdə isə nəinki heksanın, hətta heptan və oktanın da bütün izomerlərini asanlıqla təyin etmək olur. Kapilyar kalon 175°C -ə qədər qovulmuş benzin fraksiyasının tərkibini tam identifikasiya etməyə imkan verir. Bu halda alkilbenzollar əvvəlcə fraksiyadan maye adsorbsion xromatoqraf və ya ekstraksiya ilə ayrılaraq analiz edilir. Yüksək selektivliyə malik qeyri-mütəhərrik fazadan (məsələn, polietilenqlikol) istifadə etməklə aromatiklərin analizi fraksiyadan ayrılmadan da aparıla bilər.

Benzin, kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analizi haqqında M.R.Bayramov, M.R.Mirzəyeva, M.M.Hacıyevin «Neft kimyasından təcrübə məşğələləri» (Bakı, 2000) dərs vəsaitində ətraflı məlumat verilmişdir.

5.5. Kütlə spektroskopiyası və xromato-kütlə spektroskopiyası

Kütlə spektroskopiyası - molekulların (həmçinin atomar və molekulyar ionların) fraqmentlərinin maqnit və elektrik sahəsində meylinə və ya onların kinetik enerjilərinə görə kütlələrinin təyin olunma üsuludur. Kütlə spektroskopiyası tədqiq olunan maddənin molekulyar kütləsini və onun molekulunun kimyəvi quruluşunu təyin etməyə imkan verir. Bunun üçün ilk növbədə molekul ionlaşdırılır. İonlaşma isə adətən elektron zərbəsinin təsiri ilə aparılır. Elektron selinin təsiri ilə molekul elektron itirərək müsbət ion-radikala və ya elektron qəbul edərək mənfi ion-radikala çevrilir. Üzvi maddələrin kimyəvi quruluşunu müəyyən etmək üçün müsbət ionların kütlə spektroskopiyasından istifadə olunur. Əmələ gələn müsbət ion-radikala çox hallarda molekulyar ion da deyilir. Elektron seli (axını) kifayət qədər yüksək enerjiyə malik olduqda, molekulyar ionun müsbət ionlara və fraqment radikalları-

na parçalanma prosesi davam edir. Deməli, molekulin ionlaşması prosesi zamanı çoxlu sayda ion qəlpələri əmələ gəlir. Elektron selinin enerjisi tədqiq olunan maddənin ionlaşma potensialına uyğun olduqda (8 -15eB) spektrdə molekulyar ionun piki yaranır. Elektronların enerjisi 70 eB olduqda nəinki molekulyar ion yaranır, həm də molekul fragmentlərə parçalanır. Kütlə spektrində pikin intensivliyi yaranmış baxılan növ ionların sayı ilə düz mütənasibdir. Maddənin quruluşunu tədqiq edərkən müxtəlif fragmentlərin xəttlərindən təşkil olunmuş kütlə spektri ilə ionlar mənbəyinə daxil edilmiş birləşmənin quruluşu arasında korrelyasiya müəyyən edilir.

İlk dəfə Aston tərəfindən yaradılmış kütlə spektroskopiyasında ionun kütləsinin onun yükünə nisbəti m/e təyin olunur.

İon və molekulların sərbəst yolu analizatorun ölçülərindən böyük olduqda, ionların əmələ gəlməsi, ion dəstinin fokuslaşması və onların kütləyə görə ayrılması dərin vakuumda aparılır. Bu da hissəciklərin bir-biri ilə ikinci dəfə görüşməsinə imkan vermir, beləliklə də ionların ilkin tərkibi və yığılmış forması dəyişmir.

Əmələ gəlmiş molekulyar ionun dissosiasiyası aktivləşmiş aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə stabil birləşmələrin alınması istiqamətində gedir. Molekulun ionlaşması çox ani (10^{-15} s müddətində), parçalanması isə nisbətən uzun müddətdə (10^{-6} - 10^{-10} s) gedir. Həmin müddətdə ionlaşmış molekulun elektron selindən aldığı artıq enerji bütün molekulyar ion üzrə paylanır. Əgər birləşmədə həyəcanlanmanı ötürməyə əlverişli sistem olarsa, bu halda artıq enerji bütün molekul üzrə bərabər paylanmağa imkan tapır. Məsələn, qoşulmuş əlaqəli birləşmələrdə. Belə molekullarda dissosiasiya dərəcəsi nisbətən aşağı olur. Molekul oxşar sistemə malik olmadıqda, artıq enerji molekulyar ion üzrə paylanmağa imkan tapmır. Həmin artıq enerji zəif əlaqələrdən birinin qırılması üçün kifayət edir və nəticədə molekulyar ionun dissosiasiyası baş verir.

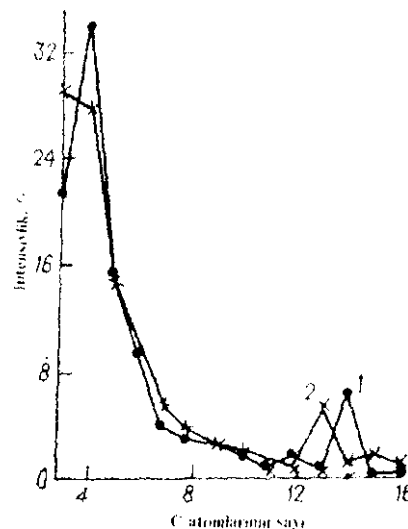
Molekulun elektron selinin təsirinə qarşı davamlılığı, parçalanmamış molekulyar ionun W_M nisbi miqdarı ilə xarakterizə olunur:

$$W_M = J_{mol} / (J_{mol} + \sum J_{qol})$$

burada, J_{mol} və J_{qol} - molekulyar və qəlpə ionlarının miqdarıdır.

Əmələ gəlmiş ionların quruluşu və onların intensivliyi molekulin quruluşundan vəsfi asılıdır. Molekulun quruluşu əsasında dissosiativ ionlaşma zamanı əmələ gələn ion qəlpələrinin kütləsini əvvəlcədən demək olur. Eləcə də əksinə, əmələ gələn ion qəlpələrinin kütləsinə əsasən, tədqiq olunan molekulun tərkibinin hansı fragmentlərdən ibarət olmasını demək olur.

Tədqiq olunan maddənin quruluşunun molekulyar ionun parçalanma istiqamətinə təsirini karbon atomlarının sayına uyğun olaraq ionların intensivlik ayrılıqlarının dəyişməsi ilə xarakterizə etmək olar. Misal olaraq, heksadekan (1) və 2-metilpentadekanın (2) paylanma ayrılıqları şəkil 5.3-də verilmişdir.

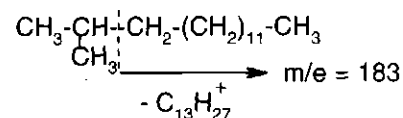


Şəkil 5.3. İonlarda karbon atomlarının sayına görə tam ion axınına nisbətən piklərin intensivliklərinin paylanma ayrılıqları.

1 - heksadekanın kütlə spektri;
2 - 2-metilpentadekanın kütlə spektri

Heksadekan üçün əyri $C_4H_9^+$ -ə uyğun maksimumundan keçərək pikin intensivliyi molekulyar iona çatana qədər azalır. Həmin əyri üzərində istənilən maksimumun alınması molekulda əvəzedicinin olmasını göstərir. Belə ki, 2 vəziyyətində metil qrupu olduqda paylanma ayrılıqlarında ($M-C_3H_7$)⁺ ionuna uyğun maksimum əmələ gəlir; 2-metil-

pentadekanın kütlə spektrində fraqmentləşmə zamanı paylanma əyrisində $C_{13}H_{27}^+$ ionuna uyğun maksimum alınır. Bu isə uyğun C-C əlaqəsinin qırılma enerjisinin aşağı olması ilə izah olunur:

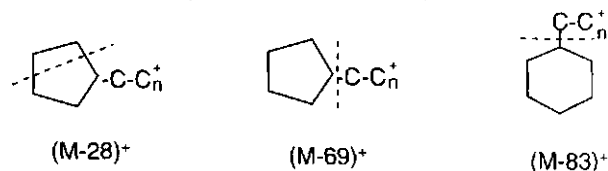


Parafinlərin molekulyar ionu davamlı deyil. Analiz prosesində elektronların təsirinə qarşı normal parafinlər izoparafinlərə nisbətən daha davamlıdır. Məsələn, tetradekan üçün $W_M=1,34\%$ olduğu halda, 2-metiltridekan üçün $W_M=0,38\%$ olur.

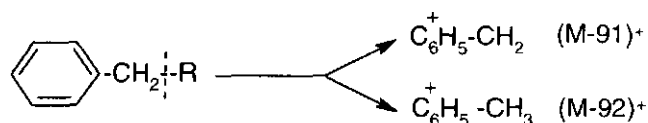
Tsikloparafinlər elektronların təsirinə qarşı parafinlərdən davamlıdır. Tsikloparafinlər sırasında elektronların təsirinə qarşı davamlılıq aşağıdakı sıra üzrə artır:

tsiklopentan < tsikloheksan < dekalin

Tsiklopentan və tsikloheksanın alkil törəmələrinin ionlarının fraqmentləşmə istiqaməti aşağıda göstərilmişdir:



Aromatik karbohidrogenlərin ionlaşmasının asan gətməsinə baxmayaraq, molekulyar ionun dissosiasiyası nisbətən çətin gedir. Benzol üçün $W_M=33\%$, xrizen üçün $W_M=48\%$ olur. Alkilbenzollarda β - əlaqəsi üzrə parçalanma istiqaməti daha çox ehtimal olunur və bu zaman hidrogenin miqrasiyası da gedir:



Mürəkkəb qarışıqların kütlə-spektrlərində molekulun quruluş fraqmentləri ilə təyin olunan ion qruplarını (para-

finlər üçün $-C_nH_{2n+1}^+$ ion pikı, alkilbenzollar üçün $-C_nH_{2n+7}^+$ və s.) ayırmaq olar.

Kütlə spektrometri ilk dəfə olaraq 1940-cı ildə yüngül neft fraksiyasının analizi üçün tətbiq edilmişdir. Lakin 1959-cu ildə karbohidrogenlərin və yaxın kütləli heteroatom ionlarının ayrılmasını təmin edən yüksək ayırd etmə qabiliyyətinə malik kütlə spektrometri meydana çıxdıqdan və tədqiq edilən nümunənin ion mənbəyinə daxil edilmə sistemi yaradıldıqdan sonra bu üsul orta və ağır neft fraksiyalarının analizində də tətbiq edildi. Kütlə spektroskopiyası üsulu ilə benzin fraksiyasında normal və izoparafinlər, tsiklopentan və tsikloheksan karbohidrogenləri, alkilbenzollar təyin olunur. Orta və ağır fraksiyalarda parafinlər, mono-, bi- və tritsiklanlar, alkilbenzollar, indanlar və tetralinlər, alkilnaftalinlər, asenaftilenlər və difenillər, asenaftilenlər və flüorenlər, fenantrenlər və antrasenlər, benzotiofenlər təyin olunur. Bu üsulun köməyi ilə həlqələrin kondensləşmə dərəcəsinə, əvəzedicinin orta uzunluğunu, orta əvəzolma dərəcəsinə müəyyən etmək olur.

Parafinlərlə olefinlərin eyni xarakteristik pik əmələ gətirdiyini nəzərə alaraq, tədqiq olunan sistemdən olefinlər çıxarıldıqdan əvvəl və sonra onların kütlə spektri çəkilir.

Xromato-kütlə spektroskopiyası ilə eyni zamanda qaz və ya qaz-maye xromatoqrafı vasitəsilə ayrılan komponentlərin kütlə spektroskopunda quruluşu təyin edilir (kombinə olunmuş üsul). Bu cihazın yaradılması neftin tərkibinə daxil olan fərdi birləşmələrin quruluşunu və miqdarını təyin etməyə imkan yaratdı.

Üsulun ən mühüm xüsusiyyəti onun yüksək həssaslığa malik olmasıdır. Spektrin alınması üçün $10^{-6} - 10^{-9}q$ maddə kifayət edir. Bu isə bioloji və başqa sistemlərdə kiçik qarışıqların quruluşunu və miqdarını belə təyin etməyə imkan verir.

5.6. Spektral analiz

Neft və neft məhsullarının tərkibinin analizində elektromaqnit şüalarının udulmasına əsaslanan ultrabənövşəyi (UB) və infraqırmızı (İQ) spektroskopiyadan və biricinsli maqnit sahəsindən istifadə edilməsinə əsaslanan nüvə maqnit rezonansı (NMR) fiziki tədqiqat üsullarından geniş isti-

fadə olunur. Xromatografiya və kütlə spektroskopiyasının sürətlə inkişafı həmin üsulların neft analizi sahəsində tətbiqinin müəyyən qədər azalmasına səbəb olmuşdur.

Fiziki tədqiqat üsullarında maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri onun quruluşu haqqında mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Bu qarşılıqlı təsir radiotezlik sahəsindən γ -şüalar sahəsinə qədər geniş bir intervalda baş verir. Sistemin (nüvə, atom, molekul və s.) enerjisinin dəyişməsi nəticəsində elektromaqnit şüalanma baş verir və kvant sistemləri üçün bu dəyişmə aşağıdakı düstur ilə təyin olunur:

$$\Delta E = E_s - E_b = h\nu$$

burada, ΔE – sistemin enerjisinin dəyişməsi; E_b və E_s – sistemin başlanğıc və son halda enerjisi; h – Plank sabiti, ν – şüalanma tezliyidir.

$E_s > E_b$ olduqda bu halda enerji udulur, $E_s < E_b$ olduqda isə enerji şüalanır və bunlara uyğun olaraq da udulma və şüalanma spektrləri yaranır.

UB - və İQ - spektroskopiya. Atom və molekullarda xarici valent elektronlarının keçidləri ultrabənövşəyi və görünən işıq şüaları vasitəsilə öyrənilir. Ultrabənövşəyi sahədə (oblastda) üzvi birləşmələrdə enerjinin udulması, δ - və π - elektronlarında (valent) əlaqələndirici orbitaldan uyğun dağıdıcı orbitallara, həmçinin də heteroatomların bölünməmiş elektron cütünün (n -elektronların) $n \rightarrow \pi^*$ və $n \rightarrow \sigma^*$ növ keçidləri ilə əlaqədardır.

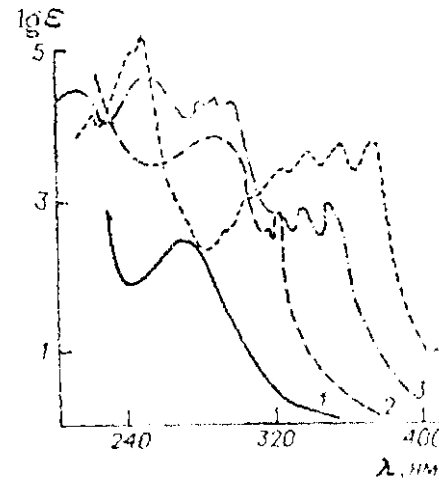
Ultrabənövşəyi və ya elektron spektrində udulma zolağı dalğa uzunluğu (λ) və udulmanın intensivliyi ilə xarakterizə olunur. Udulma zolağının intensivliyi elektron keçidi ehtimalı ilə təyin edilir və zolağın maksimumunda molyar udulma əmsalının (ϵ_{\max} və ya $\lg \epsilon_{\max}$) qiyməti ilə ölçülür.

Neft fraksiyalarının birləşmələrini identifikasiya etmək üçün, orta ultrabənövşəyi sahədə ($\lambda = 190-400\text{nm}$) udulma zolaqlarından istifadə olunur.

Orta UB – sahədə aromatik karbohidrogenlər və polienlər udulur. Deməli, UB – spektroskopiyanın köməyi ilə

yalnız polien və aromatik quruluşlu karbohidrogenləri analiz etmək olar. Qalan karbohidrogenlər orta ultrabənövşəyi sahədə «şəffafdır». Ona görə də polien alma biləcək termiki emal məhsullarının analizi zamanı qarışıq əvvəlcədən aromatik karbohidrogenlərdən ayrılmalıdır.

Maddənin təbiəti və quruluşundan asılı olaraq, ultrabənövşəyi spektrlər təkcə udulma maksimumuna uyğun dalğa uzunluğu ilə deyil, eləcə də udulmanın intensivliyi ilə bir-birindən fərqlənilirlər. Məsələn, aromatik karbohidrogenlərin UB – spektrləri (şəkil 5.4.) həlqənin sayından xətti (antrasen) və ya qeyri-xətti (fenantren) olmasından asılı olaraq xeyli fərqlənilirlər.



Şəkil 5.4. Ultrabənövşəyi sahədə əsas növ aromatiklərin udulma ayrılırları.
1- monotsikliklər; 2 - bitsikliklər; 3 - qeyri-xətti kondensləşmiş politsikliklər; 4 - xətti kondensləşmiş politsikliklər.

Monotsiklik aromatiklərin maksimum udulması 255-275 nm sahədə yerləşir. Bitsiklik aromatiklər üçün daha intensiv 275-290 nm maksimumlu zolaq və onun yanında 310-330nm sahədə yerləşən iki pik xarakterikdir.

Müxtəlif növ aromatik həlqələr üzrə orta spektral nəticələr əsasında benzol (S_b), naftalin (S_n) və fenantren (S_f) sırası karbohidrogenlərin miqdarını % (kütlə) ilə hesablamaq üçün tənliklər alınmışdır:

$$S_b = 0,184K_{198} - 0,025K_{230} - 0,045K_{255} - 0,002K_{270} - 0,111K_{338} + 0,854K_{375} - 0,320K_{435}$$

$$S_n = 0,011K_{198} + 0,159K_{230} - 0,025K_{255} - 0,020K_{270} - 0,101K_{338} + 0,255K_{375} + 0,022K_{435}$$

$S_f = -0,001K_{198} - 0,001K_{230} + 0,391K_{255} - 0,121K_{270} + 0,023K_{338} - 6,312K_{375} + 0,710K_{435}$;
 burada, K_{198} , K_{230} , K_{255} , K_{270} , K_{338} , K_{375} , K_{435} - tədqiq olunan fraksiyaların 198, 230, 255 və s. uyğun analitik dalğa uzunluqlarında xüsusi udulma əmsallarıdır, $l(q \cdot \text{sm})$.

Neft fraksiyalarında antrasen, piren, xrizen karbohidrogenlərinin həmçinin də perilenin miqdarını hesablamaq üçün də uyğun tənliklər təklif olunmuşdur. Aromatik karbohidrogenlərin analizində daha çox işlədilən izo-oktan əvvəlcə silikogel üzərində təmizlənilir.

Ultrabənövşəyi spektroskopiyadan fərqli olaraq, infraqırmızı spektroskopiya molekulda bu və ya digər funksional qrupların olması və onların bir-biri ilə əlaqəsi, molekulun bütövlükdə quruluşu haqqında daha geniş məlumat almağa imkan verir.

İnfraqırmızı şüaların (10^{-2} – 10^{-4} sm) udulması molekulların rəqs və qismən də fırlanma hallarının dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliklər isə öz əksini infraqırmızı spektrlərdə tapır. Rəqslərin tezliyi əsasən rəqs edən atomların və atom qruplarının kütləsindən və kimyəvi rabitənin təbiətindən asılıdır.

Üzvi maddələrin infraqırmızı spektrləri dedikdə, onların tərkibində olan atom və atomlar qrupunun infraqırmızı şüaları udması və uyğun udulma zolaqlarının əmələ gəlməsi nəzərdə tutulur. Hər bir qrupun özünü xarakterizə edən udulma zolağının sayı, vəziyyəti və intensivliyi molekulun tərkibinin qalan hissəsindən müəyyən dərəcədə asılıdır. İQ- spektrdə udulma zolağının vəziyyətinə təkcə molekula daxil olan atomların və funksional qrupların növü deyil, eyni zamanda qonşu kimyəvi rabitələr və bu qruplar da təsir edir. Təyinatda adətən molekulun qalan hissəsinin quruluşundan asılı olmayaraq $\varepsilon > 10 \text{ mol}/(l \cdot \text{sm})$ olduqda, praktiki olaraq intensivliyini və ümumi görünüşünü saxlayan xarakteristik, yəni intensiv zolaqlardan istifadə olunur. Xarakteristik zolağın spektrdə vəziyyəti (yeri) çox az zolağın eninin yarısı həddində dəyişir.

İQ- spektrlərdən neftin növünün təyində istifadə etmək olar. Aromatiklərin miqdar ölçüsü (S_1) kimi, həlqənin C=C əlaqəsinin valent rəqslərini xarakterizə edən

$\nu = 1610 \text{ sm}^{-1}$ udulma zolağının sahəsi, parafinlərin miqdar ölçüsü (S_2) kimi isə uzun zəncirdə C-C əlaqəsinin skelet rəqslərini xarakterizə edən $\nu = 725 \text{ sm}^{-1}$ zolağı götürülür. $A = S_1/S_2$ nisbəti neftlərin aromatikləşmə göstəricisi kimi qəbul olunmuşdur. İQ- spektrlərlə naftenlərin quruluşu müəyyən olunmur. Parafin əsaslı neftlər üçün $A < 0,35$, parafin-naften $0,3 \leq A \leq 0,5$, naften $0,6 < A \leq 1,2$, naften-aromatik $1,2 \leq A \leq 3,5$ olur.

Yüksək temperaturda qaynayan parafin-naften fraksiyasının struktur-qrup analizi üçün İQ - spektroskopiyaya tətbiqi «orta molekul»un fraqmentlərini miqdarı təyin etməyə imkan verir. $720\text{--}780 \text{ sm}^{-1}$ sahəsindəki xarakteristik udulma zolaqlarına görə müxtəlif uzunluqda olan alkil qrupundakı metilen qruplarının orta miqdarını hesablamaq olar.

Neftin heteroatomlu birləşmələrinin tədqiqində də İQ- spektroskopiyadan geniş istifadə olunur. Xam neftin və onun fraksiyalarının İQ - spektrlərində əsas qrupların bütün xarakteristik udulma zolaqları müşahidə edilir. Lakin müşahidə olunan bu zolaqlara görə neftin tərkibini təşkil edən maddələrin funksional qruplarını birbaşa təyin etmək mümkün deyil. Çünki neft çoxkomponentli mürəkkəb bir sistemdir.

Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası. Üzvi maddələrin quruluşunun öyrənilməsində, optik spektroskopiyaya üsulları ilə yanaşı, nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektroskopiyasından da geniş istifadə olunur.

Bu üsul, güclü bircins maqnit sahəsində nüvələrin bir enerji səviyyəsindən digərinə keçidinə əsaslanır. Belə ki, hər bir nüvə spin kvant ədədi ilə (J) xarakterizə olunur: $J = 0, S, 1, 3/2, 2, \dots$

Xarici sahə olmadıqda nüvələrin halı cırlaşmış olur, yəni müxtəlif kvant hallarına enerjinin bir qiyməti (E_0) uyğun gəlir. Maqnit sahəsində isə cırlaşma aradan qalxır və nüvələrin enerji səviyyələri $2J+1$ səviyyəyə parçalanır.

Nüvə maqnit rezonansı hadisəsini müşahidə etmək üçün nümunə güclü bircins maqnit sahəsində yerləşdirilir və sabit sahəyə perpendikulyar vəziyyətdə radiotezlikli dalğalarla ona təsir edilir. Radiotezlikli dalğanın enerjisi,

nüvələrin cırlaşma halının aradan qalxdığı anda malik olduğu enerjiyə bərabər olduqda, rezonans udulma hadisəsi baş verərək nüvələr bir enerji səviyyəsindən digərinə keçir və bu udulma detektorun köməyiylə qeydə alınır.

Tədqiqatın nəticələri nümunə üzərinə düşən radio-dalğanın enerjisinin udulmasının maqnit sahəsinin intensivliyindən asılılığını göstərən udulma əyrisi şəklində qeyd olunur. Hər bir atom nüvəsi elektronlar və digər nüvələrlə əhatə olunduğundan onların siqnalları sahənin yerlərində müşahidə olunur. Nəticədə udulma piklərinin formasını və kimyəvi sürüşmələrini araşdıraraq tədqiq olunan birləşmənin quruluşu haqqında fikir söyləmək olar.

Kimyəvi sürüşmə (δ) etalon maddənin və tədqiq olunan birləşmənin siqnallarının vəziyyətləri arasındakı fərqlə ölçülür və herslə (Hs) ifadə olunur.

$$\delta = (v_{\text{nüm.}} - v_{\text{TMS}}) \cdot 10^6 / v_0$$

Etalon və tədqiq olunan maddənin rezonans tezlikləri bir-birinə çox yaxın olduğundan 10^6 vuruğundan istifadə olunur və kimyəvi sürüşmə şkalasının vahidi olaraq həmin nisbətənin milyonda bir hissəsi (m.b.h.) qəbul olunur.

Proton siqnallarının xarakterinə görə molekulda bu və ya digər atom qruplarının olub olmaması haqqında fikir söyləmək olar. Məsələn, CH_3 , CH_2 və CH atom qrupları üçün proton siqnalları 0,5 m.b.h., olefinlər üçün 5-7 m.b.h., aromatik birləşmələr üçün 7-9 m.b.h. kimyəvi sürüşmə sahəsində yerləşir.

Rezonans siqnallarının intensivliyi molekulun müxtəlif qruplarında protonların sayının nisbətini təyin etməyə imkan verir. Karbon atomları ilə birləşmiş protonlar özlərini bir-birinə nisbətən kiçik maqnitlər kimi aparırlar. Onlar əsas sahə istiqamətində və ya onun əksinə yönəlmiş əlavə sahə yaradırlar. Nəticədə əsas sahə ya güclənir, ya da zəifləyir və rezonans siqnalları bir neçə xəttə parçalanır.

Parçalanmayan siqnal - sinqlet, parçalananlar iki - dublet, üç - triplet, dörd - kvadruplet, dördədən çox - multiplet siqnallar adlanır.

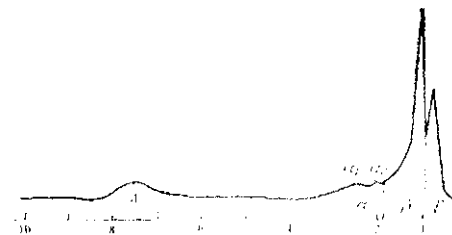
Proton maqnit rezonansı. Hazırda kimyada protona görə nüvə maqnit rezonansından geniş istifadə olunur və bu proton maqnit rezonansı (PMR) adlanır. Yuxarıda de-

yilənlərdən aydın olur ki, hər hansı üzvi birləşmənin proton maqnit rezonansı spektrində çoxlu sayda siqnallar olur. Həmin spektr quruluşu məlum olmayan birləşmədə hidrogen atomlarının növlərini aşkar etməyə imkan verir. Çünki hidrogen üçün rezonans tezliyi, nəinki müxtəlif molekullarda, hətta eyni bir molekulun müxtəlif vəziyyətlərində müxtəlif olur. Bununla yanaşı, cütləşmiş spinə malik elektronlar vasitəsilə maqnit momentinə malik qonşu nüvələr arasında baş verən qarşılıqlı təsir nəticəsində siqnalın parçalanması mümkündür.

Parafin, naften, aromatik, olefin sırası karbohidrogenlərinin və başqa birləşmələrin kimyəvi quruluşlarını müəyyən etmək üçün ^1H , ^{13}C spektroskopiyasından geniş istifadə olunur.

NMR üsulunun neftin ağır fraksiyalarının tədqiqində tətbiq olunması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Neft fraksiyasının tipik PMR spektrini (şəkil 5.5.) dörd sahəyə ayırmaq olar: aromatik protonlara uyğun sahə A (6,5-8,5 m.b.h.); aromatik həlqədə α - vəziyyətdə yerləşən CH -, CH_2 -, CH_3 - qruplarındakı protonlara uyğun sahə α (1,8-4,0 m.b.h.); aromatik həlqədən uzaqda yerləşən metilen, metin, həmçinin aromatik həlqəyə nəzərən β -vəziyyətdə CH_3 - qruplarındakı protonlara uyğun sahə β (1,0-1,8 m.b.h.); aromatik nüvədən uzaqda yerləşən metil qrupunun protonlarına uyğun sahə γ (0,7-1,0 m.b.h.). PMR spektrləri əsasında «orta molekul»un struktur qrup tərkibi ilə əlaqədar geniş məlumat əldə etmək olur.



Şəkil 5.5. Neft fraksiyasının tipik ^1H NMR- spektri.

FƏSİL 6

NEFTİN MƏNŞƏYİ

Neftin mənşəyi haqqında müasir təsəvvürlər XVIII əsrdə və XIX əsrin əvvəllərində yaranmışdır. 1757-ci ildə M.V.Lomonosov neftin üzvi mənşəli olması haqqında hipotezin əsasını qoydu. Onun fikrincə, “yeraltı alovun”, “daşlaşmış kömürə” təsiri nəticəsində asfaltlar, neftlər və “daş yağlar” əmələ gəlir. Neftin mineral mənşəli olması fikrini isə ilk dəfə 1805-ci ildə A.Qumbolt irəli sürmüşdür.

Kimya elminin inkişafı və eləcə də qeyri-üzvi maddələrdən karbohidrogenlərin sintezi, neftin mineral mənşəyi haqqında olan fərziyyələrin inkişafına səbəb oldu.

Məşhur kimyaçı D.İ.Mendeleev 1867-ci ilə qədər neftin üzvi mənşəli olmasının tərəfdarı olsa da o, təxminən 10 il sonra neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezini irəli sürdü. Onun fikrincə, neft yüksək temperaturda yerin dərin qatlarındakı metal karbidlərin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir.

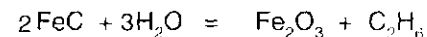
Ötən əsrdə neftin mənşəyi haqqında müxtəlif fikirlər söylənilsədə, hazırda isə onun üzvi mənşəli olması daha əsaslı sayılır. Bununla yanaşı, neftin mineral mənşəli olması hipotezinə üstünlük verən tədqiqatçılara da rast gəlmək olur.

6.1. Neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezlər

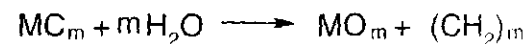
Neft karbohidrogenlərinin və heteroatomlu birləşmələrin yüksək temperaturalarda C, H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O – kimi ilkin sadə maddələrdən və radikallardan sintezi, sintez məhsullarının yerin dərin qatlarındakı süxurlar ilə qarşılıqlı təsirindən alınması kimi təsəvvürlər, neftin mineral mənşəli olmasının tərəftarlarının eyni fikirə gəlməsinə səbəb olmuşdur.

D.İ.Mendeleevin fikrincə, karbohidrogenlərin əsas əmələgəlmə prosesi yerin dərin qatlarındakı süxurlarda olan metal-karbidlərin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Alınmış karbohidrogenlər yerdə olan çatlarla yuxarı qatlara miqrasiya edərək çöküntü süxurların məsamələrində toplar.

nır. Onların alınması aşağıdakı kimi təsəvvür olunur:



yaxud ümumi şəkildə;



Ancaq o dövrdə yerin dərin qatlarında metal-karbidlərin olması məlum deyildi. Sonralar isə yerin aşağı qatlarında bir sıra metalların karbidlərinin (Fe₃C, TiC, Cr₂C₃, WC, SiC) tapılması D.İ.Mendeleevin metal-karbidlərlə əlaqədar fikrini təsdiqlədi. Lakin yerin dərin qatlarında onların miqdarının çox az olması və bu yolla küllü miqdarda neft karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi isə həqiqətə uyğun gəlmir.

1892-ci ildə N.A.Sokolov özünün neftin kosmik mənşəyi haqqında hipotezini irəli sürmüşdür. Hipotezin mahiyyəti yerin kosmik formalaşmasının ilkin mərhələsində karbohidrogenlərin sadə maddələrdən əmələ gəlməsindən ibarətdir. O belə güman etmişdir ki, əmələ gəlmiş karbohidrogenlər əvvəlcə qaz halında olur, sonradan yerin formalaşması zamanı həmin qaz qarışığı soyuyaraq süxurlar tərəfindən udulur. Karbohidrogenlər yerin soyunmuş maqmatik süxurlarından ayrılaraq yerin daha yuxarı qatlarında toplanır. Kometaların quyruqlarında hidrogen və karbonun, eləcə də meteoritlərdə karbohidrogenlərin olması faktı bu hipotezin əsasını təşkil edir.

Müasir məlumatlara əsasən Yupiter və Titanın atmosferlərində, eləcə də qaz-toz buludlarında C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, HCN, C₂N₂ olması müəyyən edilmişdir. Meteoritlərdə çox az miqdar bərk kömürlə zəngin maddələr, normal alkanlar, aminturşular tapılsa da onların mənşəyi haqqında heç bir məlumat yoxdur. Meteoritlərin yerə düşərkən həmin maddələrin az miqdarı ilə çirklənməsi fikri də istisna olunmur.

XX əsrin birinci yarısında neftin mineral mənşəli olması hipotezi öz əhəmiyyətini itirdi. Onun üzvi mənşəli olmasına üstünlük verildi və əsasən bu istiqamətdə tədqiqatlar aparılmağa başlandı.

Lakin 1950-ci ildən neftin mineral mənşəli olması hipotezinə yenidən maraq artmağa başladı. Buna səbəb isə

çox ehtimal ki, neftin üzvi mənşəli olması konsepsiyasına lazımı səviyyədə aydınlığın gətirilməməsi olmuşdur.

O dövrdə N.A.Kudryavtsevin təsəvvürləri daha geniş yayılmışdır. Onun fikrincə neft və qaz yerin dərin qatlarında H_2 , CO , CO_2 və CH_4 qaz qarışığından, eləcə də CH , CH_2 , CH_3 kimi radikalların polimerləşmə reaksiyalarından alınır. Təsəvvür olunurdu ki, litosferin dərin qatlarında əmələ gəlmiş karbohidrogenlər təzyiğin təsiri ilə qatlarla yuxarı çöküntü təbəqələrinə qalxaraq neft və qaz yataqlarının yaranmasına səbəb olur. Bir çox tədqiqatçılar da bu fikirdə olmuşlar.

Bir sıra alimlər neftin abiogen sintez yolu ilə alınmasını sübut etmək üçün öz tədqiqatlarında sintetik yanacaqların sənayedə alınma proseslərinə (Fişer-Tropsş sintez üsulu) diqqət yetirmişlər. Lakin neftin tərkibinin daha ətraflı öyrənilməsi göstərdi ki, təbii karbohidrogenlər sintetik karbohidrogenlərdən tərkibcə kəskin fərqlənirlər. Sintetik karbohidrogenlər qarışığında, neftin tərkibində olan mürəkkəb quruluşlu karbohidrogenlər, canlı mənşəli doymuş molekulların analogları olan yağ turşular, terpenlər, sterollar və s. kimi birləşmələr olur.

Neftin mineral mənşəli olması tərəfdarlarının bir sıra arqumentləri termodinamik hesablamalara əsaslanmışdır. Yüksək temperaturlarda aparılan sintezlərdə, qarışıqda termodinamik tarazlığın yaranması nəzərə alınaraq, karbohidrogenlərin bəzi izomerlərinin nisbətlərinə əsasən neftin əmələgəlmə temperaturunu təyin etməyə səy göstərilmişdir. Nəticədə neftin hesablanmış əmələgəlmə temperaturunun $450-900^{\circ}C$ olması, bu temperaturun isə yerin yuxarı mantiya qatının $100-160$ km dərinliyində olan temperatura uyğun gəlməsi nəticəsinə gəlinmişdir. Lakin həmin neftdə digər izomer cütlərinə əsasən aparılmış hesablamalardan isə başqa nəticələr ($-100^{\circ}C$ -dən $20000^{\circ}C$ -ə qədər) alınmışdır. Bu da yer qabığı və mantiya şəraitində real olmayan göstəricilərdir. Hazırda isə müəyyən olunmuşdur ki, neft karbohidrogenlərinin izomerləri arasında tarazlıq sistemi yoxdur.

Əslində yerin dərin qatlarında C və H_2 hesabına metan və onun homoloqlarının və həmçinin bəzi yüksək mo-

lekullu birləşmələrin alınması mümkündür. Ancaq tərkibcə çox mürəkkəb sistem (karbohidrogenlər və heteroatomlu birləşmələr) olan təbii optiki aktiv neftin mineral sintezini bir mənalı sübut edən lazımı qədər nə nəzəri, nə də ki təcrübi nəticələr yoxdur. Bununla yanaşı neftin tərkibi orqanizmlərdəki üzvü mənşəli maddələr və çöküntü süxurlarında olan bioüzvü maddələrlə bir çox əlamətlərinə görə molekulyar və izotop səviyyədə oxşarırlar.

6.2. Neftin üzvi mənşəyi haqqında təsəvvürlərin inkişafı

Neftin üzvü mənşəyi ilə əlaqədar bir çox alimlər tədqiqat işləri aparmışlar. 1888-ci ildə Enqler balıq (siyənək) yağının distilləsindən qəhvəyi rəngli yağ, yanar qaz və su almışdır. Yağın yüngül fraksiyası C_5 -dən C_9 -a kimi karbohidrogenlərdən, $300^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyaları isə parafin, naften, aromatik və olefin karbohidrogenlərindən ibarət olmuşdur. Bununla neftin əmələ gəlməsinin canlı mənşəli olması hipotezi yaranmışdır.

1919-cu ildə N.D. Zelinski bütövlükdə bitki materiallarından (yüksək miqdarda lipid saxlayan plankton yosunlarının qalıqları) ibarət göl sopropel lilini distillə etmişdir. Bu zaman koks, qatran, qaz və pirogenetik su alınmışdır. Alınan qaz – CH_4 , CO_2 , H_2 və H_2S -dən, qatran isə benzin, kerosin və daha ağır qatran maddələrdən ibarət olmuşdur. Benzinin tərkibində parafinlər, naftenlər, aromatiklərin olması, kerosində isə tsiklik parafinlərin üstünlük təşkil etməsi müəyyən edilmişdir. Alınan karbohidrogen qarışığı tərkibcə təbii neftə yaxın, ağır fraksiyalar isə optik aktivliyə malik olmuşdur.

Optik aktivlik – üzvü mənşəli maddələr, onların çevrilmə məhsulları və təbii neftlər üçün ən vacib ümumi göstəricilərdən biri hesab olunur. Karbohidrogenlərin mineral sintezi zamanı optik aktivliyə malik olmayan rasemik qarışıq alınır. Yəni, bu qarışıqda sağa və sola fırladan molekulların miqdarı bərabər olur. Bütün canlı aləm üçün isə əksinə, güzgü asimmetriyası xarakterikdir: bütün biogen aminturşular – sol, şəkərlər – sağ güzgü izomerləridir. Üzvi maddələrin optik asimmetrik olması onların canlı aləmdən əmələ gəlməsini deməyə əsas verir. Bu baxımdan

optik aktivliyə malik neft mineral sintezin məhsulu deyil, ola bilsin ki, yalnız biosferin məhsuludur. Neftin optik aktivliyi əsasən triterpan və steran tipli karbohidrogenlərlə bağlıdır.

Plankton yosunlarında olan (su bitkisi) üzvi maddələrin distilləsi zamanı neftəbənzər optik aktiv məhsulun alınması, neftin bitki mənşəli olması hipotezinin əsasını qoymuşdur. Geoloji tədqiqatlar da bu fikrin inkişafına təkan vermişdir. XIX əsrdə geoloqlar neft yataqlarının axtarışını apararkən, daha çox neftin ana məhsulu adlandırılan sopropel üzvi maddələrlə zəngin qədim dəniz çöküntülərinə rast gəlmişlər.

1926-cı ildən başlayaraq müasir və qədim çöküntü süxurlarında olan üzvi maddələrin tədqiqatına başlandı. İ.M. Qubkin aparılan tədqiqatların istiqamətinə xeyli təsir göstərmişdir. O, neft yataqlarının çöküntü süxurlarında geniş regional yayılmasını, neftin əmələ gəlməsində istənilən ekzotik mənbələrin (heyvan yağları, dəniz bitkilərinin yığılı və s.) qəbul olunmasını qənaətbəxş hesab etməmişdir. Onun fikrincə neftin mənbəyi yalnız çöküntü süxurlarında səpələnmiş şəkildə geniş yayılmış bitki-heyvan mənşəli üzvi maddələrin qarışığı ola bilər. Sonralar bu qarışıqlarda xırda su bitkilərinin plankton qalıqlarından ibarət sopropel materiallarının üstünlük təşkil etməsi müəyyən edilmişdir. Onun çöküntü gil süxurlarındakı orta qatılığı 1%-dən az olduğu halda, bituminoz slanslarda 5-6%, hətta 10-20% olur.

Müəyyən edilmişdir ki, qumus üzvi maddələrin (yerüstü bitkilərdən əmələ gəlmiş) yayıldığı yerlərdə neft yataqlarına yox, əsasən qaz yataqlarına rast gəlinir. Bu, qumus üzvi maddələrin tərkibində lipidlərin miqdarının az olması ilə izah olunur. Buna görə də temperatur artdıqca qumusun termiki parçalanmasından yalnız quru metan qazı alınır.

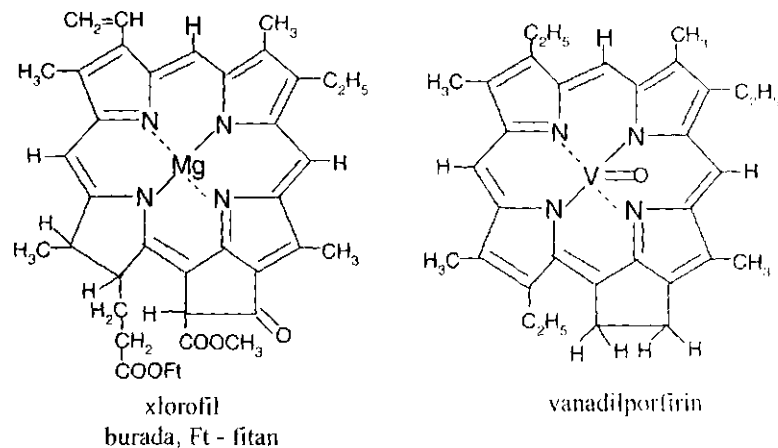
Gil bakteriyalarının və dəniz plankton orqanizmlərinin tədqiqindən alınan nəticələr göstərmişdir ki, onlar özlərində xeyli miqdarda (bəzən 40%) asanlıqla karbohidrogenlər əmələ gətirə bilən lipid materialı və az miqdarda (0,06%-ə qədər) karbohidrogenlər saxlayır. Dəniz lilinin üzvi hissəsini 3-5% bitumlu maddələr, 0,5%-ə qədər neft

üçün xarakterik olan bütün karbohidrogenlər (parafinlər, naftenlər və aromatiklər) təşkil edir. Doğrudur, bu qarışığın neftdən fərqi ondan ibarətdir ki, onun tərkibində yüngül benzin fraksiyası karbohidrogenləri yoxdur.

2000-3000 m dərinliklərdə və 100-150°C-ə qədər temperaturda çöküntü süxurlarının sopropel üzvi maddələrinin sınağı göstərmişdir ki, onlar özündə 10-20% bituminoz maddələr (yağ, qatran, asfaltenlər), 10-12%-ə qədər karbohidrogenlər, o cümlədən, 2-3%-ə qədər aşağı temperaturda qaynayan C₆-C₁₄ fraksiyası saxlayır. Onların tərkibində neft karbohidrogenlərinin bütün əsas sinifləri - parafinlər, izoparafinlər, naftenlər və aromatiklərlə yanaşı, həmçinin neftə xas olan kükürlü, oksigenli və azotlu birləşmələr də olur.

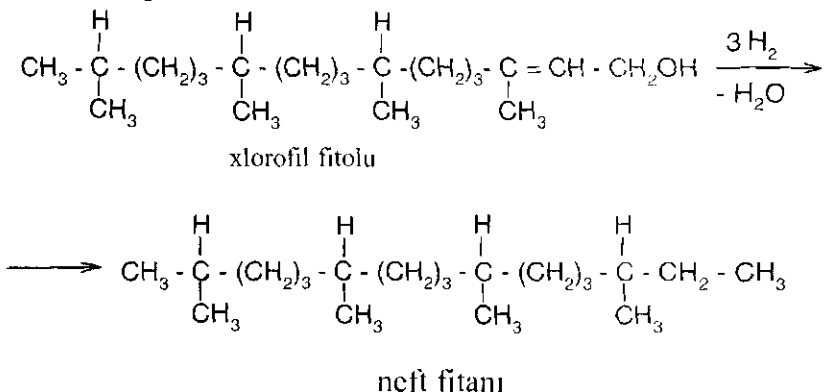
Aparılmış ətraflı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, çöküntü süxurlarında səpələnmiş üzvi maddələrin karbohidrogenləri (N.B. Vassoyeviç onları mikro-neft adlandırmışdır) ilə həmin yataqlardan çıxarılan neftin tərkibi arasında çox oxşar cəhətlər var. Eyni zamanda canlı maddələrdən irsən neftin tərkibinə keçmiş biomolekulların kəşf edilməsində xüsusi əhəmiyyətə malik oldu.

Bunlara ilk növbədə dörd pirrol həlqəsindən ibarət olan və azot atomu vasitəsilə metallarla (adətən V və Ni-lə) kompleks birləşmələr əmələ gətirən porfirinlər aiddir. Onların bitki xlorofillərindən əmələ gəlməsi heç bir şübhə doğurmur:



Porfirinlərin termiki davamsız olduğundan yerin tərkibində dərinlik və temperatur artdıqca, onların neftdə miqdarı azalır. Ona görə də porfirinlərin temperaturu yüksək olan təbəqələrdən mineral sintez məhsulları ilə birlikdə neftin tərkibinə keçməsinə heç cür təsəvvür etmək olmaz.

Canlı maddələrə xas olan bir çox izoprenoid karbohidrogenləri, xüsusilə fitan (C_{20}) və pristan (C_{19}) mühüm «biogen nişanələr» - biomarkerlərdir. Onların əmələ gəlməsini xlorofil molekullarının kənar struktur elementi olan fitolla əlaqələndirirlər:



Bir çox canlıların orqanizmində «hazır» şəkildə pristan da rast gəlinir.

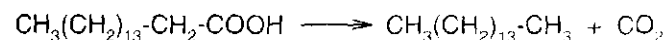
Maraqlıdır ki, $C_{20}H_{42}$ karbohidrogeninin nəzəri olaraq 366 min izomeri ola bilər. Lakin bunlardan quruluşu canlı orqanizmlərə xas olan və miqdarca neftin tərkibində kifayət qədər iştirak edən yalnız bir izomerinə – fitana rast gəlinir.

Çöküntünün üzvi maddələrindəki və neftlərdəki çox saylı «biomarkerlər» - stəranlar, triterpanlar və xüsusilə qopan tipli politsiklik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Bunlardan bir çoxu bütün canlı orqanizmlərdə olan steroid və triterpenoid kimi xarakterik biomolekulların törəmələridir.

Canlı mənşəli maddələrdə və neftdə bir çox maddələrin [steroidlərlə stəranlar, triterpenoidlərlə triterpanlar (qopanlar) arasında] molekulyar quruluşları arasında ox-

şarlığın olması neftin üzvi mənşəli olmasının etibarlı göstəricilərindən hesab olunur.

İrsi biogen strukturlara normal parafinlər də (C_{17} və daha yüksək) aiddir. Onların neftdə miqdarı 10-15%, bəzi hallarda isə 30%-ə çatır. Neftin tərkibində onların əmələ gəlməsi canlı orqanizmlərdə olan biogen yağ turşularının çevrilmələri ilə əlaqədardır. Belə ki, canlı orqanizmlərin biogen üzvi turşularından əmələ gələn «tək saylı» normal karbohidrogenlər «cüt saylılara» nisbətən üstünlük təşkil edir. Canlı orqanizmlər üçün cüt karbonlu yağ turşuları xarakterikdir. Cüt karbonlu yağ turşularının dekarboksilləşməsindən isə tək karbonlu karbohidrogenlər alınır. Məsələn, polimitin turşusunun dekarboksilləşməsi:



Beləliklə, bütün kimyəvi, geokimyəvi və geoloji nəticələr neftin üzvi mənşəli olmasını təsdiq edir.

Neftin üzvi mənşəli olduğunu sübut edən müddəalar aşağıdakılardır:

- 1) neft çox nadir hallarda yerdə həyatın əmələ gəlməsindən əvvəl formalaşmış süxurlarda aşkar olunur;
- 2) neftin tərkibinə daxil olan birləşmələr – metalporfirinlər orqanizmlərin canlı pigmentləri ilə əlaqəlidir;
- 3) neft bütün üzvi birləşmələr kimi, qeyri-üzvi maddələrdən fərqli olaraq, C^{13} izotopuna nisbətən C^{12} izotopu ilə zənginləşmişdir;
- 4) neft karbohidrogenləri bioloji yolla alınan digər karbohidrogenlər kimi, optik aktivliyə malikdir;
- 5) bir çox neft birləşmələrinin strukturları lipidlərə və canlı orqanizmlərə xas olan maddələrə oxşayır və onlardan əmələ gələ bilər.

6.3. Neft və qazın əmələ gəlməsi haqqında müasir təsəvvürlər

Məlumdur ki, sopropel slanslarını 150-170°C temperatürə qədər qızdırdıqda, üzvi maddələrin zəif termiki parçalanması baş verir və nəticədə ekstraktiv maddələrin miqdarı artır. 200°C-də bu artım kifayət qədər olur, 370-

400°C temperatürə qədər (1 saat müddətində), qızdırıldıqda isə üzvi slans maddələrin 60-80%-i həll olmuş şəkildə düşür. Bu zaman tərkibində neft karbohidrogenlərinin bütün siniflərini saxlayan çoxlu miqdarda asfalt-qatran birləşmələr, qazlar (CH_4 , H_2S , CO_2) və pirogenetik su alınır.

Əslində, təbiətdə də neftin əmələgəlməsi zamanı sopropel üzvi birləşmələrin termiki (və ya termokatalitik) parçalanması yuxarıda göstəriləyi kimi, aşağı sürətlə gedir.

Ətraflı geoloji-geokimyəvi tədqiqatlar dərinlik yükünün və temperaturun artması ilə çöküntü süxurlarında üzvi maddələrin çevrilmələri və neft və qazın əmələgəlməsi proseslərinin mərhələlərlə gedişini ardıcıl izləməyə imkan verir. Dərinləşmənin ilkin mərhələsində (1,5-2 km-ə qədər, temperaturun isə 50-70°C) kerogendə karbonun və hidrogenin miqdarı artır. Bu əsasən üzvi maddələrin molekulyar quruluşunun kənarlarında olan oksigen saxlayan funksional qrupların qopması (oksigenin itməsi) ilə əlaqədardır. Bituminoz maddələrin və yüksək molekullu neft karbohidrogenlərinin qatılığı demək olar ki, artmır; üzvi maddələrdə aşağı temperaturda qaynayan karbohidrogenlər isə bu zaman olmur. Bu mərhələdə üzvi maddələrin qaz fazasında əmələ gələn karbon qazının miqdarı metan və onun homoloqlarına nisbətən üstünlük təşkil edir. Üzvi maddənin molekulyar quruluşu bu mərhələdə hələlək destruksiyaya uğramır, 400-600mln il müddətində aktiv neft-əmələgəlmə prosesi baş vermir. Üzvi maddələrin molekulyar quruluşunda destruksiya reaksiyasının baş verməsi üçün 50-70°C temperatur (hətta 90°C) kifayət etmir və istənilən geoloji dövr belə, bu temperatur çatışmazlığını kompensasiya edə bilmir.

Daha dərin qatlarda (2,5-3km) 90-100-150°C temperaturlarda sopropel üzvi maddələrin termiki çevrilmə prosesinin istiqaməti əsaslı olaraq dəyişir. Kerogendə karbonun miqdarının çox cüzi dəyişməsi, hidrogenin miqdarının hiss olunacaq dərəcədə aşağı düşməsinə səbəb olur; bütövlükdə xloroformenli bitumoidin, həmçinin yüksək molekullu neft karbohidrogenlərinin (C_{15} - C_{45}) qatılığı sürətlə və hiss olunacaq dərəcədə artaraq maksimuma çatır; benzin fraksiyası karbohidrogenləri (C_6 - C_{14}) əmələ gəlir və onların da qatılığı maksimuma çatır. Üzvi maddənin qaz faza-

sında C_2 - C_5 -in qatılığı maksimuma çatsa da bu mərhələdə metanın qatılığı az olur. Bütövlükdə üstünlük təşkil edən bitumoid hissənin və neft karbohidrogenlərinin sürətlə əmələgəlmə mərhələsi geoloji mənada N.B.Vasseyeviç tərəfindən neft-əmələgəlmənin baş fazası (NBF) adlandırılmışdır.

150-160°C temperaturadək zonada NBF hətta yaşı 10-20 mln il olan «cavan» çöküntülərdə belə proses tam həyata keçir. Göründüyü kimi, kerogenin molekulyar quruluşunun destruksiyası nəticəsində bitumoidin və neft karbohidrogenlərinin əmələgəlmə prosesi geoloji vaxt miqyasında laboratoriya şəraiti ilə müqayisədə 2-2,5 dəfə aşağı temperaturda, bir neçə milyon il ərzində reallaşır.

İQ-spektrometriyanın nəticələrinə görə kerogenin destruksiyadan sonra molekulyar quruluşu, lipid komponentlərinin xeyli miqdar azalması (əvvəl karboksil, keton, aldehid, sonra isə uzun zəncirdə CH_2 qruplarının itirilməsi) ilə xarakterizə olunur. Kerogenin qalan hissəsinin polikondensləşməsi və aromatikləşməsinin güclənməsi baş verir və o, element tərkibinə və molekulyar quruluşuna görə zahirən «sopropellik» görünüşünü itirmiş, hidrogenlə kasıb qumus üzvi maddəsindən demək olar ki, fərqlənmiş.

NBF başlayarkən əmələ gələn çoxlu miqdar həll olmuş bituminoz komponentlər (kerogenin ilkin kütləsindən 30% çox) 82% C, 9,5-11% H ilə xarakterizə olunur və o tərkibcə sopropel slanslarının (81-82,5% C, 9,1-9,5% H) termiki parçalanması zamanı əmələ gələn bitumun tərkibinə yaxındır. Əmələ gələn bitumun yarısından çoxu (60-80%-ə qədər) qatran-asfaltenlərdən, 20-40%-i karbohidrogenlərdən (n-parafinlərin payı 10-30%, izoparafin və tsiklanların payı 20-60%), 20-50%-i isə arenlərdən təşkil olunur. Aşağı qaynama temperaturuna malik karbohidrogenlərin tərkibinin xeyli hissəsi tsiklanların (tsiklopentanlar üstünlük təşkil edir) payına düşür; n-parafinlərin və arenlərin miqdarı isə az olur. Dərinlik və temperatur artdıqca, n-alkanların, arenlərin və tsikloheksanların payı artır, tsiklopentanların payı isə azalır. Müasir qalıqlardan daha qədim qalıqlara keçdikcə, bu zonada n-parafinlərin payı artır, tsikloalkanlar və arenlər isə azalır. Alkanlar içərisində bəzən xeyli hissə (50%-ə qədər) izoalkanların payına düşür.

NBF-də əmələ gələn qatran-asfalt və neft karbohidrogenləri qarışığı element, qrup tərkibinə görə A.F.Dobryanskinin sopropel maddəsinin çevrilmə mərhələsində aralıq məhsul kimi baxdığı asfaltlardır. Toplanan nəticələrə görə neftəmələgəlmənin mənzərəsi elə bil ki, bu baxışlara tam cavab verir. Ancaq neftəmələgəlmə prosesinin sonrakı inkişaf istiqaməti A.F.Dobryanskinin düşüncələrindən fərqlənir.

Bərk kerogendə çoxlu miqdarda qatran-asfalt maddələrin və neft karbohidrogenlərinin, o cümlədən aşağı temperaturda qaynayan birləşmələrin və qazların (C_1-C_5 , CO_2 , H_2S , N_2) əmələ gəlməsi, həcmi bir neçə dəfə artması ilə nəticələnir. Yuxarıda yerləşən gil süxurların ağırlığı altında sıxlaşma gedərək, su ilə doymuş yaxın məsaməli qumsallığın yaratdığı normal hidrostatik təzyiqdən 20-30 MPa çox, anomal yüksək təzyiq əmələ gəlir. Kritik təzyiq yarandığından, dövrü olaraq gil süxurlarında flyudoyarılma baş verməklə mikroyarıqlar alınır və ora su ilə doymuş qumsallığa sıxılmış neft, qaz karbohidrogenləri daxil olaraq akkumulyasiya nəticəsində neft toplusunu əmələ gətirir.

Kerogendə bituminoz maddələrin və karbohidrogenlərin sürətli artımı 2,5-3 km dərinlikdə müşahidə olunur. Dərinlik və temperaturun eksponensial artımı onların generasiya sürətinin gil süxurlardan karbohidrogenlərin emiqrasiya sürətinin üstün olması ilə izah olunur. Sonra neftin ilkin lipid materialının qatılığının azalması nəticəsində karbohidrogenlərin generasiya sürəti xeyli aşağı düşür, emiqrasiya sürəti isə artaraq karbohidrogenlərin əmələ gəlmə sürətini üstələyir. Bu isə 2,5-3 km dərinlikdə üzvi maddədə bitumoid və neft karbohidrogenlərinin qatılığının əvvəlcə artımının dayanmasına, sonra isə kəskin aşağı düşməsinə səbəb olur. Bitumoidin miqdarının kəskin azalmasının başqa bir səbəbi – temperaturun yüksəlməsi zamanı əsas karbohidrogen hissəsinin emiqrasiya itkisindən sonra, qatran və asfaltların faza halının və fiziki xassələrinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Qatran-asfalt komponentlərin çox hissəsi termodestruksiya uğrayaraq aşağıda qaynayan neft karbohidrogenləri və qazlar əmələ gətirir. Sonuncular həll olmayan kerogenin tərkibinə daxil

olaraq, yenidən həll olmayan hala keçir. Az miqdarda qalan bitumoid isə əsasən karbohidrogenlərlə təmsil olunur. Bunlarda temperaturun və dərinliyin artması ilə alkanların və arenlərin miqdarı artır, tsiklanların miqdarı isə azalır.

Karbohidrogenlərin ana neft gil süxurlarından onlara yaxın, məsaməli, su ilə doymuş qum laylarına emiqrasiyası zamanı, əmələ gəlmiş qarışığın tərkibindəki qatran-asfalt maddələrin, neft və qaz karbohidrogenlərinin xromatografik ayrılması baş verir. Tərkibində bitumoid maddələr olan gilli lay özünü təbii xromatografik kalon kimi aparır. Onlardan qum lay istiqamətinə nə qədər çox elyuent keçsə (elyuent rolunu mütəhərrik qaz və aşağıda qaynayan neft karbohidrogenləri oynayır), ilkin qarışığın tərkibindəki qatran-asfalt birləşmələrin və karbohidrogenlərin ayrılması bir o qədər tam baş verir. Qum kollektoruna tərkibə adi neftin tərkibində olduğu kimi 5-10% qatran-asfalt birləşmələr saxlayan neft karbohidrogenlərinin qarışığı daxil olur. Bu isə artıq təbii neft deməkdir.

Sopropel üzvi maddəsinin termiki çevrilməsinin material balansı və neft karbohidrogenlərinin emiqrasiya proseslərinin təcrübi nəticələri, nəzəri olaraq neftin əmələ gəlməsinin miqdarı modelinin yaradılmasına imkan verdi. Bu modelə görə, 2-3km dərinlikdə və 80-90°C-dən 150-160°C-ə qədər temperaturda neftəmələgəlmənin baş fazası neft karbohidrogenlərinin yüksək generasiya sürəti ilə xarakterizə olunur. Əmələ gələn bitumlu maddələr və neft karbohidrogenləri sopropel üzvi maddəsinin ilkin kütləsinin 30%-ni, məsaməli kollektor laylarına emiqrasiya olunan neft isə 20%-ni təşkil edir.

Gilli ana neft süxurlarında olan su ilə doymuş laylara sıxışdırılması onun tədricən üzdə olan laylarda (antiklinal strukturlarda) yataq əmələ gətirməsinə gətirib çıxarır. Bununla da neftin əmələgəlməsi və onun yataq kimi formalaşması başa çatır.

Neftin mənşəyi haqqında istənilən hipotez aşağıdakı əlavə faktları izah etməlidir:

- 1) neftə həmişə dəniz mənşəli çöküntü süxurlarında və ya onlara yaxın süxurlarda təsadüf olunur;
- 2) neftin tərkibi vaxt çərçivəsində bir qədər dəyişsə də,

onların müxtəlif nümunələri eyni karbohidrogen saxlayır;

- 3) olefin karbohidrogenləri orqanizmlərdə geniş yayıldığı halda, neftdə onların miqdarı çox cüzdür;
- 4) süxur və onunla əlaqəli olan neftlərdə karbohidrogen qruplarının nisbi miqdarları müxtəlifdir ;
- 5) kənozoy və daha qədim süxurlar, müasir süxurlara nisbətən yüksək qatılıqlı karbohidrogenlərlə zəngindir;
- 6) neft kiçik molekul kütləsinə malik çoxlu karbohidrogenlər saxladığı halda, canlı orqanizmlərdə və müasir çöküntülərdə bu tip karbohidrogenlərin miqdarı azdır ;
- 7) müasir çöküntülərdə bu tip karbohidrogenlər başlıca olaraq tək saylı karbon atomları ilə xarakterizə olunduğu halda, neft parafinləri eyni miqdarda həm tək, həm də cüt karbon atomları saxlayır ;
- 8) məlumdur ki, neftdə 500-ə yaxın müxtəlif birləşmələrə rast gəlmək olur və onların təxminən üçdə birini qeyri-üzvi maddələr təşkil edir;
- 9) neftin əksər birləşmələri 300°C-dən yüksək temperaturlarda davamsızdır, odur ki, neftin formalaşma tarixinin başlıca hissəsi aşağı temperaturlarla əlaqədardır.

6.4. Əsas sinif neft karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi

Neftin üzvi maddələri geokimyəvi tarixin müxtəlif mərhələlərində əmələ gəlmişdir. Karbohidrogenlərin birinci mənbəyi orqanizmlərdəki canlı mənşəli maddələrin biosintezi hesab olunur. İlk üzvi maddələrin diagenoz mərhələsində gedən mikrobioloji emalı prosesi karbohidrogenlərin ikinci mənbəyi hesab olunur. Prosesin istiqaməti çöküntüdə olan biomolekulların mikrobioloji, fermentativ parçalanmaya qarşı davamlılığının müxtəlifliyi və mühitin geokimyəvi şəraiti (Eh, pH) ilə müəyyən olunur. Ölmüş orqanizmin maddələrinin biomolekulları çöküntüdə həmin şəraitdə daha davamlı birləşmələrə çevrilərək, qismən karbohidrogenləri əmələ gətirir. Spirtlər və aldehidlər karbohidrogenlərə çevrilə bilər: tsiklik terpenoidlərin tsiklanlara və arenlərə çevrilməsi də mümkündür. Nəhayət (üçüncü), hazırda karbohidrogenlərin əsas mənbəyi, neftmələgəlmənin baş fazasının meydana gəldiyi zaman əsasən, üzvi maddələrin lipid komponentlərinin 90-160°C tempera-

turda termiki (və ya termokatalitik) destruksiyası hesab olunur.

Neft karbohidrogenlərinin tərkibinə bir sıra faktorlar təsir göstərir:

çöküntülərin ilkin üzvi maddələrinin xüsusiyyətləri;
çöküntülərdə üzvi maddələrin çevrilməsinin geokimyəvi şəraiti (Eh, pH);

yüksək temperatur zonasında neft üçün ilkin üzvi maddələrin katagenetik (termiki) çevrilmə dərəcəsi;

neft yataqlarının əmələ gəlməsində neftin ikinci dəyişikliyi və sonralar uzun geoloji zamanda onların mövcud olması (miqrasiya prosesində karbohidrogenlərin fiziki differensiasiyası, yüksək temperaturun uzun müddətli təsiri, yer səthinə yaxın yataqlarda oksidləşmə prosesləri və s.).

Neftin konkret karbohidrogen tərkibi müxtəlif səbəblərin təsirindən formalaşır.

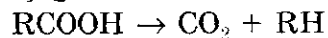
Alkanlar. Neftin yüksəkmolekullu n-alkanlarının üç əsas alınma mənbəyi mövcuddur: canlı orqanizmlərdə sintez olunan alkanlar; canlı mənşəli maddənin münəvə daxil olan yüksəkmolekullu biratomlu alifatik spirtlər və ali birəsaslı doymuş yağ turşuları.

Bitki və ya heyvan yağlarının adətən 10%-i hidroliz prosesinə uğramır. Həmin hissə spirtlərdən və karbohidrogenlərdən ibarətdir. Quruluş və mənşəyinə görə bu karbohidrogenlər yəqin ki, uyğun yağ turşuları ilə əlaqəlidir. Onların bir hissəsi n-alkanlara, digər hissəsi isə izoprenoidlərə aiddir.

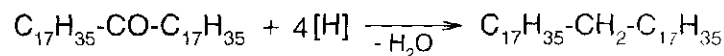
Canlı mənşəli maddədə (aləmdə) tək saylı karbon atomlu n-alkanlar daha geniş yayılmışdır. İlk üzvi maddədən asılı olaraq onlar bəzi xüsusiyyətlərə malikdirlər. Xemosintezedici bakteriyalarda təxminən eyni saylı cüt və tək karbon atomu saxlayan C₁₂-C₃₁, fotosintezedici bakteriyalarda isə C₁₄-C₂₉ karbon atomlu n-alkanlar müəyyən edilmişdir. Göy-yaşıl su yosunlarında olan C₁₅-C₂₆ n-alkanların 80%-dən çox hissəsini C₁₇ və daha yüksəkmolekullu karbohidrogenlər təşkil edir; təklik əmsalı - 1-5 intervalındadır. Ali bitkilər üçün C₂₅, C₂₇ və C₂₉ karbohidrogenlərinin üstünlüyü ilə daha yüksək C₂₃-C₃₅ n-alkanlar xarakterikdir; təklik əmsalı > 10-dur. Karbohidrogenlərin bu xüsusiyyətləri bir çox hallarda dəniz planktonlarının

üzvi maddələrindən və yaxud kerogenlərdən əmələ gələn neftlərdə özünü göstərir.

n-Alkanların bir hissəsi çöküntülərin diagenoz mərhələsində yağ turşularının, spirtlərin və aldehidlərin fermentativ biokimyəvi çevrilməsi, çox hissəsi isə neftəmələgəlmənin baş fazası zamanı yüksək temperatur (100-150°C) şəraitində ali birəsaslı doymuş yağ turşularının dekarboksilləşməsi nəticəsində aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlir:



n-Alkanların əmələ gəlməsinin başqa əhəmiyyətli mexanizmi, ali yağ turşularının karbon zəncirinin cütləşməsi ilə ketonlara çevrilməsi, sonra isə onların karbohidrogenlərə reduksiya olunması ilə əlaqədardır. A.İ.Boqomolov stearonun və palmitonun n-pentatriakontana (C₃₅H₇₂) və gentriakontana (C₃₁H₆₄) çevrilməsini gil katalizatorlarının iştirakı ilə aşağıdakı sxem üzrə aparmışdır:



Spirtlər, doymamış yağ turşuları və aminturşular da n-alkanların əmələgəlmə mənbələri ola bilər.

Şaxəli karbohidrogenlərin mənbələrindən biri canlı mənşəli maddədə geniş yayılmış 2-metilalkanlar (CH₃)₂CH-(CH₂)_n-CH₃ və 3-metilalkanlar CH₃-CH₂-(CH₃)CH-(CH₂)_n-CH₃ biosintetik karbohidrogenlərdir ki, bunlarda da təkcə karbon atomları saxlayanlar üstünlük təşkil edir.

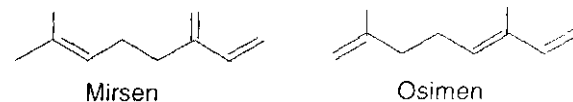
Şaxələnmiş alkanların əsas hissəsi neftəmələgəlmənin baş fazasında lipidlərin intensiv termiki destruksiyası nəticəsində əmələ gəlir. Bu reaksiyalar zamanı həm doymuş, həm də doymamış karbohidrogenlər alınır.

A.İ.Boqomolovun fikrincə, əmələ gəlmiş alkanlar katalitik təsirdən şaxələnmiş alkanlara çevrilirlər. Onlar həm də steroid quruluşlu karbohidrogenlərdən alkil radikalının qopması nəticəsində də əmələ gələ bilər.

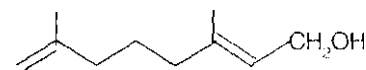
Şaxələnmiş alkanların spesifik qrupları neftə xas olan metil radikalının nizamlı növbələşmiş C₁₀-C₄₀ izoprenoid alkanları (izoprenonlar) hesab olunur. Onların mənbəyi, bilavasitə canlı maddənin efir yağlarında olan biosintetik izoprenoid karbohidrogenləri və əsasən də

onun izoprenoid quruluşa malik oksigenli törəmələridir: süxurların üzvi maddəsinin molekulyar quruluşuna daxil olan spirtlər, aldehidlər, ketonlar, mürəkkəb efirlər və karbon turşuları.

Alifatiklər də daxil olmaqla, bütün terpen birləşmələrinin əsasını izoprenoid quruluş təşkil edir. Əslində iki izoprenoid manqası saxlayan C₁₀H₁₆ tərkibli birləşmələr terpenlərdir; seskviterpenlər - üç, diterpenlər isə - dörd izoprenoid manqası saxlayan birləşmələrdir. Canlı mənşəli maddələrdə alifatik monoterpənler, əsasən mirsen və osimenlə təmsil olunurlar.



Lakin təbiətdə monoterpənlərin oksigenli törəmələrinə daha çox rast gəlinir. Məsələn, geraniol:



Bunun dehidratlaşmasından uyğun izoprenoid karbohidrogeni alınır. Canlı orqanizmlər üçün xarakterik olan diterpenlərə bir çox maddələr daxildir. Alifatik diterpenlərə, bütün yaşıl bitkilərin xlorofilinin tərkibinə daxil olan, doymamış fitol spirtindən (C₂₀H₃₉OH) əmələ gələn, neft üçün xarakterik izoalkanlar - fitan (C₂₀H₄₂) və pristan (C₁₉H₄₀) aiddir:

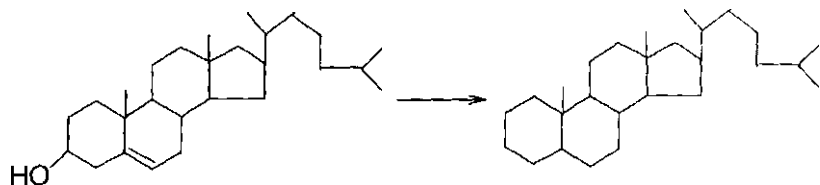


İzoalkan pristan bilavasitə bir çox dəniz heyvanlarının orqanizmlərində də rast gəlinir.

Güman olunur ki, izoalkanların əmələ gəlməsinin birinci mərhələsində fitolun dehidratlaşması gedərək fitodien əmələ gəlir. Sonra hidrogenin disproporsionallaşması və dienin doyması nəticəsində fitan alınır. Bununla yanaşı, karbon zəncirində destruksiya reaksiyaları gedərək karbonun sayı az olan izoprenoid karbohidrogenləri də əmələ gəlir.

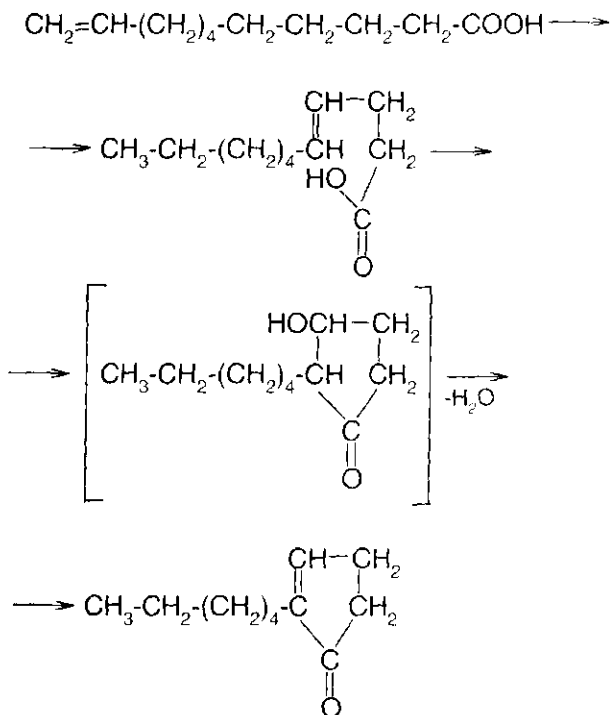
Tsikloalkanlar. Tsikloalkanlar (naftenlər) təbii neftə xas olan karbohidrogenlər sinfidir. İlk dəfə olaraq onlar V.V.Markovnikov tərəfindən neftdə aşkar olunmuşdur. Neftdə onların miqdarı 25% -dən 75% -ə qədər olur.

Neftdə olan tsikloalkanların az hissəsinin mənbəyi bilavasitə canlı mənşəli maddənin karbohidrogenləri olan monotsiklik limonen, α-pinen, kamfen, β-karotin tipli politsiklik karbohidrogenlərdir. Əsas mənbəyini isə orqanizmlərin canlı mənşəli maddələrində geniş yayılmış keton, spirt, turşu funksiyalı müxtəlif tsiklik terpenlərin (monoterpenlər - C₁₀H₁₆, seskviterpenlər - C₁₅H₂₄, diterpenlər - C₂₀H₃₂, triterpenlər - C₃₀H₄₈ və tetraterpenlər - C₄₀H₆₄) oksigenli törəmələri təşkil edir. Onlardan tsikloalkanların əmələ gəlməsi molekulin əsas quruluşuna toxunmadan oksigen saxlayan funksional qrupların qopması, hidrogenin disproporsionallaşması reaksiyaları hesabına baş verir. Məsələn, tsiklik quruluşlu xolesterin spirtindən xolestan karbohidrogeni əmələ gəlir:



Həmin bu sxemlə steroidlərdən digər tsiklanlar - sterinlər və triterpenlər (C₂₇-C₃₅) əmələ gəlir.

Tsikloalkanların daha bir əhəmiyyətli alınma mənbəyi, doymamış yağ turşularının dehidratlaşması ilə tsikləşmə reaksiyasıdır:



Əmələ gəlmiş tsikloalkanların sonrakı çevrilmələri nəticəsində naften və naften-aromatik karbohidrogenləri alınır.

A.İ.Boqomolov alüminosilikat katalizatoru iştirakı ilə, 200°C-yə qədər olein turşusunu qızdırmaqla, tsikloalkanların bu mexanizm üzrə əmələ gəlməsini təcrübi olaraq öyrənmişdir. Bu zaman C₅-dən C₁₀-a qədər müxtəlif sınıf alifatik, alitsiklik və aromatik karbohidrogenlər alınmışdır.

Alınan tsikloalkanların əsas hissəsini beş-, altıüzvlü monotsiklik və təbii neftlərdə olan körpü tipli izomerlər təşkil edir. Eləcə də bi- və tritsiklik tsikloalkanlar da aşkar edilmişdir.

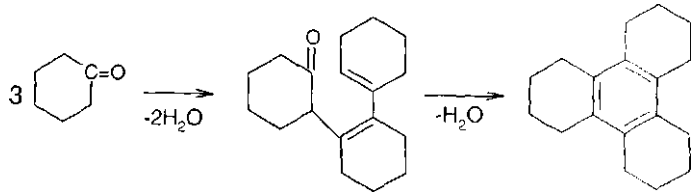
Arenlər. Orqanizmlərin canlı mənşəli maddəsi üçün aromatik quruluş xarakterik olmasa da, neftlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 10-20, bəzi hallarda isə 35% -ə çatır.

Canlı mənşəli maddədə aromatik quruluş liqində (hidroksifenilpropanın törəmələri), bəzi aminoturşularda, eləcə də hidroxinonlarda (vitamin E, K) ayrı-ayrı həlqələr

şəklində olur.

A.İ.Boqomolovun təcrübələrində doymamış yağ turşularının termokatalitik və sopropel şlanslarının üzvi birləşməsinin 200°C-də termiki parçalanmasından 15%-dən 40%-ə qədər arenlər olan karbohidrogen qarışığı alınmışdır. Bu qarışığın aren quruluşu təbii neftlərə uyğundur.

Doymamış yağ turşularının gillərin katalitik təsiri ilə çevrilməsindən doymuş beş-, altıüzvlü ketonlar və kondensləşməmiş naftenlər alınır. Sonra bu doymuş tsiklik ketonlar aşağıdakı sxem üzrə dehidratlaşaraq kondensləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar:



Bu zaman naften-aromatik hibrid quruluşlu – dodekahidrotрифенilen əmələ gəlir.

Nəzərdən keçirilən ədəbiyyat materiallarından məlum olur ki, təbii neftin bütün sinif karbohidrogenlərinin qismən əmələ gəlməsi canlı mənşəli maddələrdə karbohidrogenlərin biosintez prosesləri, ən başlıcası isə NBF zamanı katogenez qatında çöküntü süxurlarının sopropel üzvi maddələrinin lipid materiallarının termiki və termokatalitik çevrilmələri ilə əlaqədardır.

NEFTİN PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİ

7.1. Neftin karbohidrogen tərkibi

Neft-parafin, naften, aromatik, heteroatomlu, qatran-asfalt və mineral maddələrin qarışığından ibarətdir. Neftin tərkibində göstərilən sinif karbohidrogenlərin miqdarı başqa sinif birləşmələrdən daha çox olub, onların miqdarı müxtəlif neft mədənlərindən çıxarılan neftlərdə geniş intervalda dəyişir.

Bütün yataqlarda olan neft və təbii yanar qazların karbohidrogen tərkibinin çox hissəsini parafinlər təşkil edir. Müxtəlif yataqlarda parafinlərin miqdarı müxtəlif olur. Ayrı-ayrı ölkələrdə çıxarılan və 500°C-ə qədər qovulan fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin miqdarı (kütlə, %-lə) aşağıda verilmişdir:

Balaxanı	4,3
Qroznı	23,7
Özeksuar	50,0
Ramaşkin, Pensilvani (ABŞ)	50-dən çox
Cənubi Borneo (İndoneziya)	

Neftin tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı əsasən 25-30% (həll olmuş qazlar nəzərə alınmadıqda) təşkil edir. Neftdə həll olan qazların miqdarı nəzərə alındıqda isə parafinlərin miqdarı 40-50%-ə, bəzi neftlərdə isə 50-70%-ə çatır. Bununla yanaşı, tərkibində cəmi 10-15% parafin olan neftlər də vardır. Neftin distilləsindən alınan fraksiyaların orta molekul kütləsi və qaynama temperaturu artdıqca parafin karbohidrogenlərinin miqdarı azalır. 200-300°C-də qovulan orta fraksiyanın tərkibində parafinlərin miqdarı 55-61%-dən çox olmur, 500°C-ə qədər toplanan fraksiyanın tərkibində isə onların miqdarı 19-5%-ə qədər azalır (bəzi yüksək parafinli neftlər istisna olmaqla). Belə neftlərin distilləsi zamanı əvvəlcə parafinlərin miqdarı artır, daha ağır fraksiyalar üzrə isə onların miqdarı tədricən azalır.

Parafinlər neftin tərkibində üç aqreqat halında (qaz, maye, sülb) olur. Normal şəraitdə metan, etan, propan, n-

butan, izobutan və pentanın izomerlərindən isə 2,2-dimetilpropan - qaz; tərkibində beşdən on altıya qədər karbon atomu (C_5-C_{16}) saxlayan parafin karbohidrogenləri - maye; tərkibində on altıdan yuxarı karbon atomu olan parafin karbohidrogenləri - bərk (sülb) aqreqat halında olur.

Neft parafinləri normal və şaxəli quruluşda olub, onların nisbi miqdarı neftin növündən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir. Belə ki, daha dərin çevrilmələrə məruz qalmış neftin tərkibində olan parafinlərin bütün izomerlərindən normal quruluşlu parafinlər 50% və daha çox olur. Normal parafinlərlə müqayisədə miqdarca ikinci yeri 2-metil-, üçüncü yeri 3-metiləvəzli parafinlər tutur. Mono-əvəzli parafinlər içərisində 2-metil- və ya 3-metil- törəmələrinin miqdarı daha çox olur. Bir karbon atomunda iki əvəzli izomer çox az olur. Bunlardan simmetrik quruluşlu izomerlər üstünlük təşkil edir.

Neftin tərkibində çox az miqdar metil qrupundan daha böyük (etil və s.) alkil qrupu saxlayan şaxəli quruluşlu parafinlərin olması da müəyyən edilmişdir. Göstərilən quruluşlu parafinlərdən başqa müstəsna hallara da təsadüf edilir. Məsələn, Neft Daşları və Krasnodar neftlərinin tərkibində şaxəli karbohidrogenlər daha çox olur, bununla yanaşı Krasnodar neftlərinin tərkibində Neft daşları neftlərindən fərqli olaraq heksan, heptan və oktan demək olar ki, olmur.

Neft daşları mədənlərindən çıxarılan neftlərdən ayrılmış benzin fraksiyasının tərkibində olan parafinlərin yarısından bir qədər azını bir üçlü karbon atomu saxlayan, ondan az ikiəvəzli, daha az hissəsini isə üçəvəzli karbohidrogenlər təşkil edir.

Naften əsaslı neftlərin tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin 75%-ini və daha çox hissəsini izoparafinlər təşkil edir. Jirnov neftlərindən ayrılan benzin fraksiyasının tərkibində olan şaxəli quruluşlu izomerlər içərisində ikiəvəzli karbohidrogenlər üstünlük təşkil edir. Bu neftlərin tərkibində naften karbohidrogenlərinin ən sadə nümayəndələri olan, tsiklopentan və tsikloheksanın olmaması aşkar edilmişdir. Şaxəli quruluşlu parafinlər neft fraksiyalarında qeyri-bərabər paylanır. Ponka-Siti neftlərində onların miqdarının təxminən 50%-i C_6-C_{10} fraksiya-

sının, 32,2%-i $C_{11}-C_{17}$ fraksiyasının və ancaq 10,8%-i $C_{18}-C_{25}$ fraksiyasının tərkibinə daxil olur.

7.2. Qaz parafin karbohidrogenləri

Qaz karbohidrogenləri xalis qaz, qaz kondensat və neftlə birlikdə neft yataqlarından çıxarılır.

1975-ci il məlumatına görə dünya miqyasında tapılmış və istismara hazırlanmış təbii qazın miqdarı $50 \cdot 10^{12} m^3$ -dən çox, proqnoza görə isə $200 \cdot 10^{12} m^3$ -dir. Dünyada hər il çıxarılan təbii qazın miqdarı $1,5 \cdot 10^{12} m^3$ təşkil edir.

Təbii qaz xalis qaz yataqlarından çıxarılır. Bu qaza quru qaz deyilir. Quru qazın 93-98%-ni metan, az bir hissəsini isə etan və propan təşkil edir. Bununla yanaşı elə təbii qazlar da olur ki, onun tərkibində bu qazların miqdarı çox olur, molekul kütləsi nisbətən yüksək olan karbohidrogenlərin isə izinə təsadüf edilir. Təbii qazların tərkibində az miqdar karbon, azot və başqa təsirsiz qazlar da olur. Cədvəl 7.1-də bəzi yataqlardan çıxarılan təbii qazların tərkibi verilmişdir.

Qaz yataqlarında yüksək təzyiqli (25-30MPa) olduğuna görə, maye karbohidrogenlər qazda həll olmuş şəkildə olur. Qazın tərkibində olan kondensatın miqdarı sonuncunun tərkibindən, layın təzyiqli və temperaturundan asılıdır. Müxtəlif qaz yataqlarından çıxarılan təbii qazların tərkibində olan maye karbohidrogenlərin miqdarı çox geniş intervalda ($40-600 m^3/m^3$) dəyişir.

Təbii qazlar neftlə birlikdə də çıxır. Neftlə birlikdə çıxan qazlara yağlı və ya yağ qazlar deyilir. Neft yer səthinə çıxarıldıqda təzyiqlin aşağı düşməsi nəticəsində onun tərkibində olan həll olmuş qazlar ayrılır. Bu zaman ayrılan qazlar özlərilə birlikdə müəyyən qədər yüngül maye karbohidrogenləri də aparır. Müxtəlif üsullarla ayrılmış göstərilən maye karbohidrogenlərdən ibarət fraksiyaya qaz benzini və ya yüngül benzin deyilir. Bu fraksiyadan müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur. Neftlə birlikdə çıxan qazların tərkibi cədvəl 7.2-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, neftlə birlikdə çıxan qazların əsas tərkib hissəsini metan təşkil edir.

Təbii qaz, qaz-kondensat yataqlarından da çıxarılır.

Qaz-kondensat yataqlarının 1500 metrədən dərin laylarında qaz və maye komponentləri bir fazada olur. Yəni maye komponentlər qaz karbohidrogenlərində həll olur və çıxarıldıqda təzyiğin düşməsi nəticəsində ilk növbədə ağır və sonra isə nisbətən yüngül karbohidrogenlər kondensatı ayrılır. Kondensatın qazdan ayrılma anındakı təzyiqinə kondensləşmə təzyiqi deyilir. Kondensat, ola bilər ki, qaz yer səthinə çıxarılanda, yaxud da layda təzyiğin azalması ilə ayrılınsın. Sonuncu halda ayrılan kondensatın xeyli hissəsi laylarda olan süxurlara hoparaq orada qalır.

Cədvəl 7.1

Keçmiş SSRİ-nin bəzi yataqlarından çıxarılan təbii qazların tərkibi (% , həcmə)

Mədən	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	N ₂ , He Ar və s.
Ürenqoy, Med-veje	98,5	0,4	0,2	0,03	0,04	0,22	0,02
Daşava	98,3	0,33	0,12	0,15	-	-	0,6
Saratov	94,7	1,80	0,25	0,05	-	3,0	3,0
Maykop	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	-
Krasnokamsk	-	-	48,6	-	-	0,1	-
Fərqanə	63,0	-	27,3	-	-	3,0	-
Stavropol	98,0	0,61	0,44	0,05	-	0,9	-
Melnikov	88,0	-	0,8	-	-	-	-
Komsomolsk	97,8	0,15	0,004	0,001	-	0,28	1,74

Cədvəl 7.2

Neftlə birlikdə çıxan qazların kimyəvi tərkibi (% , həcmə)

Mədən	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	N ₂ + nadir qazlar
Abşeron yarım-adası	90,94	0,1-3	0,1-0,8	1,6	0,3-2,0	1-8	-
Qərbi Quş-Dağ	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	0,1
Anastasiyev-Troitski	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	0,1
Sokolovo-Qorski	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	10,0
Şpakov	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	17,0
Romaşkin	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	-	11,0
Bavlin	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0	9

Çıxarılan qazlar tərkibində həll olmuş maye karbohidrogen buxarları ilə birlikdə xüsusi kondensləşdirici qurğulara verilir, orada müəyyən təzyiq və temperaturda

maye hissə ayrılır. Ayrılan «quru» qaz, quyuların təzyiqini 12-20% artırma biləcək təzyiqə qədər kompressorda sıxılaraq, neft mədənlərində olan xüsusi quyulara vurulur və nəticədə həmin quyunun məhsuldarlığı artır. Ayrılan qazın artıq hissəsi isə yanacaq və kimya sənayesində xammal kimi işlədilir. Kondensatın xam və stabil növləri olur. Verilmiş temperatur və təzyiqdə mədən separatorlarında ayrılan maye kondensata xam kondensat deyilir. Xam kondensatın tərkibində müəyyən miqdar həll olmuş şəkildə qaz karbohidrogenlər də qalır. Qazsızlaşdırılmış xam kondensatdan alınan maye qarışığına isə stabil kondensat deyilir.

Müxtəlif qaz-kondensat yataqlarından çıxarılan stabil kondensatın miqdarı geniş intervalda (5-10 sm³/m³-dən 300-500 sm³/m³-ə qədər və daha çox) dəyişir. Bu qazların tərkibində 2-5% və daha çox maye karbohidrogenlər olur.

Qaz-kondensat yataqlarındakı qazların tərkibində metanın, eləcə də benzin, kerosin və dizel fraksiyalarının tərkibini təşkil edən yüksək molekullu karbohidrogenlərin miqdarı çox olur.

Neftlərdə olduğu kimi, kondensatların da kimyəvi tərkibi parafin, naften və aromatik sıra karbohidrogenlərdən ibarətdir. Lakin göstərilən sinif karbohidrogenlərin kondensatlarda paylanması bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir: kondensatdan ayrılan benzin fraksiyasında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, neft benzinlərində olan aromatik birləşmələrin miqdarından çox olur; elə benzin fraksiyaları olur ki, onun tərkibində naften və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çoxdur; benzin fraksiyasının tərkibində parafin karbohidrogenlərin miqdarı nə qədər çox olursa, aromatik sıra birləşmələrin miqdarı o qədər az olur; şaxəli quruluşlu parafinlərin miqdarı normal quruluşlu parafinlərdən az olur.

Kondensatın karbohidrogen tərkibi aşağıdakı kimi olur: şaxəli quruluşlu parafinlər içərisində 2-, 3- və 4-mometiləvəzlilər üstünlük təşkil edir; 2-metilpentan, 2-metilheksan, 2-metilheptanın miqdarı daha çox olur; dimetil törəmələri içərisində isə 2'3- və 2'4-dimetil izomerləri başlıca rol oynayır; tsiklopentan sırası karbohidrogenlərindən tsiklopentandan başqa onun əsas metil- və etilə-

vəzli, eləcə də 1`2- və 1`3-dimetiltsiklopentan törəmələri olur. Kondensatın tərkibində adətən dimetiltsikloheksanın hər üç izomeri olur. Lakin 1`3-dimetiltsikloheksanın miqdarı o biri izomerlərə nisbətən çoxluq təşkil edir.

Xalis qaz yataqlarından çıxarılan qazlardan fərqli olaraq qaz-kondensat yataqlarından çıxarılan qazların tərkibində dörd və daha çox karbon atomu saxlayan müxtəlif karbohidrogenlər və onların törəmələri olur (Cədvəl 7.3.).

Cədvəldən görüldüyü kimi, kondensatın 70-90%-i benzinin (30-200°C), 10-30%-i isə dizel fraksiyasının payına düşür.

Ayrılan kondensat fraksiyalarından benzin, dizel və reaktiv yanacaqlarının alınmasında, eləcə də termokatalitik çevrilmələrdə və başqa istiqamətlərdə istifadə olunur.

Qaz karbohidrogenlərindən (metan, etan, propan, butan) məişətdə yanacaq, neft-kimyəvi və üzvi sintezdə isə xammal kimi istifadə olunur.

Cədvəl 7.3

Müxtəlif mədənlərin qaz-kondensatlarının göstəriciləri

Mədən	Qazda stabil kondensatın çıxımı, sm ³ /m ³	Fraksiya tərkibi, % həcmə				Q.b-200°C fraksiyanın karbohidrogen, qrup tərkibi, %			
		q.b.	108°C	150°C	250°C	q.s.	parafinlər	tsikloparafinlər.	aromatiklər.
Qaradağ	180	53	20	53	72	347	52	37	11
Майкoр	55	36	20	55	67	291	26	40	34
Orenburq	70	33	58	83	89	248	-	-	-
Korobkov	140	31	65	92	-	173	-	-	-
Vuktil	500	31	30	57	73	360	60	25	15
Punqin	12	54	30	70	87	272	61	37	2
Qotur-Təpə	150	36	35	62	81	360	58	35	7

7.3. Maye parafin karbohidrogenləri

Tərkibində beşdən on altıya qədər karbon atomu saxlayan parafin karbohidrogenləri maye halında olur. Bəzən bu qrup karbohidrogenlərə orta parafinlər də deyilir. Yanacaqların (benzin, kerosin, dizel) tərkibinin əsas hissəsini maye parafin karbohidrogenləri təşkil edir. Parafinlərin C₅-dən C₉-a qədər olan nümayəndələri benzin fraksiya-

sının tərkibinə daxil olur.

Müxtəlif yerlərdən çıxarılan neftlərdən ayrılan benzin fraksiyalarının analizi göstərir ki, onun tərkibinin əsas hissəsini karbohidrogenlərin ən sadə nümayəndələri təşkil edir. Lakin Neft Daşları və Anastasiyev-Trotski neft mədənlərindən çıxarılan neftlərin tərkibində uzun yan zəncir saxlayan və daha çox şaxələnmiş karbohidrogenlər də olur.

Eyni intervalda qaynayan müxtəlif benzin fraksiyalarının tərkibində olan parafinlərdən əsas yeri normal, az bir hissəsini isə 2-, 3-metilvəzli parafinlər tutur.

Heksanın bütün 5 izomeri, heptanın 9 izomerindən 7-si, oktanın 18 izomerindən 16-sı, nonanın 35 nəzəri izomerindən 24-ü identifikasiya edilmişdir.

Müasir fiziki analiz üsulları ilə müxtəlif neftlərdən ayrılan benzinlərin tərkibində olan parafin, naften (C₅, C₆) və aromatik karbohidrogenlərin 90%-nin quruluşları müəyyən edilmişdir.

Al.A.Petrovun təsnifatı üzrə çox sayda müxtəlif neftlərdən ayrılan benzinlərdə n-parafin və izoparafinlərin paylanması əsas qanunauyğunluqları dəqiq öyrənilmişdir. Bu zaman neftlərdən (A¹, A², B) ayrılan üç növ benzin fraksiyası nəzər diqqəti cəlb etmişdir. A¹ növ parafinli neftlərdən alınan benzinlər tərkibcə bir-birinə çox yaxındırlar. Burada normal və izoparafin izomerləri arasında olan nisbət çox kiçik intervalda dəyişir. A² növ neftlərdən alınan benzinlərdə normal parafinlərin miqdarı xeyli aşağı olur, izoparafinlərin paylanması isə təxminən A¹ növ neftlərin benzinlərindəki kimi olur. Nəhayət, B növ neftlərdən alınan benzinlərdə izomerlərin anormal paylanma halları müşahidə olunur. Bu növ neftlərdə C₅-C₈ karbohidrogenləri içərisində hem- və vits-əvəz olunmuş quruluşların qatılığı çox yüksək olur.

Al.A.Petrov A¹, A², B növ neftlərdə və qaz kondensatlarında heksan, heptan, oktan, nonan, n-dekanların nisbi paylanmaları ilə əlaqədar miqdarı qiymətləri sistemləşdirmişdir. O, neftdə heksanın izomerlərindən n-heksan, 2- və 3-metilpentanlar, həmçinin 2`3-, 2`2-dimetilbutanların miqdarını təyin etmişdir. Heptanın izomer tərkibi bunlardır: n-heptan, 2- və 3-metilheptanlar, 2`3-, 2`4-, 2`2- və 3`3-dimetilpentanlar, həmçinin 2`2`3-trimetilbu-

tan. Neftlərdə oktanın izomerlərindən n-oktan, 2-3- və 4-metilheptanlar, 2-3-, 2-4-, 2-5-, 3-4-, 2-2-, 3-3-dimetilheksanlar həmçinin 2-3-4-, 2-2-3-, 2-3-3-trimetilpentanlar təyin edilmişdir.

C₉ parafinlərində 2-3- və 2-6-dimetilheptan izomerlərinin miqdarca daha çox olması aşkar edilmişdir. Bu birləşmələrin "relikt" növə aid olması güman edilir.

Dekanın izomerləri içərisində izoprenoid karbohidrogenlərin (2-6-dimetiloktan və 2-metil-3-etilheptan) miqdarı nəzərə cəmpacaq dərəcədə üstünlük təşkil edir. Petrovun fikrincə, neftdə 2-metil-3-etilheptan və 2-3-dimetilalkanların (C₈ və C₉) yüksək qatılıqda olması, relikt birləşmələrin əsası hesab olunan steranlardan alifatik fraqmentlərin qopması ilə əlaqədardır.

Neftin distilləsi zamanı C₁₀ və ya daha yüksək maye parafin karbohidrogenləri orta fraksiyaların tərkibinə daxil olur. Neftin orta fraksiyalarının karbohidrogen tərkibinin tədqiqi çox çətindir. Çünki, bu fraksiyaların tərkibinə karbohidrogenlərlə yanaşı, heteroatomlu qatran birləşmələr də daxil olur. Buna baxmayaraq, bu istiqamətdə xeyli işlər görülmüşdür. Belə ki, 180-200, 200-300 və 300-350°C fraksiyaları adsorbsion xromatoqrafda (silikogel üzərində) iki hissəyə ayrılmışdır: 1) parafin və tsikloparafinlər qarışığı; 2) aromatik və kükürlü birləşmələr qarışığı. n-Parafinlər qarışıqdan karbamidlə kompleksmələgəlmə üsulu ilə ayrılaraq, sonra adi QMX-in köməyi ilə identifikasiya edilmişdir. Tiokarbamidlə ayrılmış karbohidrogenlər şaxəli və normal quruluşlu parafinlərlə yanaşı, müəyyən miqdar tsikloparafinlər də saxlayır. Müəyyən edilmişdir ki, romaşkin neftinin 300-350°C fraksiyasının tiokarbamidlə əmələ gətirdiyi kompleksin tərkibi 60% n-parafin və ≈ 40% izoparafin və tsikloparafinlərdən ibarətdir. Tədqiqat zamanı adsorbsion xromatoqrafiyanın (kömür üzərində) köyməyi ilə doymuş karbohidrogenlər qarışığından n-parafinlərin ayrılması üçün üsul işləndi. Bu üsul təkmilləşdirilərək çətin ayrılan neft karbohidrogenləri qarışığından şaxəli quruluşlu parafin və tsikloparafinlərin ayrılması üçün tətbiq edildi. Romaşkin və Orlan neftlərindən ayrılan 180-350°C distillatlarının tərkibində C₁₁-dən (undekan) C₂₀-yə (eykozan) qədər normal parafin-

lər tapılmışdır. MDB və başqa ölkələrin 77 neftindən ayrılan kerosin fraksiyasının tərkibinin analizi göstərmişdir ki, onda dekanın (C₁₀) on izomeri iştirak edir. Bəzi izomerlər qismən ayrılıb, qalanların əksəriyyəti isə spektrofotometrik üsulla müəyyən edilib. Qeyd olunan fraksiyanın C₁₁-C₁₆ karbohidrogenlərindən undekan, dodekan, tri-, tetra-, penta- və heksadekan müəyyən edilmişdir.

Al.A.Petrov müxtəlif növ neftlərdən alınan orta və ağır fraksiyalarda parafinləri analiz etmək üçün QMX-dən, kütlə spektroskopiyasından istifadə edərək mono- və dimetiləvəzli C₁₁-C₁₅ parafinləri miqdarı təyin etmişdir. O, simmetrik quruluşlu metiləvəzli (5-metilnonan, 6-metilundekan) parafinlərin miqdarının başqa izomerlərə nisbətən az olmasını aşkar etmişdir.

İndiyədək neftin fərdi karbohidrogen tərkibinin analizi nəticəsində 600-dən çox karbohidrogen ayrılmış və quruluşları təyin olunmuşdur. Bunlardan normal quruluşlu parafinlər daha yaxşı öyrənilmişdir.

Neftin tərkibində butandan triakontana (C₃₃H₆₈) qədər bütün normal parafinlərin iştirak etməsi müəyyən edilmişdir. Bunlardan bəziləri yüksək təmizliklə (>99%) ayrılmışdır. Molekul kütləsi artdıqca, neftdə olan n-parafinlərin miqdarı azalır, yüksək homoloqların miqdarı isə daha az (≤0,1%) olur.

Orta parafin (C₁₀-C₁₆) karbohidrogenləri yanacaq kimi istifadə olunmaqla yanaşı, başqa sahələrdə də geniş tətbiq olunur. Məsələn, spirtlərin, zülal-vitaminli konsentratların alınmasında və s.

Son vaxtlar naftalan neftlərinin tərkibində olan tsikloalkanlar geniş tədqiq edilərək, onların molekulunda 1-dən 8-dək halqə olması aşkar edilmişdir. Həmin tsikloalkan molekulları (87,5%) 1-4 metil və təxminən eyni miqdarda normal və ya şaxəli quruluşlu bir alkil (C₃-C₁₁) əvəzediciləri saxlayır. Şaxəli quruluşlu törəmələr içərisində izoprenon quruluşlu və həmçinin, 2-vəziyyətdə metil (və ya alkil) qrupları saxlayan törəmələr üstünlük təşkil edir.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, tərkibində C₃-C₁₆ sayda karbon atomu saxlayan birləşmələr maye parafinlər hesab olunurlar. Lakin, molekulları on altıdan çox karbon atomu saxlayan bir çox parafinlər də, maye aqreqat halında

olur. Buna, o cümlədən, neftin izoprenoid quruluşlu karbohidrogenlərini misal göstərmək olar.

İzoprenoid quruluşlu parafinlərin neftin tərkibində olması 60-cı illərdə müəyyən edilmişdir. Alifatik izoprenoidlərə zəncirində hər üç metilen qrupundan sonra bir metil qrupu saxlayan poliizopren quruluşlu alifatik politerpenləri aid etmək olar. Buna izoprenin polimerləşməsindən alınan poliizoprenin hidrogenləşmə məhsulu kimi də baxmaq olar. C_{14} - C_{20} -tərkibli neftin izoprenoid karbohidrogenlərinin quruluşu aşağıdakı kimidir:



2, 6, 10-trimetilundekan
(farnazan) C_{14}



2, 6, 10-trimetildodekan C_{15}



2, 6, 10-trimetiltridekan C_{16}



2, 6, 10-trimetiltetradekan C_{17}



2, 6, 10-trimetilpentadekan C_{18}



2, 6, 10,14-tetrametilpentadekan
 C_{19} (pristan)



2, 6, 10, 14-tetrametilheksadekan
(fitan) C_{20}

İzoprenoid karbohidrogenlərindən pristan və fitan ilk dəfə olaraq İran və Şərqi Texas neftlərində tapılmışdır. Neftin tərkibində olan izoprenoid karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi bitkilərin tərkibində fitolun (spirt) olması ilə izah olunur. Parafin əsaslı neftlərdə pristan və fitan başqa izoprenoidlərə nisbətən üstünlük təşkil edir. Naftin əsaslı neftlərdə isə C_{14} - C_{16} (2'6'10-trimetilundekan, 2'6'10-trimetildodekan, 2'6'10-trimetiltridekan) izoprenoid birləş-

mələri üstünlük təşkil edir.

Neftin tərkibində izoprenoid karbohidrogenlərinin miqdarı 3-4% (neftə görə) və bəzən də daha çox olur. C_{11} - C_{20} nümayəndələrinin hər birinin miqdarı 0,2-0,5% təşkil edir.

İzoprenoid birləşmələrinin bəzi fiziki xassələrinin cədvəl 7.4-də verilmişdir. Göstərilən izoprenoidlərdən başqa neftin tərkibində dimetiləvəzli C_{11} - C_{13} karbohidrogenlərinin də (2'6-dimetilnonan, 2'6-dimetildodekan, 2'6-dimetilundekan) olması müəyyən edilmişdir. Neftin tərkibində C_{11} - C_{20} izoprenoid karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı 2-3% olur. Müxtəlif neftlərdə C_9 - C_{25} izoprenoid karbohidrogenlərinin miqdarı cədvəl 7.5-də verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, C_{21} - C_{25} izoprenoid parafinlərdən C_{21} karbohidrogeninin miqdarı daha çoxdur.

Cədvəl 7.4

Neftin izoprenoid karbohidrogenlərinin fiziki sabitləri

Nö.	Karbohidrogen	$T_{qay}^{\text{qay}}, ^\circ\text{C}$ (0,1MPa) (hesablanmış)	$T_{qay}^{\text{qay}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
1.	2'6'10-trimetilundekan (farnazan)	236'2-237'5	-100	1'4270	759'3
2.	2'6'10-trimetildodekan	253	-90	1'4335	771'1
3.	2'6'10-trimetiltetradekan	285	-80	1'4360	780'6
4.	2'6'10-trimetilpentadekan	300	-70	1'4400	784'5
5.	2'6'10'14-tetrametilpentadekan (pristan)	331'2-332'5	-70	1'4390	784'5
6.	2'6'10'14-tetrametilheksadekan (fitan)	352'5-353'0	-70	1'4420	793'5

Neftin tərkibində C_{10} -a qədər izoprenoid parafinləri identifikasiya edilmiş və onların müntəzəm quruluşlu olması, yəni, metil qruplarının zəncir boyu növbələşmiş (2'6'10'14'18' 22 və s.) şəkildə yerləşməsi müəyyən olmuşdur. Belə izoprenoidlərin təbii izoprenoidlərdən əmələ gəlməsi güman edilir.

Son vaxtlar neftin tərkibində psevdovə qeyri-müntəzəm quruluşlu izoprenoidlərin olması da aşkar edilmişdir. Pseudomüntəzəm və qeyri-müntəzəm izoprenoidlərin parafin zəncirinin parçalanması nəticəsində əmələ gəlməsi imkanı göstərilmişdir.

Cədvəl 7.5

Neftlərdə izoprenoid karbohidrogenlərinin miqdarı, %

№	Karbohidrogen	Mədən			
		Surqut	Romaşkin	Qrozni (parafinli)	Kurqan
1.	2`6-dimetilheptan (C ₉)	3`80	3`66	5`74	-
2.	2`6-dimetiloktan (C ₁₀)	3`26	3`14	6`44	-
3.	2`6-dimetilnonan (C ₁₁)	6`78	5`75	5`74	-
4.	3`7-dimetilnonan (C ₁₁)	3`26	1`30	1`19	-
5.	2`6-dimetildodekan (C ₁₂)	2`44	2`62	1`43	-
6.	3`7-dimetildodekan (C ₁₂)	3`80	1`04	0`71	-
7.	2`6-dimetilundekan (C ₁₃)	6`49	6`80	6`20	-
8.	2`6`10-trimetilundekan (C ₁₀)	6`25	6`55	6`20	7`00
9.	2`6-dimetildodekan (C ₁₄)	İzi	İzi	İzi	-
10.	3`7-dimetildodekan (C ₁₄)	4`06	2`62	0`71	-
11.	2`6`10-trimetildodekan (farnezan) (C ₁₅)	7`58	10`40	7`40	13`20
12.	2`6`10-trimetiltridekan (C ₁₆)	7`05	11`70	8`60	13`20
13.	3`7`11-trimetiltridekan (C ₁₆)	1`90	1`83	1`43	-
14.	2`6`10-trimetiltetradekan (C ₁₇)	1`63	2`63	1`43	1`34
15.	2`6`10-trimetilpentadekan (C ₁₈)	6`78	8`10	8`60	12`65
16.	2`6`10`14-tetrametilpentadekan (pristan) (C ₁₉)	9`48	9`40	19`40	22`73
17.	2`6`10-trimetilheksadekan (C ₁₉)	İzi	İzi	İzi	-
18.	2`6`10`14-tetrametilheksadekan (fitan) (C ₂₁)	13`25	12`0	11`70	22`60
19.	2`6`10`14-tetrametilheptadekan (C ₂₄)	3`52	4`45	2`86	1`30
20.	2`6`10`14-tetrametiloktadekan (C ₂₂)	1`63	1`04	1`19	1`61
21.	2`6`10`14-tetrametilnonadekan (C ₂₃)	2`03	1`30	1`43	1`35
22.	2`6`10`14`18-pentametilnonadekan (C ₂₁)	2`98	1`57	0`95	-
23.	2`6`10`14-tetrametileykozan (C ₂₄)	-	-	-	-
24.	2`6`10`14`18-pentametileykozan (C ₂₅)	2`03	2`35	0`95	-

7.4. Sülb parafin karbohidrogenləri

Normal şəraitdə C₁₆ və daha yüksək parafinlər sülb (bərk) halda olurlar. Sülb parafinlər bütün neftlərin tərkibində olur. Parafin əsaslı neftlərin tərkibində onların miq-

darı daha çoxdur (7-12%). Neftin tərkibində olan sülb parafinlər fiziki, kimyəvi xassələrinə və kristal quruluşlarına görə iki qrupa bölünür: parafinlər və serezinlər. Ərimə temperaturu parafinlərlə eyni olan serezinlərin özlülüyü, şüasındırma əmsalı, molekul və xüsusi kütlələri yüksək olur. Sülb parafinlərin ərimə temperaturu 50-55°C, qaynama temperaturu 550°C olduğu halda, serezinlərin ərimə temperaturu 65-88°C, qaynama temperaturu isə 600°C-dən yüksək olur. Parafinlərin molekul kütləsi 300-dən 450-ə, serezinlərin isə 500-dən 750-dək olur. Neft parafinləri - tərkibcə daha çox müxtəlif molekul kütləli parafinlərdən ibarət qarışıqdır. Serezin molekulalarının əsas komponentləri isə normal və daha çox izoquruluşlu yan zəncir saxlayan naften karbohidrogenləridir. Serezin molekulalarının tərkibinə daxil olan, uzun alkil zəncirində aromatik həlqə saxlayan birləşmələrin miqdarı isə az olur. Onların nisbəti, tədqiq olunan neftin təbiətindən asılıdır.

Serezinlərin kimyəvi tərkibi hələ də tam öyrənilməmişdir. Belə ki, bəzi tədqiqatçıların fikrincə, serezinlər əsasən yüksək molekululu normal parafinlərdən ibarətdir. Lakin, bir sıra işlərdə isə serezinlərin uzun yanzəncirli tsikloparafinlərdən ibarət olması təsdiq edilmişdir. Bundan başqa, onların tərkibində şaxəli parafinlər, az miqdarda normal parafinlər və cüzi miqdarda alkilaromatik karbohidrogenlər də olur.

Serezinlər parafinlərə nisbətən kimyəvi cəhətdən az davamlıdır. Serezinlər tüstülənən sulfat və xlorosulfon turşuları ilə şiddətlə, parafinlər isə çox zəif reaksiyaya daxil olur. Parafin və serezinlərin tərkibini tədqiq etmək məqsədi ilə nitrolaşma reaksiyasından istifadə olunmuşdur. Məlumdur ki, şaxəli quruluşlu parafinlər nitrat turşusu ilə üçlü-, n-parafinlər isə ikili nitrobirləşmələr əmələ gətirir. Bununla da neft parafinlərinin 25-35%, neft serezinlərinin isə daha çox izoparafinlər saxlaması aşkar edilmişdir. Sülb parafinlər, yüksək parafinli neftlərin parafin distillatlarından və ya yağ distillatlarının seçici həlledicilərlə deparafinləşməsindən ayrılan qaçın təmizlənməsindən alınır. Qaç-bərk parafinlərdən və az miqdarda yağ distillatının qarışığından ibarətdir.

Təbiətdə serezinlərə bərk halda naften əsaslı neftlə-

rin tərkibində rast gəlinir. Parafinlərin tərkibindən serezinləri təcrübi olaraq ayırmaq mümkün deyil. Serezin saxlayan neftləri uzun müddət saxladıqda onlar qara çöküntü şəklində ayrılır. Bu zaman neftin tərkibində olan mineral qarışıqlar və qatran maddələr də həmin çöküntünün tərkibinə daxil olur. Ozokerit tərkibli qazıntıları üzvi həlledicilərdə həll edib, sonra isə ekstraksiya üsulu ilə ayrılmış ozokeriti sulfat turşusu və ağardıcı gillərlə təmizləməklə ağ, sarı və çəhrayı rəngli serezinlər almaq olur.

Parafin və serezinlərdən radiotexnika və elektrotexnikada, eləcə də şam, kağız, kibrit, dəri, ətriyyat və s. kimi müxtəlif istehsal sahələrində geniş istifadə olunur. Sülb parafinlərdən neft-kimyəvi sintezdə, o cümlədən sintetik yağ turşuların, spirtlərin və s. alınmasında, serezinlərdən isə xüsusi məqsədli kağız istehsalında, arı pətəyinin hazırlanmasında istifadə olunur.

7.5. Parafin sırası karbohidrogenlərinin xassələri

Parafinlərin fiziki və kimyəvi xassələri haqqında üzvi kimya kursunda ətraflı məlumat verilmişdir. Burada isə onların neft-kimyəvi proseslər üçün çox vacib olan bəzi fiziki və kimyəvi xassələri haqqında daha ətraflı məlumat verilir.

Fiziki xassələri. Parafin molekullarında karbon atomları bir-birilə sadə əlaqələrlə birləşərək xətti və ya ziqzaqvari şaxələnmiş zəncirlərdən ibarət olub, bir müstəvi üzərində yerləşirlər. Parafinlərin rentgen-struktur analizi nəticəsində C-C əlaqəsinin uzunluğu 0,54 nm, C-H əlaqəsinin isə 0,109 nm olması müəyyən edilmişdir. Normal şəraitdə metan sırası karbohidrogenləri tetraedr quruluşuna malik olub, onların qaz halında valent bucaqlarının qiyməti $109^{\circ}28'$, kristal quruluşunda isə həmin bucağın qiyməti 2° artıq olur.

Parafin karbohidrogenlərinin fiziki xassələri onların quruluşundan və molekul kütlələrindən asılı olaraq nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir (cədvəl 7.6.).

Normal quruluşlu parafin molekulları maye fazada yaxşı qablaşdıqları üçün onların qaynama temperaturu və sıxlıqları eyni sayda karbon atomu saxlayan şaxəli parafinlərin qaynama temperaturu və sıxlıqlarından yüksək

olur (cədvəl 7.6.). Parafinlərin molekul kütləsi artdıqca, onların şüasındırma əmsalları, ərimə temperaturları və xüsusi kütlələri də artır. Ərimə temperaturu molekul kütləsindən başqa onların quruluşundan da asılıdır.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi sülb parafinlər kristal quruluşa malik olurlar. Kristal qəfəsində molekulların qablaşması onların quruluşundan asılı olub, ərimə temperaturuna əsaslı dərəcədə təsir göstərir. Belə ki, molekul simmetrik olduqda, onun kristal qəfəsində yerləşməsi də asan olur və nəticədə kristal quruluşu davamlı, ərimə temperaturu yüksək olur. Eyni sayda karbon atomu saxlayan üç sinif karbohidrogenlərdən parafinlər daha çox hidrogen saxlayır və buna görə də onların xüsusi kütlələri və şüasındırma əmsallarının qiymətləri daha aşağı olur. Karbohidrogenlərin bu xassələrindən təcrübədə analitik məqsədlər üçün istifadə olunur.

Cədvəl 7.6

Alkanların fiziki xassələri

Karbohidrogen	T _{er.} , °C	T _{qay.} , °C	ρ^{20} , kq/m ³	D_4^{20}
Metan	-182,6	-161,6	0,32020 (-100°C)	-
Etan	-183,6	-88,6	0,5612 (-100°C)	-
Propan	-187,7	-42,3	0,5794 (-40°C)	-
Butan	-138,3	-0,5	0,5789	-
İzobutan	159,6	-11,7	0,5593	-
Pentan	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2-Metilbutan	-159,6	28,0	620	1,3579
2,2-Dimetilpropan	-16,6	9,5	592	1,3513
Heksan	95,3	68,7	664,7	1,3750
2-Metilpentan	-153,7	60,2	654,2	1,3715
3-Metilpentan	-118	63,2	664,7	1,3765
2,3-Dimetilbutan	-128,4	58,0	661,8	1,3783
Heptan	-90,6	98,4	683,7	1,3876
2-Metilheksan	-118,9	90,1	677,5	1,3877
3-Metilheksan	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2-Dimetilpentan	-123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3-Dimetilpentan	-	89,8	695,4	1,3920
2,4-Dimetilpentan	-119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3-Dimetilpentan	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3-Etilpentan	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3-Trimetilbutan	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Oktan	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2-Metilheptan	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4-Trimetilpentan (izooktan)	-107,4	99,2	691,8	-
Nonan	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Dekan	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Undekan	-25,7	195,8	740,4	1,4190
Dodekan	-9,65	216,2	748,9	1,4218

Karbohidrogen	$T_{er}, ^\circ C$	$T_{qay}, ^\circ C$	$\rho^{20}, \text{kg/m}^3$	n_D^{20}
Tridekan	-6,2	234,0	756,0	-
Tetradekan	5,5	252,5	763,0	-
Pentadekan	10,0	270,5	768,9	-
Heksadekan (setan)	18,2	287,5	773,0	-
Heptadekan	22,5	303,0	758,0 ²⁰	-
Oktadekan	28,0	317,0	762 ²⁰	-
Nonadekan	32,0	330,0	766,0 ²⁰	-
Eykozan	36,4	344,0	769,0 ²⁰	-
Heneykozan	40,4	356,0	775,0 ^{20,3}	-
Dokazan	44,4	368,0	778,0 ^{20,3}	-
Trikozan	47,7	380,0	799,9 ²⁰	-
Tetrakozan	50,9	389,2	-	-
Pentakozan	54,0	405,0	779,0	-
Heksakozan	60,0	418,0	779,0	-
Heptakozan	59,5	423,0	779,6 ^{20,3}	-
Oktakozan	65,0	446,0	779,0	-
Nonakozan	63,6	480,0	-	-
Triakontan	70,0	461,0	-	-
Pentatriakontan	74,7	500	782 ²⁰	-
Pentakontan	93,0	607	-	-

Parafinlər neftdə molekulyar və assosiasiya olunmuş vəziyyətdə olur. Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi onda birdən bir neçə kilocoula qədər (bir molda) ola bilər. Bu qiymət kimyəvi əlaqələrin qırılması üçün lazım olan enerjiden xeyli aşağıdır. İstər kiçik, istərsə də iri parafin molekulları arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri mövcuddur. Lakin kiçik molekullar arasında bu qüvvələr o qədər kiçik olur ki, adi temperaturda onlar assosiasiya etmirlər. Assosiatın parçalanması üçün mühitin bir qədər həlledici təsiri kifayətdir. Ona görə də benzin fraksiyasında assosiat aşağı temperaturda (mənfi 70-100°C) müşahidə olunur.

Neft məhsulları üçün ən vacib parametrlərdən biri də onların yanma istiliyidir. Naften və aromatik sıra karbohidrogenlərinə nisbətən parafinlər daha çox hidrogen saxlayır. Buna görə də parafinlərin istilik tutumu, yəni yanma istiliyi daha yüksək olur. Metanın yanma istiliyi 50107 kC/kq, heksanın 45276 kC/kq, eykozanın 44386 kC/kq-dır. Parafinlərin xüsusi kütləsinin aşağı olmasına görə onların həcmi yanma istilikləri, eyni sayda karbon atomu saxlayan başqa sinif karbohidrogenlərin yanma istiliyindən yüksək olur.

Neft karbohidrogenlərinin istismar və texnoloji göstəricilərinin ən əhəmiyyətliələrindən biri də, onların özlülü-

yüdür. Parafinlərin molekul kütləsi artdıqca onların özlülüyü (eyni temperaturda) artır. Lakin, parafinlərin özlülüyü başqa sinif karbohidrogenlərə nisbətən daha aşağı olur.

Temperaturun dəyişməsi ilə parafinlərdə faza keçidləri, yəni, kristallaşma, ərimə, bir kristal quruluşdan başqa quruluşa keçid, bir fazanın başqa fazada həll olması, bir fazanın başqa fazada doyması və ya ifrat doyması baş verir. Bu dəyişmələr molekullararası qarşılıqlı təsirin təbiəti ilə izah olunur.

Sülb parafin molekulları nizamlanmış şəkildə bir neçə kristal quruluş əmələ gətirirlər. Kristallaşma prosesi iki mərhələdə baş verir. Kristal mərkəzlərinin yaranması və bu mərkəzlərin böyüməsi. İkinci mərhələnin özü də çoxpilləli prosesdir. Bu proses müxtəlif səbəblərdən, məsələn, mexaniki gərginliyin yaranması nəticəsində istənilən aralıq mərhələdə dayana bilər. Monokristallar xüsusi şəraitdə əmələ gəlir. Kristallaşmanın hər iki mərhələsi temperaturdan çox ciddi asılıdır. Temperaturu aşağı saldıqda, molekulların mütəhərriqliyi azalır və kristal mərkəzlərinin yaranması üçün şərait yaranır. Parafinlərin oksəriyyəti bir çox allotropik modifikasiyalar - heksaqonal, triklirik, monoklinik və ortarombik kristallar əmələ gətirir.

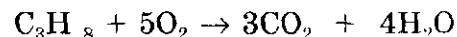
Parafin karbohidrogenləri çox yaxşı dielektrlərdir. Sülb parafinlərin dielektrik nüfuzluğu 20°C-də 2'2' xüsusi elektrik müqaviməti isə 10¹⁵-10¹⁸Om-sm-dir. Buna görə də molekul kütləsi yüksək olan texniki parafin qarışığından izoləedici kimi, radiotexnika və elektrotexnika sənayesində istifadə olunur.

Kimyəvi xassələri. Aşağıda parafinlərin oksidləşmə, halogenləşmə, nitrolaşma, dehidrogenləşmə, aromatikləşmə, izomerləşmə, sulfoxlorlaşma və sulfooksidləşmə kimi reaksiyaları haqqında ətraflı məlumat verilir.

7.5.1. Parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi. Neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsi nəticəsində üzvi və neft-kimyəvi sintezdə geniş miqyasda istifadə olunan karbon turşuları, aldehidlər, spirtlər və bu kimi qiymətli maddələr alınır. Oksidləşmə məhsulları əsasən isə xatq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan məhsullar istehsal olunur. Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksi-

yaları bir də ona görə yüksək əhəmiyyət kəsb edir ki, oksidləşdiricilərin əksəriyyəti asan tapılır və ucuzdur. Məsələn, havanın oksigeni. Oksidləşmə nəticəsində alınan bir çox maddələr iqtisadi cəhətdən çox əlverişlidir, məs.: yuyucu maddələrin istehsalında işlədilan yağ turşuları, etilen-oksidi və s. Buna görə də oksidləşmə prosesi ən perspektiv istiqamətlərdən biri hesab olunur.

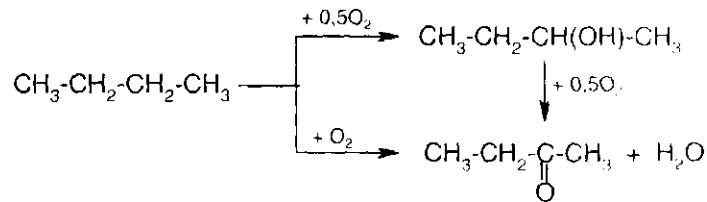
Karbohidrogenlərin oksidləşməsi tam və natamam gedə bilər. Tam oksidləşmə zamanı karbon qazı və su əmələ gəlir. Məsələn:



Karbohidrogenlərin tam oksidləşməsinin üzvi və neft-kimyəvi sintezdə heç bir əhəmiyyəti yoxdur. Lakin sənayenin başqa sahələrində tam oksidləşmədən enerji mənbəyi kimi, nəqliyyatda, məişətdə və suyun bioloji təmizlənməsində istifadə olunur.

Karbohidrogenlərin natamam oksidləşməsindən üzvi maddələrin sintezində istifadə olunur. Natamam oksidləşmə qeyri-destruktiv və destruktiv olmaqla iki əsas qrupa bölünür:

Qeyri-destruktiv oksidləşmə prosesinde karbohidrogen molekulları parçalanmadan oksidləşir, yəni, ilkin molekulda olan karbon atomlarının sayı dəyişmir. Buna butanın uyğun spirt və ketona oksidləşməsini misal göstərmək olar:



Destruktiv oksidləşmə prosesi isə karbon-karbon əlaqələrinin parçalanması ilə gedir. Buna kiçik və yüksək molekul kütləli parafinlərin uyğun turşulara oksidləşməsini misal göstərmək olar.

Laboratoriyada və zərif üzvi sintezdə oksidləşdirici

kimi, çox az hallarda permanqanat, bixromat, xrom anhidridi, bəzi metalların peroksidləri və s. reagentlərdən istifadə edilir. Sənaye miqyasında üzvi və neft-kimyəvi sintezdə ucuz oksidləşdiricilərdən (hava, texniki oksigen, nitrat turşusu, hidrogen peroksidi, hidroperoksidlər və s.) istifadə olunur.

Oksidləşmə prosesinin aparılmasında bəzi çətinliklər meydana çıxır. Birincisi, oksidləşdirici reagentlərlə karbohidrogenlərin müəyyən nisbətdə qarışığı partlayış törədir və ya parçalanmaya meyli qeyri-stabil birləşmələr alınır. Ona görə də oksidləşmə reaksiyası komponentlər qarışığının partlayış törədə bilən intervalından kənarda aparılmalıdır. Bəzi parafin karbohidrogenlərin hava və ya oksigenlə qarışığının partlayış törədə bilən hədləri cədvəl 7.7-də göstərilmişdir.

Prosesin təhlükəsizliyini təmin etmək üçün ya havanın (oksigenin), ya da karbohidrogenin miqdarı çox götürülməlidir. Parafinin miqdarı çox götürüldükdə onun artığı yəni-dən prosese qaytarılır. Havanın miqdarı artıq götürüldükdə isə onun artığı ilə gedən yüngül maddələrin itkisi baş verir. Digər tərəfdən isə oksidləşmə zamanı alınmış çoxsaylı oksigenli birləşmələrin öz tərkib hissələrinə ayrılması prosesinin mürəkkəb olması və baha başa gəlməsidir. Prosesin ən başlıca çətinliklərindən biri də əlavə reaksiya məhsullarının, xüsusilə karbon və dəm qazının alınmasıdır.

Cədvəl 7.7

Parafinin hava və ya oksigenlə qarışığının partlayış törətmə hədləri

Parafin	Hava ilə		Oksigen ilə	
	aşağı	yuxarı	aşağı	yuxarı
Metan	5.3	14	5.1	61
Etan	3	15.5	3	66
Propan	2.2	9.5	2.3	55
n-Butan	1.9	8.5	1.8	49
İzobutan	1.8	8.4	1.8	48
n-Pentan	1.5	7.8	-	-

Bela ki, proses zamanı göstərilən qazların alınması əsas məhsulların çıxımının azalmasına, bu isə öz növbəsində prosesin iqtisadi cəhətdən az əlverişli olmasına gətirib çıxarır.

Proses zamanı əmələ gələn spirt, aldehid, ketonlar ilkin maddəyə nisbətən daha sürətlə oksidləşirlər. Ona görə də reaksiyanın aralıq mərhələlərdə dayandırılması üçün proses mümkün qədər aşağı temperaturda aparılmalıdır. Buna da həmişə nail olmaq mümkün olmur. Çünki, aşağı temperaturda reaksiya lazımi sürətlə getməyə bilər. Sənaye miqyasında reaksiyanın sürətini və selektivliyini artırmaq və eləcə də prosesi nisbətən mülayim şəraitdə aparmaq üçün çox hallarda katalizatorlardan istifadə olunur.

A.N.Bax, N.N.Semyonov, N.M.Emanuel və başqalarının tədqiqatları nəticəsində karbohidrogenlərin oksidləşməsinin zəncirvari-radikal mexanizm üzrə getməsi artıq müəyyən edilmişdir.

Zəncirvari-radikal oksidləşmə reaksiyası əvvəl aralıq karbohidrogen (R \cdot), peroksid radikallarının (ROO \cdot) və sonra isə hidroperoksidlərin (ROOH) alınması ilə gedir. Alınmış peroksid radikalları və hidroperoksidlərin parçalanması nəticəsində aralıq molekulyar birləşmələr və eləcə də, oksidləşməni sürətləndirən yeni radikallar alınır.

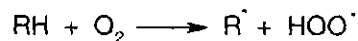
İşıq və fəallaşdırıcılardan istifadə edildikdə oksidləşmə reaksiyasının sürətinin əhəmiyyətli dərəcədə artması, inhibitorlar iştirak etdikdə isə prosesin sürətinin azalması və yaxud dayanması bu reaksiyaların sərbəst-radikal xarakterli olmasını göstərir.

Parafinlərin oksidləşməsi maye və buxar fazalarda aparılır.

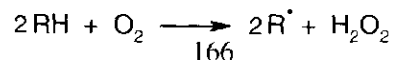
Maye fazada oksidləşmənin mexanizmi. Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyasının aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi, zəncirin davamı, prosesin sürətlənməsi, zəncirin qırılması kimi elementar mərhələlərdə getməsi müəyyən edilmişdir.

Aktiv mərkəzlər temperatur, katalizator, şüa və ya fəallaşdırıcıların təsiri ilə yaranır.

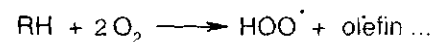
Temperaturun təsiri ilə oksidləşmə, oksigenin parafin molekulundakı zəif C-H əlaqəsinə təsiri ilə bimolekulyar



yaxud trimolekulyar reaksiya üzrə gedir:

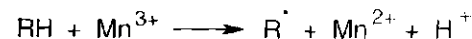


və reaksiyanın, həmçinin, aşağıdakı sxem üzrə getməsi də istisna olunmur:



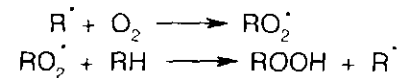
Maddənin quruluşundan asılı olaraq, C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi 290-420 kC/mol intervalında dəyişir. Əgər C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi 380 kC/mol-dan aşağı olursa, onda aktiv mərkəzlərin trimolekulyar mexanizm üzrə əmələ gəlməsi energetik cəhətdən daha əlverişli olur. Məsələn, dekan, tetralin tsikloheksanın oksidləşməsi zamanı aktiv mərkəzlərin yaranması trimolekulyar reaksiya üzrə gedir. 145-200°C və 5 MPa təzyiqdə etil spirti və metiltiketonun oksidləşməsində aktiv mərkəzlərin yaranması bimolekulyar reaksiya üzrə baş verir. Bəzi hallarda aktiv mərkəzlər heterogen reaksiya üzrə reaktorun divarında yaranır.

Oksidləşmə reaksiyalarında fəallaşdırıcı kimi, dəyişkən valentli metalların (məs., Mn³⁺ ionu) birləşmələrindən istifadə edilə bilər.



Oksidləşmə prosesinin sürətini artırmaq üçün radikalların sürətlə bərpa olunmasını təmin etmək lazımdır. Buna müxtəlif fəallaşdırıcılardan istifadə etməklə nail olunur. Radikalların bərpa olunmasını yalnız prosesin ilkin dövründə təmin etmək kifayətdir.

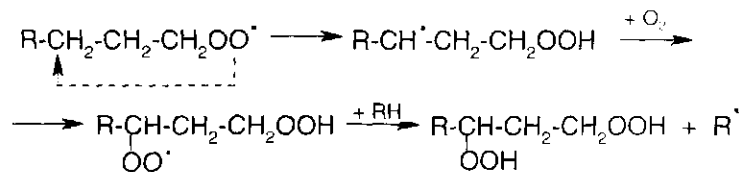
Zəncirin davam etməsini iki ardıcıl elementar mərhələ kimi təsəvvür etmək olar:



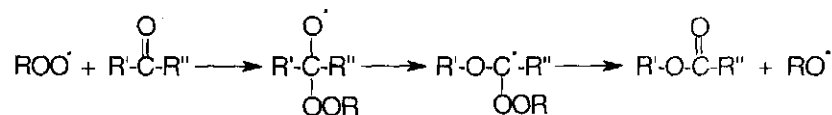
Beləliklə, nəticədə ilkin sərbəst radikal bərpa olunur. Alınan RO $_2\cdot$ -nin aktivliyi karbohidrogen radikalının R \cdot quruluşundan asılıdır: üçlü peroksid radikalının aktivliyi ikili və birli peroksid radikallarının aktivliyindən təxminən üç dəfə aşağı olur. Bu, yüksək qoşulma və fəza çətinliyi ilə izah olunur.

Peroksid radikalları qonşu molekullarla qarşılıqlı təsirdə olmaqla yanaşı, öz (radikaldaxili) β və γ C-H əlaqələ-

rinə də həmlə edir və nəticədə ikiatomlu hidroperoksidlər əmələ gəlir:

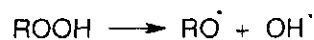


Peroksid radikalı (ROO^\bullet), eyni zamanda daha yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik oksidləşmə məhsulları olan hidroperoksidlər, ketonlar, spirtlər, mürəkkəb efirlərlə də qarşılıqlı təsirdə olur. Peroksid radikalı ketonlardan hidrogen atomu qoparmaqla yanaşı, karbonil qruplarına da birləşə bilər:



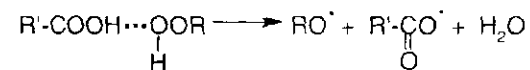
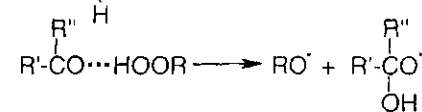
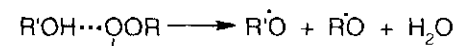
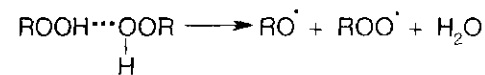
Bir çox hallarda maye fazada oksidləşmə zamanı zəncirin davam etməsi ilə yanaşı, peroksid radikalının izomerləşməsi də gedir və nəticədə karbonilli birləşmələr və alkoksi radikalı əmələ gəlir.

Karbohidrogenlərin oksidləşməsində prosesin sürətlənməsi hidroperoksidlərin parçalanması hesabına gedir, yəni, sistemə kənardan fəallaşdırıcı daxil etmədən radikalın arasıkəsilmədən bərpası gedir və buna görə də öz-özünə sürətlənmə (avtosürətlənmə) baş verir. Deməli, aralıq məhsul kimi alınan hidroperoksidlər zəncirvari oksidləşmə prosesi üçün inisiator rolunu oynayır:



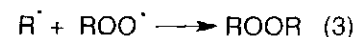
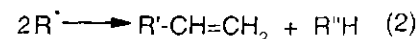
Maye fazada oksidləşmədə hidroperoksidlər hidrogen rabitəsi hesabına dimerlər əmələ gətirir. Buna görə də hidroperoksidlərin parçalanması bimolekulyar reaksiya üzrə də baş verir. Dimerlərin parçalanması hidroperoksid-

lərdən sürətlə gedir:



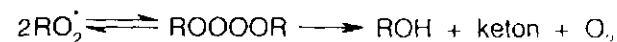
Ona görə də, oksidləşmə zamanı hidrogen rabitəsi yarada bilən spirt, aldehid, keton və turşuların alınması zəncirin böyümə sürətini artırır.

İki sərbəst radikalın qarşılıqlı təsiri ilə zəncirin qırılması baş verir və molekulyar məhsullar alınır:

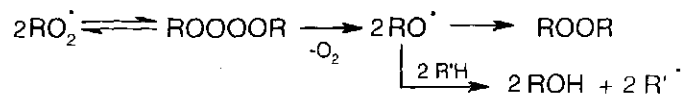


Maye fazada zəncirin qırılması, ola bilsin ki, sərbəst radikalın reaktorun divarı ilə qarşılıqlı təsirdə olması hesabına baş versin. Lakin, maye fazada mühitin özlüklüyünün təsiri hesabına radikalın səthə diffuziyası çətinləşir.

(1) və (2) reaksiyaları oksigenin çox kiçik qatılıqlarında əhəmiyyətli rol oynayır; (3) reaksiyası yüksək sürətlə gedir; (4) reaksiyası radikalın quruluşundan asılı olub, çox mürəkkəb bir reaksiyadır. İkili eyni peroksid radikalı aşağıdakı sxem üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:



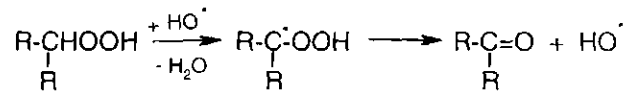
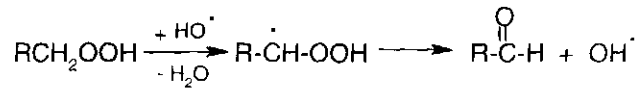
Üçlü peroksid radikalı daha mürəkkəb mexanizmin üzrə reaksiyaya daxil olur:



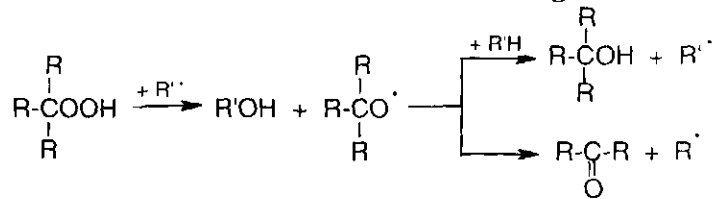
Zəncirin xətti qırılması, inhibitorlardan istifadə etdikdə baş verir. İnhibitor kimi fenol, aminlər, tiollar, aminfenollar və bu kimi birləşmələrdən istifadə etmək olar.

Son oksidləşmə məhsullarının tərkibi. Oksidləşmə prosesində alınan son məhsulların tərkibi onun aparılma şəraiti, ilkin məhsulun tərkibi və əmələ gələn hidroperoksidlə təyin olunur.

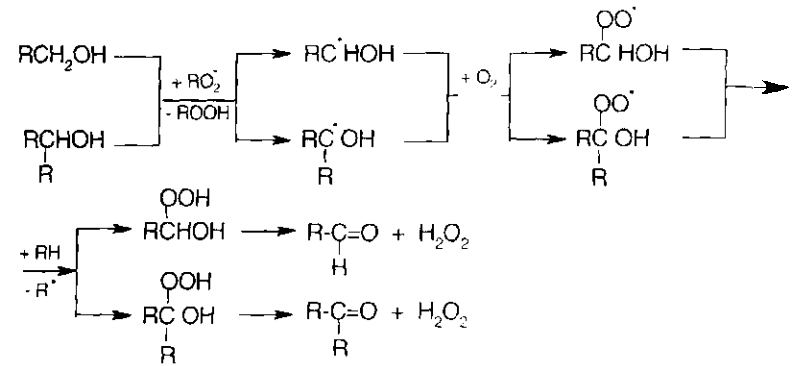
Birli və ikili hidroperoksidlərə sərbəst radikalın təsiri ilə aralıq qeyri-stabil hidroperoksid radikalı alınır ki, bu da aşağıdakı sxem üzrə uyğun olaraq aldehid və ketonlara parçalanır:



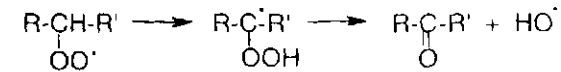
Üçlü hidroperoksidlərdən isə proses zamanı, nəinki, ilkin molekulda olan karbon atomlarının sayına bərabər spirtlər, hətta, C-C əlaqələrinin parçalanması nəticəsində kiçik molekul kütləli ketonlar da əmələ gəlir:



Proses zamanı əmələ gələn aldehid, spirt və ketonlar ola bilsin ki, aşağıdakı sxem üzrə daha dərin çevrilmələrə məruz qalsınlar:

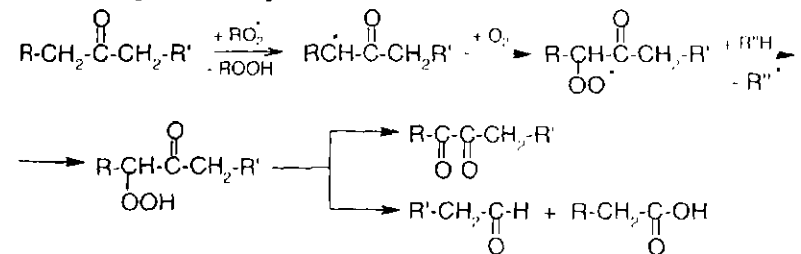


Lakin bu birləşmələrin bir hissəsi, xüsusilə temperaturun yüksəlməsi ilə birbaşa alkilperoksid radikalından alınır:



Alınmış birli spirt və aldehidlər oksidləşmə prosesi zamanı asanlıqla turşulara çevrilir, sonuncu isə mühitdə olan spirtlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq mürəkkəb efir əmələ gətirir. Əslində, aldehidlərin oksidləşməsi praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu zaman aldehidlərdən karbon turşuları, anhidridlər və perturşular alınır.

Ketonlar isə destruktiv oksidləşmə qabiliyyətinə malikdir. Karbonil qrupuna nəzərən α -karbon atomunda olan hidrogenlər çox mütəhərrik olduğuna görə, oksidləşmə zamanı uyğun peroksidlər və sonra ketoperoksidlər əmələ gəlir. Sonuncu isə C-C əlaqəsinin qırılması nəticəsində karbon turşularına çevrilir.

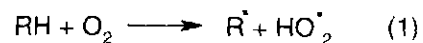


Göründüyü kimi, parafin sırası karbohidrogenlərinin oksidləşməsi ilkin molekulun destruksiyası ilə gedir və nəticədə nisbətən kiçik molekul kütləli birəşli turşular alınır.

Proses zamanı alınan mürəkkəb efirlər, polifunksional birləşmələr (diketonlar, oksiketonlar, laktonlar, oksitursular və s.) əlavə reaksiya məhsullarıdır. Polifunksional birləşmələr - spirt və keton molekullarının karbon zəncirində funksional qruplardan uzaq hidrogenə oksigenin həmləsi nəticəsində alınır.

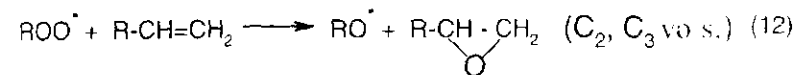
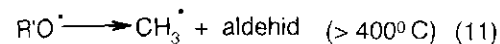
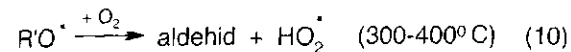
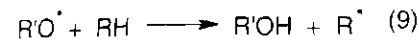
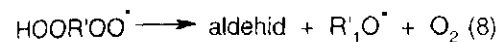
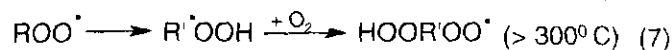
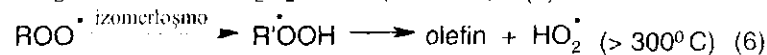
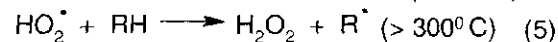
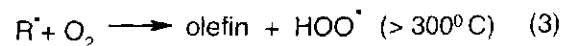
Parafinlərin qaz fazada oksidləşmə mexanizmi. Karbohidrogenlərin qaz fazada oksidləşməsi prosesi maye fazadakı oksidləşməyə nisbətən daha mürəkkəbdir. Qaz fazada gedən prosesin əsas fərqi, oksidləşmə mexanizminin temperaturdan asılılığıdır. Başqa fərqi isə, prosədə reaktorun divarının bütün mərhələlərdə əhəmiyyətli dərəcədə rol oynamasıdır. Yəni, reaktorun səthi ola bilsin ki, oksidləşmənin bütün elementar mərhələlərində öz təsirini göstərsin. Oksidləşmə kinetikasının ən başlıca xüsusiyyətlərindən biri, mənfə temperatur sabiti deyilən kəmiyyətin olmasıdır. Yəni, 300-400°C intervalında temperaturun artması ilə reaksiyanın sürəti azalır, sonra isə yenidən artır. Bir çox müəlliflərin əldə etdikləri nəticələrə əsasən parafinlərin qaz fazada oksidləşməsi aşağıda göstərilən elementar mərhələlərdə gedir:

1. Aktiv radikalların əmələ gəlməsi

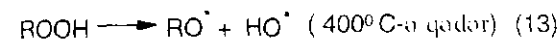


burada, X - fəallaşdırıcıdır.

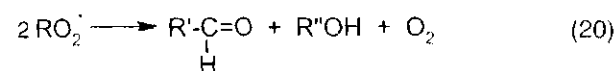
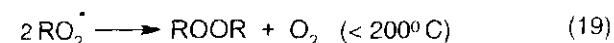
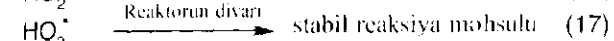
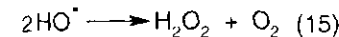
2. Zəncirin davamı



3. Sonradan şaxələnmə



4. Zəncirin qırılması



Yazılmış sxemdə fəallaşma mərhələsi temperaturdan asılı deyil. İkinci mərhələdə aşağı temperaturda (200-300°C-ə qədər) (2) və (4) reaksiyaları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Üçüncü mərhələ üçün hidroperoksidlər ən vacib reagent (şaxələndirici) hesab olunur. Yəni, (13) reaksiyası üzrə OH^{\cdot} radikalları alınır. 300-400°C temperatur intervalında mənfə temperatur əmsali müşahidə olunur, temperaturun artması ilə reaksiyanın sürəti azalır. Bunun səbəbi, göstərilən temperatur intervalında (3) və (6) reaksiyalarının əsas rol oynaması və bununla da şaxələnməni sürətləndirən agentlərin miqdarının azalması, nəhayət, zənciri az aktiv HO_2^{\cdot} radikalının davam etdirməsidir. Bu radikal ilkin maddə ilə (5) reaksiyası üzrə reaksiyaya daxil olaraq H_2O_2 əmələ gətirir. H_2O_2 -nin parçalanması isə

çox yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedir. Deməli, bu temperaturda H_2O_2 praktiki olaraq parçalanmır. Sonradan temperaturun artması ilə (5) reaksiyası əsasında əmələ gələn hidrogen peroksidi (14) reaksiyası üzrə parçalanaraq yenidən zəncirvari reaksiyanı aparan OH^\bullet radikallarını əmələ gətirir. Aldehid və spirtlər $300^\circ C$ -dən yuxarı temperaturda (7), (8), (9) reaksiyaları üzrə əmələ gəlir. Epoksidlər isə əsas (12) reaksiyası üzrə əmələ gəlir.

Verilmiş sxemdən görüldüyü kimi, zəncirin qırılmasında reaktorun divarları əsas rol oynayır. Ona görə də reaktorun səthinin həcminə olan nisbəti S/V böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bununla yanaşı, aparılan tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, S/V nisbəti zəncirin davam etməsinə də təsir göstərə bilər. Belə ki, (3) reaksiyası heterogen olduğundan, S/V artdıqca onun sürəti də artır.

Reaktorun divarlarının müxtəlif maddələrlə təmizlənməsi və işlənməsinin də prosesə əhəmiyyətli dərəcədə təsiri vardır. Beləliklə, reaktorun divarları bəzi reaksiyalar üçün katalizator və əksinə, bəzi reaksiyalar üçün inhibitor rolunu oynaya bilər.

Qaz fazada oksidləşmə prosesinin selektivliyi aşağı olur. Ona görə də, bu proses üçün katalizatorlardan istifadə olunur.

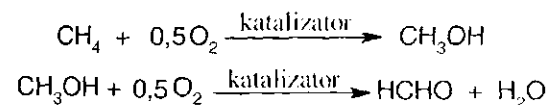
Doymuş C_2-C_4 karbohidrogenlərinin qaz fazasında oksidləşmə istiqamətini tənzimləmək və induksiya dövrünü kiçiltmək məqsədilə homogen katalitik əlavələrdən (qaz halında HBr, xlor, azot oksidləri və s.) istifadə olunur.

Yüngül parafinlərin (C_1-C_4) oksidləşməsi. Sənaye miqyasında əsasən CH_4 , C_3H_8 və C_4H_{10} karbohidrogenləri oksidləşdirilir. Metandan butana doğru oksidləşmə sürəti artır.

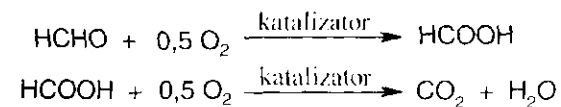
Qaz parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsini aşağı ($150-200^\circ C$) və yüksək ($400-600^\circ C$) temperaturlarda aparılmasına görə iki yerə bölmək olar. Göstərilən temperaturlarda karbohidrogenin miqdarını artırıq götürməklə və eləcə də, onun reaksiya zonasında qalma müddətini azaltmaqla prosesi məqsədyönlü aparmaq olar.

Metanın katalizatorsuz adi atmosfer təzyiqində molekulyar oksigenlə oksidləşməsindən metanolun alınma mərhələsini keçməklə əsas karbon-2-oksid əmələ gəlir. Formaldehidin miqdarının artırıq alınması üçün katalizator

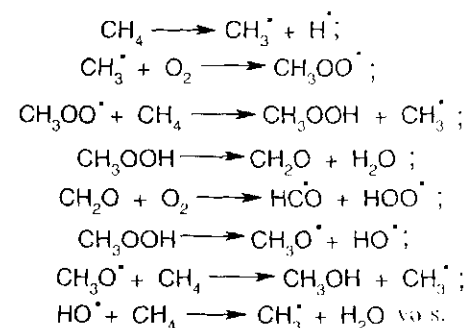
kimi manqan və ya mis birləşmələrindən istifadə olunur:



Qarışqa turşusunun miqdarının artırıq alınması lazım gəldikdə isə metanın oksidləşməsi üçün katalizator kimi platin və ya palladiumdan istifadə olunur:

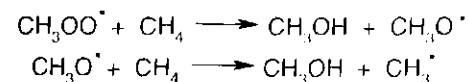


Metanın $400^\circ C$ -də atmosfer təzyiqində natamam oksidləşmə mexanizmi aşağıdakı reaksiyalarla əks etdirilir:

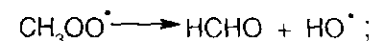


Temperatur $340^\circ C$ ($10,6$ MPa) və metan, oksigen nisbəti $9:1$ götürüldükdə metil spirtinin çıxımı 17% , formaldehidin çıxımı isə $0,75\%$ olur. Eyni zamanda karbon qazı və su da alınır.

Metil spirtinin çıxımının üstün olması həcmdə aşağıdakı bimolekulyar reaksiyaların getməsi ilə izah olunur:



Aşağı təzyiqdə proses əsasən reaktorun səthində gedir və formaldehid alınır:



Sənayedə qaz fazada oksidləşmə parafinlərin artırıq miqdarında, katalizatorsuz, təzyiq altında, $300-370^\circ C$

temperaturda aparılır. Sonra oksidləşmə məhsulları üzərinə su püskürdülməklə tez soyudulur (möhkəmlətmə). Oksigen saxlayan birləşmələr absorbsiya (suda) metodu ilə ayrılır, reaksiyaya daxil olmayan karbohidrogenlər isə yenidən oksidləşməyə qaytarılır. Karbohidrogen-hava nisbətinin dəyişməsi məqsədyönlü reaksiya məhsulunun çıxımına əsaslı surətdə təsir edir. Propanın hava ilə müxtəlif nisbətlərdə oksidləşməsindən alınan məhsulların miqdarı cədvəl 7.8-də verilmişdir.

Cədvəl 7.8

Propanın 275°C-də oksidləşməsindən alınan maddələrin miqdarı, %-lə

Maddə	Propan : hava, həcmli				
	1:20	1:15	1:3,6	1:1,25	1:0,15
Aldehidlər	12'5	6'6	12'0	16'1	16'7
Spirtlər	17'3	25'7	23'0	33'1	34'5
İzopropil spirti	2'7	6'9	5'2	5'2	14'4
Aseton	1'2	1'4	1'3	0'3	7'4
Turşular	13'9	13'4	15'2	8'9	12'5
Kondensləşmə məhsulları	47'6	56'0	56'7	63'6	85'5
Karbon-4-oksüd	31'5	25'0	22'1	10'5	6'5
Karbon-2-oksüd	20'9	19'0	21'2	25'9	8'0

Oksidləşmə prosesinin temperaturunu azaltdıqda, oksigen saxlayan maddələrin çıxımı artır, lakin reaksiyanın sürəti kəskin azalır. Təzyiqin yüksəlməsi reaksiyanın sürətinin və spirtin çıxımının artmasına səbəb olur.

ABŞ-da propan və butanın oksidləşməsindən ildə 100 min tondan çox asetaldehid alınır. Propan və butanın 150-200°C-də maye fazada oksidləşməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Keçmiş SSRİ-də sənaye miqyasında butanın oksidləşməsi sirkə turşusu məhlulunda, kobalt və ya manqan duzlarının iştirakı ilə (165-200°C, 6-8MPa), komponentlərin arasıkəsilmədən sistemə verilməsilə aparılır. Bu şəraitdə 100 hissə (çəki ilə) butandan 80-100 hissə sirkə turşusu, 12'6 hissə metilasetat, 7'6 hissə etilasetat və 6'6 hissə metiletiketone alınır. Az miqdar aseton, asetaldehid, diasetil, butilasetat, qarışqa turşusu, metil-, etil-, butil spirtləri və bifunksional birləşmələr də əmələ gəlir.

Sirkə turşusunun alınması üçün butanın təmizliyi

98-99% olmalıdır. Butanın tərkibində az miqdarda izobutanın olması aseton və metilasetatın da alınmasına səbəb olur.

Propandan aseton və metilasetat alınır. Reaksiya mühitinə su daxil etdikdə sirkə turşusuna görə selektivlik artır, lakin proses zəif gedir.

C₅-C₈ tərkibli düz distillə benzininin aşağımolekullu turşulara oksidləşməsi. C₅-C₈ doymuş karbohidrogenlərinin son oksidləşmə məhsulları müxtəlif turşulardan ibarətdir. İlk məhsulun molekulyar kütləsi artdıqca, kiçik molekulyar kütləli turşuların (qarışqa, sirkə və propion) çıxımı azalır, yüksək molekullu turşuların çıxımı isə artır. Buna görə də kiçik molekulyar kütləli turşuları almaq üçün C₈-dən yüksək parafinlərdən istifadə olunmur. Xammal kimi, 0,06%-dən az (kütlə ilə) kükürd saxlayan və aşağıda göstərilən karbohidrogen tərkibli (% , kütlə ilə) yüngül benzin fraksiyasından (30-150°C) istifadə olunur.

Doymuş karbohidrogenlər:

C ₇ -C ₈	0'1-0'5%-dən çox olmamaqla
C ₁	5%-dən çox olmamaqla
C ₃ və daha yüksək	78'5-84'9%
(2'2-dimetil propan istisna olmaqla)	
Naftenlər, aromatik karbohidrogenlər və 2'2-dimetilpropan	9-15%-dən çox olmamaqla

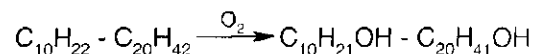
Proses paslanmayan polad reaktorda (160-195°C, 5'1MPa) aparılır. Əsas reaksiya məhsulu kimi sirkə turşusu - 80-81%, qarışqa turşusu - 12-15%, propion turşusu - 5-8%, yantar turşusu - 3-10% və az miqdar çox sayda oksigen saxlayan birləşmələr də alınır.

Çoxlu sayda oksidləşmə məhsulları qarışığının alınması məqsədli maddənin (sirkə turşusu) həmin qarışıqdan ayrılmasını çətinləşdirir. Lakin neytral oksigenli birləşmələrin su ilə qaynama temperaturu 100°C-dən aşağı olan azeotrop əmələ gətirmələri turşuların qarışıqdan ayrılmasını xeyli asanlaşdırır. Qovularaq ayrılan neytral oksigenli birləşmələr yenidən oksidləşməyə verilir.

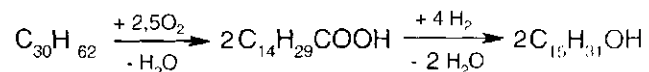
Turşuların sulu məhlulunun tərkibi belədir, % (kütlə ilə):			
Qarışqa turşusu	9'2	Keton, efir və spirtlər qarışığı	2
Sirkə turşusu	47'3	Yüksək temperaturda qaynayan məhsullar	0'5
Propion turşusu	5'3	Su	35'7

C₁₀-C₂₀ parafin karbohidrogenlərinin spirtlərə oksidləşməsi. C₁₀-C₂₀ n-parafinlər əsasında yüksək yağ spirtlərinin sənaye miqyasında istehsalı A.N.Başkirov üsulu əsasında ilk dəfə keçmiş SSRİ-də işlənmiş və həyata keçirilmişdir. A.N.Başkirov ilk dəfə olaraq maye parafinlərin mülayim şəraitdə bor turşusu iştirakında oksidləşməsindən ikili və birli spirtlər almışdır. Destruksiyanın qarşısını almaq və spirtin çıxımını artırmaq üçün reaksiya oksigenin az qatılığında 3-4-5% (həcmə) qaz oksidləşdiricilərdə, katalizatorsuz və 4-5% bor turşusu iştirakı ilə (165-175°C-də təxminən 3 saat müddətində) aparılır.

Karbohidrogenlərin birbaşa oksidləşməsindən spirtlərin (C₁₀-C₂₀) alınma reaksiyasını aşağıdakı kimi vermək olar:



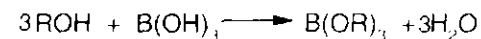
Birli spirtlərin parafinlərdən iki mərhələdə - əvvəl parafinlərin yağ turşularına oksidləşməsi sonuncunun isə birli spirtlərə hidrogenləşməsi ilə alınmasının müəyyən üstünlükləri vardır:



Belə ki, turşuların hidrogenləşməsi üsulu ilə sintez olunmuş birli spirtlər əsasında daha keyfiyyətli yuyucu maddələr alınır. Birbaşa oksidləşmədə isə 60%-dən 90% -ə qədər ikili spirtlər alınır, lakin bunların əsasında alınan yuyucu maddələrin keyfiyyəti aşağı olur.

A.N.Başkirov üsulu ilə yüksək spirtlərin alınması üçün ilkin məhsul kimi, qazoylun karbamidlə deparafinləşməsindən alınan, 275-320°C temperaturda qaynayan karbohidrogen fraksiyasından (yumşaq parafinlər) istifadə olunur. Yumşaq parafin fraksiyasının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 0,5%-dən çox olmamalıdır. Çünki, aromatik karbohidrogenlər oksidləşmə prosesinin sürətinə mənfi təsir göstərir.

Proses zamanı istifadə olunan bor turşusu, əmələ gələn spirtlə qarşılıqlı təsirdə olaraq efir əmələ gətirir. Bu isə oksidləşmə prosesinin dərinləşməsinin qarşısını alır:



Kalonda alınan oksidləşmə məhsulları distillə edilərək reaksiyaya daxil olmayan parafinlərdən ayrılır, efir hidroliz edilir və spirt fraksiyası alınır. Oksidləşməyən parafinlər və bərpa olunan bor turşusu yenidən prosesə qaytarılır.

Oksidləşmə zamanı əlavə məhsul kimi alınan yüksək karbon turşularını və mürəkkəb efirləri spirt fraksiyasından ayırmaq üçün qatı qələvi məhlulundan istifadə olunur. Alınmış texniki spirt fraksiyasının tərkibi 71% birtomlu spirtlər, 14% qlikollar, 4% ketospirtlər, 7% ketonlar və 2% karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Yüksək yağ spirtləri səthi-aktiv maddələr, o cümlədən, yuyucu vasitələr, yağlara əlavələr və yağlayıcı-soyuducuların istehsalında işlədilir. Bundan başqa, onlardan toxuculuq, kağız və dəri sənayesində də istifadə olunur.

C₂₀-C₄₀ parafin karbohidrogenlərinin turşulara oksidləşməsi. Karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşməsindən yüksək yağ turşularının C₁₀-C₂₀ nümayəndələrinin istehsalı əhəmiyyətli və çoxtonnajlı bir proses hesab olunur.

Göstərilən parafinlərin havanın oksigeni ilə oksidləşməsi katalizator iştirakı ilə 100-130°C temperaturda aparılır. Katalizator kimi manqan və natrium (və ya kalium) birləşmələrinin qarşığından istifadə edilir. Daha çox manqan-sulfat və C₁-C₁ turşularından alınmış katalizatorlardan istifadə olunur. Sonuncu bərpa olunandır. Bu məqsədlə C₅-dən C₂₀-yə qədər karbon turşularının manqan və natrium duzlarından da istifadə olunur.

Sintetik yağ turşularını almaq üçün ən yaxşı xammal 350-450°C-də qaynayan təmizlənmiş düzzəncirli neft parafinləri hesab olunur.

Parafinin keyfiyyəti onun tərkibində olan naften, aromatik, izoquruluşlu parafinlər, həmçinin kükürlü və yüksəkmolekullu birləşmələr kimi qarışıqların miqdarı ilə müəyyən olunur. Belə ki, göstərilən qarışıqlar oksidləşmə sürətinə, turşuların çıxımına və tərkibinə ciddi təsir göstərir. Kükürlü, qatranlı, politsiklik aromatik birləşmələr oksidləşmə prosesini ləngidir. İstifadə olunan fraksiyada

normal quruluşlu parafinlərin miqdarı artdıqca, alınan sintetik yağ turşularının keyfiyyəti də artır.

Parafinlər tərkibində olan karbon atomlarının sayına görə «T», «S», «J» markalarına ayrılır. «T» markalı parafin -17-42; «S»-18-33; «J»-10-25 sayda karbon atomu saxlayır. İlk parafinin qaynama temperaturu və orta molekul kütləsi artdıqca, yüksək turşuların çıxımı artır, C₅-C₉ turşularının çıxımı isə azalır (cədvəl 7.9.).

«S» markalı parafinin oksidləşməsindən yüksək çıxımla məqsədyönlü turşular alınır. «T» markalı parafin götürüldükdə, distillə olunmayan qalığın çıxımı artdığına görə C₅-C₂₁ turşularının çıxımı azalır. Maye parafinlərdən («J» markalı) istifadə etdikdə isə kiçik molekul kütləli turşuların çıxımı artır.

Cədvəl 7.9

Turşunun çıxımının fraksiya tərkibində və ilkin parafində olan orta karbon atomlarının sayından asılılığı

Parafin fraksiyasının qaynama temperaturu, °C	Parafində karbon atomlarının orta sayı	Parafinə görə hər bir yağ fraksiyasının çıxımı (% , kütlə)				Turşunun ümumi çıxımı (% , kütlə)
		C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₆	C ₁₇ -C ₂₀	>C ₂₀	
270-390	19	17,6	30,6	19,3	7,3	74,8
340-470	30	11	32,2	22,2	14,6	80
400-500	33	7	21,9	24,6	22,8	76,3

Ona görə də son zamanlar qarışıq məhsullardan, məs., «T» markalı parafinlə 25% «J» markalı parafin qarışığından istifadə olunur.

Bu zaman oksidat və xam yağ turşularının keyfiyyəti yaxşılaşır, C₅-C₂₁ turşu fraksiyasının və məqsədyönlü C₁₀-C₂₀ fraksiyasının çıxımı artır, eyni zamanda parafin və başqa reagentlərin sərfi azalır.

Parafinlərin oksidləşmə prosesində karbon turşuları ilə yanaşı, əlavə hidroperoksid, spirt, keton, mürəkkəb efirlər və başqa polifunksional maddələr də (keto-, hidrosidikarbon turşuları, laktonlar, diketonlar, ketospirtlər) alınır.

C₁₀-C₂₀ sintetik yağ turşuları müxtəlif sahələrdə istifadə olunur. Bunlardan ən əhəmiyyətliləri – sabun isteh-

salı, plastik yağlar, stabilizatorlar, emulqatorlar və korroziyaya qarşı inhibitorların alınmasıdır.

7.5.2. Neftin parafin karbohidrogenlərinin biokimyəvi oksidləşməsi ilə zülal-vitamin konsentratlarının alınması. Karbohidrogenlərin biokimyəvi oksidləşməsi 25-45°C-də normal parafinlər olan əlverişli şəraitdə gedir. Oksidləşmə nəticəsində alınan zülal-vitamin konsentratı yem (heyvandarlıqda) və eləcə də kimyəvi məhsul kimi istifadə oluna bilər. Biokimyəvi oksidləşmə prosesini özlülüyü aşağı olan yağ distillatlarına və 270-370°C-də qaynayan qazoyl fraksiyasına tətbiq etməklə, həm zülal-vitamin konsentratı alınır, həm də göstərilən fraksiyalar parafinsizləşdirilir. Nəticədə qazoylun donma temperaturu 5°C-dən -35°C-dək aşağı düşür. Prosesin göstərilən müsbət əlamətləri nəzərə alınaraq, karbohidrogenlərin sənaye miqyasında biokimyəvi oksidləşməsi həyata keçirilmişdir.

Oksidləşmə prosesini aparmaq üçün normal parafinləri daha yaxşı mənimsəyən müxtəlif mikroorqanizmlərdən (*Candida*, *Pseudomonas*) istifadə edilir.

Müəyyən edilmişdir ki, 1t doymuş karbohidrogenlərin mikrobiokimyəvi oksidləşməsindən 0,8-1t zülal kütləsi alınır. Alınmış kütlənin tərkibində insan və heyvan qidası üçün çox əhəmiyyətli olan 11 amin turşu da olur. Eyni zamanda həmin kütlənin tərkibində zülallarla yanaşı B₁, B₂, PP, B₆, B₁₂ vitaminləri də aşkar edilmişdir.

Biokütlədə tələb olunan miqdar azot, kalium, fosfor və mikroelementlərin miqdarını təmin etmək üçün sistemə kalium və fosfor kübrələri əlavə olunur. Əlverişli şəraitdə, parafinlərin miqdarı 1,5-2% (həcmilə) olduqda və turş mühitdə (pH=4-6) fermentatorda bioloji oksidləşmə prosesi yaxşı gedir. Alınan biokütlə ayrıldıqdan sonra su ilə yuyularaq qurudulur. Neftin təmizlənmiş maye parafinlərinin biokimyəvi oksidləşməsindən alınan konsentratın tərkibində əlavə məhsul kimi 1% karbohidrogen olur. Konsentratın tərkibində konserogen birləşmə hesab olunan 3,4-benzpirenin olmadığı müəyyən edilmişdir.

Alınan biokütlənin çıxımı götürülən neft məhsulunun təbiətindən və istifadə olunan mikroorqanizmlərdən asılıdır.

Biokimyəvi oksidləşmədən alınan konsentratdan heyvandarlıqda işlədilən yem məhsullarına əlavə edildikdə heyvanların ət məhsuldarlığı kəskin sürətdə artır. Belə ki, 1t konsentratın işlənməsindən, əlavə olaraq 750 kq ət və ya 2000 kq quş əti əldə edilir.

Karbamid vasitəsilə neft fraksiyalarından ayrılmış maye normal parafin karbohidrogenlərinin tərkibində 0.2-0.5% aromatik karbohidrogenlər də olur. Oksidləşmə zamanı həmin aromatik birləşmələr benzpirenə çevrilirlər. Ona görə də son illər zülal-vitamin konsentratı almaq üçün xammal kimi metanoldan istifadə olunur. Metanolun mikrobioloji oksidləşməsi zamanı isə canlı orqanizm üçün zərərli maddələr alınmır. Biokimyəvi oksidləşmədən mədən sularının təmizlənməsində də istifadə olunur.

Neft karbohidrogenlərinin məqsədyönlü mikrobioloji oksidləşməsi ilə yanaşı, bəzən prosesin xoşa gəlməyən halları da müşahidə olunur. Belə ki, neft məhsullarının saxlanması və istismarı zamanı mikrob kütlələri əmələ gəlir. Bu cür kütlənin (şlam) alınması yanacaqın tərkibində nəmin olması və saxlanma zamanı oraya mikroorqanizmlərin düşməsi ilə əlaqədardır.

Sistemdə şlamın toplanması süzgeçlərin çirklənməsi, yanacaq sistemində metal səthlərinin korroziyası, örtüklərin aşınması və s. kimi çox xoşa gəlməyən hadisələrin baş verməsinə səbəb ola bilər. Buna görə də biooksidləşmədə belə proseslərin qarşısını alan aşqarlardan (biosidlər) istifadə olunur.

7.6.Parafin sırası karbohidrogenlərinin halogenləşməsi

Parafinlərin, ümumiyyətlə, karbohidrogenlərin əhəmiyyətli emal üsullarından biri də halogenləşmə prosesi hesab olunur. Halogenləşmə reaksiyası (xlorlaşma və flüorlaşma) müxtəlif məqsədlər üçün aparılır:

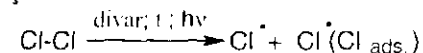
1. Bilavasitə tətbiq olunan çox sayda birləşmələrin alınması;
2. Xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunan külli miqdarda məhsulların istehsalında ilkin məhsul kimi işlədilən halogenli birləşmələrin alınması.

Buna görə də parafinlərin, ümumiyyətlə, karbohidrogenlərin halogenləşmə, xüsusilə xlorlaşma və flüorlaşma

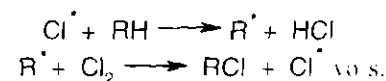
reaksiyaları ətraflı öyrənilmişdir.

Parafinlərin halogenləşmə reaksiyası istər buxar, istərsə də maye fazada temperatur, işıq şüalarının və fəallaşdırıcıların təsiri ilə aparılır və proses zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir.

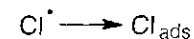
Birinci mərhələdə halogen molekulu göstərilən faktorların təsirindən homolitik parçalanmaya məruz qalaraq radikallara parçalanır:



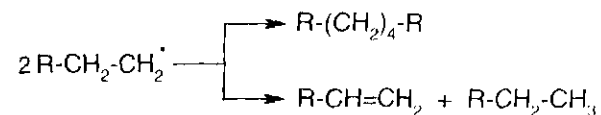
İkinci mərhələ, yəni zəncirin davamı, əmələ gələn radikalların substrata təsiri ilə başlayır:



Üçüncü mərhələdə, qaz fazada zəncirin qırılması ya reaktorun divarı və ya oraya doldurulmuş keçirmə (nasadka) səthində gedir:



Maye fazada zəncirin qırılması radikalların rekombinasiyası və dismutasiyası (disproporsionlaşma) ilə gedir:



Parafin sırası karbohidrogenlərinin qaz fazada xlorlaşmasından nisbətən az sayda xlorlu birləşmələr alınır. Proses 300-500°C temperaturda karbohidrogenin artığında aparılır. Karbohidrogenin miqdarının artıq götürülməsində məqsəd, halogenləşmənin dərinləşməsinin, yəni polixloridlərin alınmasının qarşısını almaqdır.

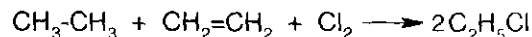
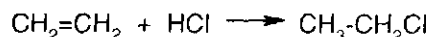
Qaz fazada xlorlaşma aşağıdakı mərhələlər üzrə aparılır: reagentlərin hazırlanması (maye xlorun buxarlandırılması və ilkin qızdırılması, reagentlərin qurudulması), reagentlərin qarışdırılması və dövr etdirilməsi, xlorlaşma reaksiya məhsulları qarışığının hidrogen-xloriddən təmizlənməsi və məqsədyönlü maddənin ayrılması.

Maye fazada parafinlərin zəncirvari-radikal mexanizmlə xlorlaşması zamanı daha çox sayda polixlorparafinlər alınır. Proses fotokimyəvi və ya fəallaşdırıcıların iştirakı ilə 40-150°C temperatur intervalında aparılır. Adətən maye fazada xlorlaşmada yüksək temperaturda qeyri-stabil olan monoxlorlu və xlorlu törəmələr alınır. Yüksək temperaturda isə prosesdə praktiki olaraq polixlorlu törəmələr alınır. Parafinlərin maye fazada xlorlaşması kalon tipli, daxilində soyuducu sistem olan aparatlarda aparılır və reagentlər sistemə əks axın prinsipi ilə verilir.

Qaynama temperaturu aşağı olan parafinlərin xlorlaşması zamanı daxilə soyutma aparılır, çünki sistemin temperaturu yüngül maddələrin buxarlanması hesabına öz-özünə tənzimlənir.

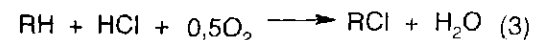
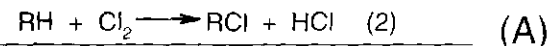
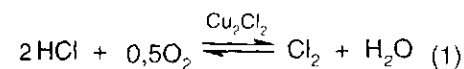
Parafin molekulunda hidrogenin əvəz olunması ilə gedən xlorlaşma reaksiyalarında külli miqdarda hidrogen-xlorid ayrılır. Həmin vəziyyət xlorlu törəmələrin pirolizi və xlorolizində də yaranır. Alınan hidrogen-xloridin səmərəli tətbiq üsulunun işlənməsi bütün xlorlaşma proseslərinin iqtisadi səmərəliliyini xeyli artırır. Bu üsullardan biri ayrılan hidrogen-xloriddən qatı xlorid turşusunun alınmasıdır. Bu üsulla alınan turşu qarışıqlarla çirklənmiş olur. Bu isə alınan turşunun tətbiqini məhdudlaşdırır.

Alınan hidrogen-xloridin hidroxlorlaşma proseslərində istifadə olunması daha səmərəli üsul ola bilər. Lakin hidrogen-xloridin üzvi maddələrlə çirklənməsi onun bu məqsədlə də işlədilməsinə maneçilik törədir. Buna görə də eyni maddənin iki üsulla eyni vaxtda alınmasında hidrogen-xloriddən səmərəli istifadə etmək olar. Bir prosesdə xlorlaşma gedərək hidrogen-xlorid ayrılır, digərində isə sonuncudan ilkin maddə kimi istifadə olunur. Məsələn, etilxlorid eyni vaxtda etan və etilendən alınır:



Hidrogen-xloridin səmərəli istifadə üsullarından biri də xlorlaşmanın oksigen iştirakı ilə aparılmasıdır (oksid-

ləşdirici xlorlaşma üsulu):



Oksidləşdirici xlorlaşma, perxlorparafinlərin alınması üçün də çox səmərəli üsuldur.

(A) reaksiyası ekzotermik və dönərdir. Ona görə də yüksək temperaturda reaksiya ola bilsin ki, xoşa gəlməyən istiqamətlərə yönəlsin, aşağı temperaturda isə prosesin sürəti kiçik olur. Göstərilənləri nəzərə alaraq, əlverişli katalizatorlardan istifadə olunması məqsədəuyğun hesab olunur.

Pemza üzərinə hopdurulmuş mis-oksit, xloridlər və s. bu məqsədlə əhəmiyyətli katalizatorlardır. Göstərilən katalizatorlardan istifadə etdikdə xlorlaşma reaksiyası nisbətən aşağı temperaturda (350-450°C) sürətlə gedir. Ancaq parafinin xlorlaşma prosesi və hidrogen-xloridin oksidləşməsi bir reaktorda aparıldıqda isə reaksiyanın dönərliyi heç bir rol oynamır. Çünki proses zamanı əmələ gələn xlor daim ikinci reaksiyaya sərf olunur və beləliklə, ümumi reaksiya cəmi (3) bir istiqamətli olur.

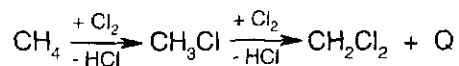
Oksidləşdirici xlorlaşma prosesindən bir çox, o cümlədən, xlorparafinlərin çevrilmələrində də istifadə etmək olar. Lakin proses zamanı karbohidrogenlərin oksidləşməsi və reaksiya məhsullarının hidrolizi və s. bu reaksiyanın geniş miqyasda tətbiqini məhdudlaşdırır. Ancaq oksidləşdirici xlorlaşma metan və parçalanmaya qarşı davamlı xlorparafinlər üçün əhəmiyyətlidir.

Oksidləşdirici xlorlaşma reaksiyası zamanı avadanlığın korroziyaya uğraması, prosesin sənaye miqyasında tətbiq olunmasını çətinləşdirir.

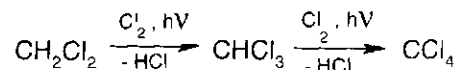
Xlorparafinlərin alınması və tətbiq sahələri. Parafin sırası karbohidrogenlərinin xlorlu törəmələrinin tətbiq sahələri çoxşaxəlidir.

Metanın xlorlaşmasından onun bütün mümkün xlorlu törəmələri alınır.

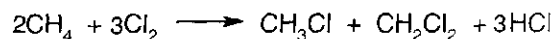
Metilxlorid və metilənxlorid qaz fazada 500-550°C temperaturda metanın xlorlaşmasından



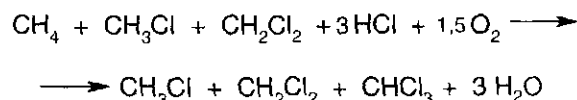
xloroform və karbon-4-xlorid isə metilənxloridin fotokimyəvi xlorlaşmasından alınır:



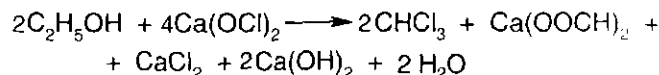
Metanın oksixlorlaşmasından da metilənxlorid və xloroform almaq olar. Bu daha əlverişli üsul hesab olunur:



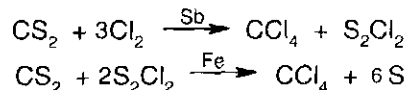
Əmələ gələn hidrogen-xlorid elə oradaca istifadə olunur:



Sənaye miqyasında kalsium-hipoxloridin etil spirti ilə qarşılıqlı təsirindən xloroformun alınması hələ də öz əhəmiyyətini itirməmişdir:

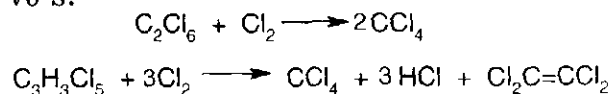


CCl_4 - sənaye miqyasında metanın xlorlaşmasından başqa karbon-sulfiddən də alınır:



Əlavə məhsul kimi alınan kükürd karbon-sulfidin alınması üçün işlədilir və beləliklə, yenidən prosesə qaytarılır.

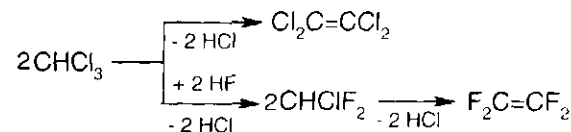
Hazırda CCl_4 -ün xlor üzvi tullantılardan alınması ən əlverişli üsul hesab olunur. Məsələn, heksaxloretanın xlorolizindən və həmçinin polixlorpropanın xlorlaşmasından alınması və s.



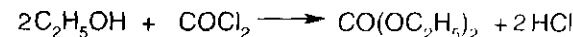
Metilxlorid - metilmerkaptanın, dimetildixlorsilanın və s. alınmasında metilləşdirici agent kimi, silikon polimerlərin, liflərin, fotolentlərin istehsalında, metal səthlərdən rənglərin təmizlənməsində həlledici kimi və həmçinin aerosol yaratmaq üçün istifadə olunur.

Metilənxlorid və karbon-4-xlorid - çox keyfiyyətli həlledici, freonların (soyuducu agent), flüorlanmış polimerlərin və s. alınmasında əsas yarımməhsul kimi işlədilir.

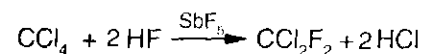
Xloroform - tetraxloroetilen, xlor-flüor törəməli freonlar və tetraflüoroetilenin alınmasında aralıq məhsul kimi işlədilir:



Xloroform saxlandıqda havanın oksigeni ilə oksidləşərək fosgen (COCl_2) əmələ gətirə bilər. Prosesin gedişində bu xoşagəlməz halın qarşısını almaq üçün etil spirtindən istifadə olunur. Nəticədə çox təhlükəli olan fosgen zərər-siz karbonata çevrilir:



Karbon-4-xlorid yanğıın söndürmədə, kənd təsərrüfatında fumiqant kimi, həmçinin dixlordiflüormetanın (freon-12) alınmasında və telomerləşmə reaksiyalarında - telor-gend kimi istifadə olunur:

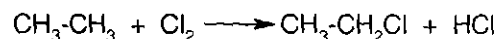


Etanın 400°C-də xlorlaşması metandan fərqli olaraq əsas etilxloridin və az miqdar isə 1'1-dixloroetanın alınması istiqamətində gedir.

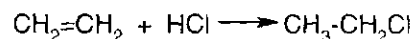
Etan molekulunda bir hidrogen xlorla əvəz olunduqdan sonra ikinci hidrogenin xlorla əvəz olunması molekulun xlor atomunun təsiri ilə dezaktivləşməsi hesabına xeyli (4 dəfə) zəifləyir. Buna görə də göstərilən şəraitdə 80-85% etilxlorid, 20-15% isə 1'2-dixloroetan alınır. Parafin sırası karbohidrogenlərinin molekul kütləsi artdıqca, göstərilən qayda özünü doğrultmur.

Maye fazada aşağı temperaturda etanın fotokimyəvi xlorlaşması daha dərin gedir. Etanın xlorlaşması yalnız bəzi xlorlu maddələrin alınması üçün əlverişlidir.

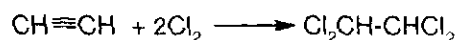
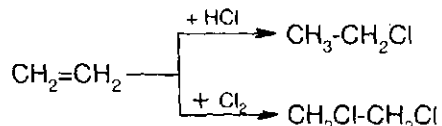
Etilxlorid almaq üçün etanın qaz fazada 450-550°C-də xlorlaşmasından da istifadə olunması təklif olunur:



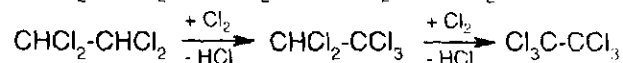
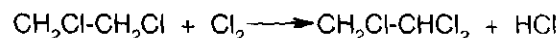
Etan-etilen fraksiyasının xlorlaşmasından (400°C-də) sənaye miqyasında etil-xlorid alınır:



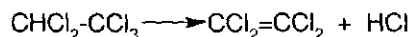
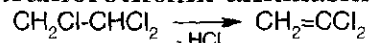
Etanın xlorlu birləşmələrini almaq üçün etilen və asetilen qarışığının xlorlaşması ən əlverişli üsul hesab olunur. Çünki bu halda xlorun sərfi azalır, etanın bir neçə xlorlu birləşməsi alınır:



1`2-dixloretan və 1`1`2`2-tetraxloretanın maye fazada xlorlaşmasından etanın polixlor törəmələri alınır:

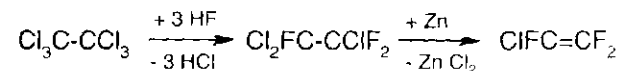


1`1`2-trixloretan və pentaxloretan uyğun olaraq monomer kimi işlədilən vinilidenxloridin və həlledici kimi istifadə olunan tetraxloretilenin alınmasında tətbiq olunur:



Triflüor, trixloretan və monoxlortriflüoretilenin is-

tehsalı üçün heksaxloretan mühüm əhəmiyyət kəsb edir:



Sonuncu reaksiya məhsulundan flüorplast-3 almaq üçün monomer kimi istifadə olunur.

Propanın xlorlaşması 300-400°C-də aparılır. Propan və xlorun mol nisbəti 2:1 olduqda, 300°C temperaturda 85% monoxloridlər, 15% polixloridlər alınır.

Texniki pentanın xlorlaşması 300°C temperaturda (0,5 MPa təzyiqdə) aparılır. Nəticədə amilxlorid qarışığı alınır. Alınan qarışığın hidrolizindən amil spirtinin izomerləri və amilasetat əmələ gəlir.

Maye parafinlərin xlorlaşması 90-120°C-də aparılır. Dodekanın xlorlaşmasından 8-9% 1-xlorododekan və 18-19% isə 2-`3-`4-`5- və 6-xlorododekan alınır.

Kerosin fraksiyasının tərkibindən karbamid üsulu ilə ayrılmış maye parafinlərin xlorlaşması praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, alınmış kerilxlorid fraksiyası səthi-aktiv maddələrin istehsalında istifadə olunur.

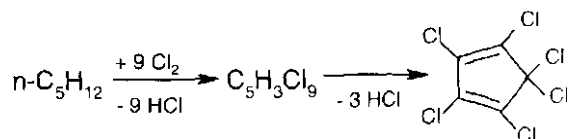
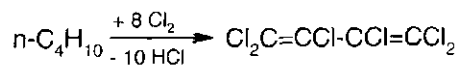
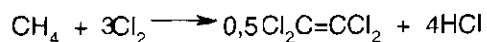
Əridilmiş bərk parafinlərin xlorlaşması 90-120°C-də tələb olunan dərinliyə qədər aparılmaqla, xüsusi məqsədlər üçün işlədilən polixlorparafinlər alınır.

Sənaye miqyasında bərk parafinlərin ərintidə xlorlaşmasından xlor saxlayan uyğun 12-14, 42, 40,5 və 47% (kütlə) maye xlorparafinlər (XP-13, XP-600, XP-418 və XP-470) alınır.

Xlorparafinlər odadavamlı materialların, plastifikatorların, suya və odadavamlı rənglərin, o cümlədən, monoxlorparafinlər sürtkü yağlarına aşqarların və s. alınmasında istifadə olunur.

Parafinlərin xlorun artıq miqdarı ilə maye fazada xlorlaşması zamanı bütün hidrogen atomları xlorla əvəz olunur və nəticədə polixloridlər alınır. Bu proses tam xlorlaşma adlanır.

Bir neçə inkişaf etmiş ölkələrdə (ABŞ, Fransa) bu üsulla sənaye miqyasında aşağıdakı reaksiyalar üzrə mütədan 480-650°C-də tetraxloretilen, n-butandan 400-600°C-də heksaxlorbutadien-1`3 və n-pentandan heksaxloroksiklopentadien alınmışdır:



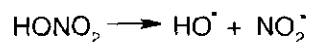
Heksaxlorciklopentadien əsasında kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı işlədilən preparatlar alınır (11-ci fəsilə məlumat verilir).

7.7. Parafin sırası karbohidrogenlərin əsasında nitrobirləşmələrin istehsalı

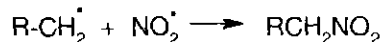
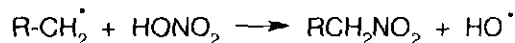
Parafinlərin nitrobirləşmələri neft-kimyəvi sintezdə, partlayıcı maddələrin alınmasında, raket yanacaqlarının istehsalında və eləcə də həlledici kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Sənaye miqyasında nitroparafinlər qaz fazada 350-500°C-də 40-70%-li, maye fazada isə 100-200°C-də 50-70%-li nitrat turşusunun və həmçinin hər iki fazada azot-di-oksiddə təsirlə istehsal olunur.

Parafinlərin nitrolaşması zəncirvari radikal proseslərinə aid olub aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Əsas nitrolaşma reaksiyası karbohidrogen radikallarının NO_2^\cdot və ya HONO_2 ilə qarşılıqlı təsirlə gedir. Azot-di-oksiddə nitrolaşma zəncirin davam etməsinin qarşısını alır:

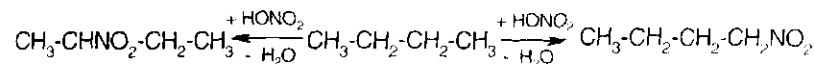


Parafinlərin nitrolaşması da xlorlaşma prosesində olduğu kimi, ilkin molekulda istənilən vəziyyətdə müxtəlif karbon atomu yanındakı hidrogeni nitroqrupun əvəz etməsi ilə gedə bilər. Parafinlərin quruluşundan asılı ola-

raq, nitrolaşma qabiliyyəti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir (parafinlərin xlorlaşması kimi):

üçlü - > ikili - > birli-

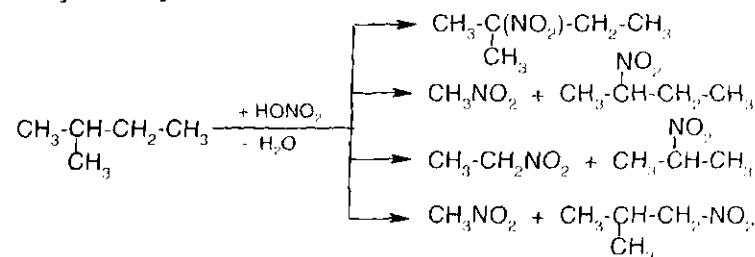
Lakin yüksək temperaturda parafinlərin quruluşu heç bir rol oynamır, onların reaksiyaya girmə qabiliyyətləri eyni olur və karbon skeleti dəyişmədən nitroparafinlərin izomer qarışığı alınır:



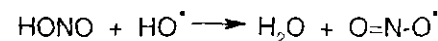
Qaz fazada nitroqrup sonrakı əvəz olunmaya ciddi mane olur. Buna görə də nitrolaşma reaksiyası parafinin artığı ilə (3:1-dən 10:1-ə qədər) aparılır. Qaz fazada dinitrotörəmə alınmır.

Parafinin yüksək temperaturda qaz fazada nitrolaşması zamanı kiçikmolekullu nitrobirləşmələrin mümkün olan bütün törəmələri də alınır.

Göstərilən sxem üzrə gedən prosesə destruktiv nitrolaşma deyilir:

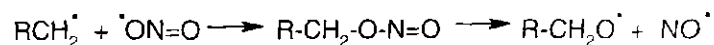


Şaxələnməmiş karbohidrogenlərdə destruktiv nitrolaşma normal quruluşlu parafinlərə nisbətən yavaş gedir. Temperaturun azalması ilə destruktiv nitrolaşma dərəcəsi də azalır. Destruktiv nitrolaşma zamanı parafin molekullarının oksidləşməsi və krekinqi kimi, əlavə reaksiyalar da baş verir. Oksidləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Nitrolaşma prosesi zamanı əmələ gələn nitrit radikalı karbohidrogen radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq əvvəl alkilnitrit, sonuncunun parçalanmasından isə radikal-

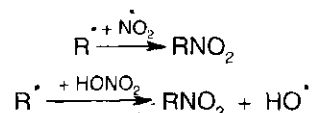
lar alınır:



Əmələ gələn alkoksi radikalının parçalanmasından destruktiv oksidləşmə məhsulu alınır:



R[•] radikalı isə [•]NO₂ və HONO₂-ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, kiçik molekul kütləli nitrobirləşməyə çevrilir:



Etanın nitrolaşmasından nitrometan və formaldehid, propanın nitrolaşmasından isə nitropropandan başqa, nitroetan və nitrometan, formaldehid və asetaldehid, eyni zamanda tam oksidləşmə məhsulları da alınır.

Destruktiv nitrolaşma prosesi zamanı parafinlərin krekinqi nəticəsində parafin və olefinlər alınır.

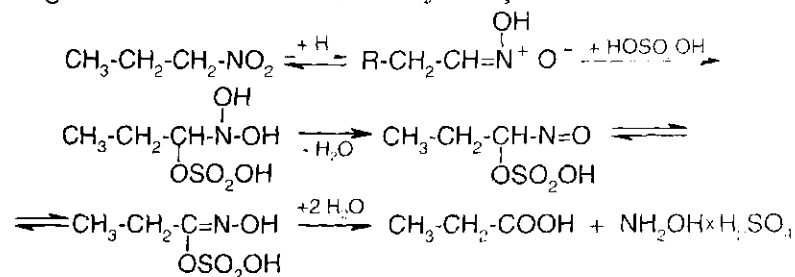
Maye fazada göstərilən əlavə reaksiyalar (destruktiv nitrolaşma, oksidləşmə, krekinq) getmir. Bu şəraitdə qaz fazaya nisbətən nitrat turşusu çox sərf olunur.

Maye fazada nitrolaşma zamanı çox sayda polinitrobirləşmələr də alınır. Bu da alınan nitrobirləşmələrin nitrat turşusunda yaxşı həll olaraq prosesin daha dərin getməsi ilə izah olunur. Parafin molekuluna daxil olan nitroqrup xlorlaşmada olduğu kimi, α-vəziyyətdəki karbon atomunda olan hidrogenlərin aktivliyini azaldır (dezaktivləşmə). Buna görə də növbəti nitroqrup ya həmin nitroqrupda olan, ya da həmin nitroqrupdan uzaqda olan karbon atomuna birləşir.

Dizel yanacaqlarının setan ədədini artırmaq üçün aşqar kimi istifadə olunan 2,2-dinitropropan, 2-nitropropan maye fazada propanın (6-8 MPa təzyiqdə 204-232°C-də) nitrolaşmasından alınır.

Birli nitropropandan hidrosilaminsulfatın alınması üsulu sənaye əhəmiyyətlidir. Proses eyni zamanda propion turşusunun alınması ilə başa çatır. Reaksiya qatı sulfat turşusunun təsiri ilə gedir. Birli, ikili nitroparafinlər aşağıda göstərilən rezonans formaya keçə bilər:

ğıda göstərilən rezonans formaya keçə bilər:



Bu üsulla alınan hidrosilaminsulfat kaprolaktamın istehsalı üçün vacib olan tsikloheksanoksimin alınmasında istifadə olunur. Sonuncunun əsasında isə sintetik liflər alınır.

Yüngül parafinlərdən ən çətin nitrolaşan etandır. Hazırda metanın nitrolaşması aparılır. Çünki nitrometan propanın nitrolaşması zamanı əlavə məhsul kimi alınır. Bununla belə, metanın nitrolaşma reaksiyası da tədqiq edilmişdir. Əgər nitrometana olan tələbat artarsa, onda metanın 10 mol artıqlığı ilə (35-40%-li HNO₃-ə görə) 0,1-0,7MPa təzyiqdə nitrolaşmasından da istifadə olunması nəzərdə tutulur.

Etanın nitrolaşması 455-470°C-də (0,7MPa təzyiqdə, etanın nitrat turşusuna olan nisbəti 10:1 götürülməklə) aparılır. Etanın nitrolaşması prosesində əsas məhsul kimi nitrometan və nitroetan alınır.

Yüngül parafinlər içərisində propanın nitrolaşması daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Çünki propanın nitrolaşmasından sənaye üçün tələb olunan bütün nitroparafinlər alınır. n-Propanın qaz fazada nitrolaşmasından nitroparafinlər qarışığı əmələ gəlir. Orta (C₆-C₉), C₁₀-C₂₀ və yüksək (C₁₆-C₂₀) parafinlərin də maye fazada səmərəli nitrolaşması üsulu işlənmişdir.

Nitroparafinlərdən aşağı molekul kütləli mononitroparafinlər daha geniş tətbiq olunur. Məsələn, C₁-C₃ mononitroparafinlərindən neft-kimyəvi sintezdə yarımməhsul və həlledici kimi istifadə olunur. Bunlar reaktiv yanacaqları üçün yararlı komponentlər kimi də böyük əhəmiyyət kəsb edirlər.

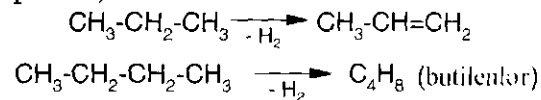
Parafin sırası dinitrobirləşmələr də bir çox məqsədlər

üçün, o cümlədən, partlayıcı maddələr texnikasında, raket yanacaqları istehsalında geniş tətbiq olunur.

7.8. Parafin karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi. Dehidrotsiklləşmə (aromatikləşmə)

Müxtəlif homoloji sıra və quruluşda olan birləşmələr dehidrogenləşmə qabiliyyətinə malikdirlər. Parafin sırası karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi üçün maddənin xüsusiyyətlərindən və təcrübənin şəraitindən asılı olaraq ya karbon skeletinin saxlanması, ya da karbon zəncirinin qapanması – dehidrotsiklləşmə və ya aromatikləşmə ilə gedir.

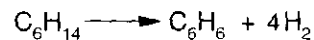
Əgər bir karbohidrogen molekulundan bir molekul hidrogen qopursa, olefinlər



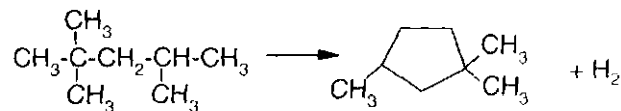
iki molekul hidrogen qopursa diolefinlər alınır:



Parafin sırası karbohidrogenlərinin molekulunda karbon atomlarının sayı altı və daha çox olduqda, kifayət sayda hidrogen molekulunun qopması ilə aromatik karbohidrogenlər alınır.



Düz zəncirində karbon atomlarının sayı beşdən az olmayan parafinlər (C₅) tsiklləşmə qabiliyyətinə malikdir. Məsələn, 2,2,4-trimetilpentanın 1,1,3-trimetiltsiklopentana dehidrogenləşməsi:



Göstərilən dehidrogenləşmə reaksiyaları katalizator kimi işlədilən bərk maddələrin təsiri ilə gedir. Parafinlərin termiki işlənməsindən bir qayda olaraq dehidrogenləşmə məhsulu ya alınmır, ya da çox az alınır. Çünki C-C əlaqəsini qırmaq üçün lazım olan enerji C-H əlaqəsini qırmaq üçün lazım olan enerjiden azdır. Buna görə də termiki

dehidrogenləşmə temperaturunda C-C əlaqəsinin qırılması, yəni krekinq prosesi gedir. Lakin katalizatorlardan istifadə etməklə, C-H əlaqələrini qırmaq üçün lazım olan enerjiyi, C-C əlaqələrini qırmaq üçün lazım olan enerjiden aşağı salmaq mümkündür. Bu baxımdan bəzi metal və metal-oksidləri çox aktiv və geniş yayılmış katalizatorlardır.

Karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsində istifadə olunan katalizatorları aşağıda göstərilən qruplara bölmək olar:

- 1) elementlərin dövrü sisteminin VIII (Fe, Co, Ni, Pd, Re) və I qrup (Cu, Ag) metalları;
- 2) metal oksidləri (Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, ZnO, MoO₃, WO₃, V₂O₅ və s.);
- 3) iki və daha çox metaldan və müxtəlif metal oksidlərindən (CrO·Cr₂O₃, ZnO·Cr₂O₃ və s.) və ya sulfidlərdən (NiS·WS₂; CoS·MoS₃ və s.) ibarət mürəkkəb katalizatorlar.

Göstərilən katalizatorların hər biri elektron keçidli əlaqədar hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə prosesi üçün katalitik təsir göstərir. Göstərilən maddələr heterogen kontaktları hesab olunur və bütün dehidrogenləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarının əksəriyyəti heterogen katalitik reaksiyalar sinfinə daxil olur.

Dehidrogenləşmə və hidrogenləşmə katalizatorları kontakt zəhərlərinin (bəzi metallar, kükürlü birləşmələr, halogenlər) təsiri ilə öz aktivliklərini itirirlər (dezaktivləşmə). Metallar göstərilən kontakt zəhərlərinə qarşı daha həssasdırlar. Ona görə də kontakt zəhərlərinə, xüsusilə neft-kimya və koks kimyası sənayesində işlədilən ilkin məhsullarda tez-tez təsadüf edilən kükürlü birləşmələrə qarşı davamlı katalizatorların işlənilməsi böyük təcrübə əhəmiyyət kəsb edir. Yuxarıda göstərilən katalizatorlardan volfram, molibden oksidləri və həmçinin metalların sulfidləri kontakt zəhərlərinə qarşı daha davamlıdır.

Hidrogenləşmə (dehidrogenləşmə) katalizatorları praktikada müxtəlif formalarda - dispers, müəyyən ölçülərə qədər xırdalanmış həb və ya böyük xüsusi səthə malik daşıyıcılar (A₂O₃, aktiv kömür, kizelqur, penza və s.) üzərinə hopdurulmuş şəkildə işlədilir. Bu katalizatorların aktivliyi yalnız onun tərkibindən asılı olmayıb, onun hazır-

lanma üsulundan və işlənməsindən də asılıdır.

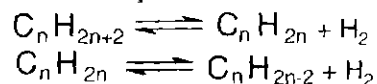
Prosesin xarakterindən asılı olaraq katalizatorlar seçilir. Əlverişli katalizatorun seçilməsi çox mürəkkəb məsələ olub, hələ də təcrübi yolla həll edilir.

Dehidrogenləşmədə işlədilən katalizatorlar, ilkin maddənin tərkibində olan kontakt zəhərlərindən başqa, proses zamanı əlavə reaksiyalar hesabına alınan və katalizatorun səthinə çökən qatran maddələr və kokslar hesabına da öz aktivliyini itirə bilər. Bu hal yüksək temperaturda aparılan dehidrogenləşmə proseslərində daha çox müşahidə olunur. Katalizatorun səthi müəyyən vaxtdan bir qatran maddələrindən və koksdan buxar və ya hidrogen ilə regenerasiya edilir. Beləliklə katalizatorun aktivliyi bərpa olunur.

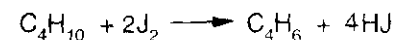
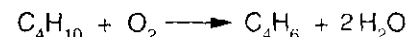
Sənaye miqyasında dehidrogenləşmə reaksiyaları ilə butan və butilenlərdən divinil, izopentandan izopren, izobutandan izobutilen, neft məhsullarının riforminqi (alüminoplatin üzərində), neft məhsullarının aromatikləşməsi, izomerləşməsi və hidrokrekinqindən oktan ədədi yüksək olan benzin və fərdi aromatik karbohidrogenlər alınır.

Dehidrogenləşmə ilə yüksək doymamış karbohidrogenlərin alınması üsulu hələ sənayedə geniş tətbiq tapmamışdır. Sənaye miqyasında yüksək monoolefinlər bir çox məqsədlər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, səthi-aktiv maddələrin, sintetik sürtkü yağlarının alınmasında və s. Hazırda yüksək olefinlər kiçik olefinlərin oliqomerləşməsindən alınır.

Aşağı parafin və olefinlərin doymamış birləşmələrə dehidrogenləşmə prosesinin dönerliyi bu prosesin tətbiqini müəyyən qədər məhdudlaşdırır:



Burada məqsədli maddənin çıxımı o qədər də yüksək olmur. Buna görə də 1960-cı illərdə dehidrogenləşmədə karbohidrogen molekulundakı hidrogenlərin qismən oksidləşməsi kimi, prinsipial yeni istiqamət işlənib hazırlandı. Bu reaksiyaya oksidləşdirici-dehidrogenləşmə də deyilir. Bu zaman tarazlıq dehidrogenləşmə istiqamətinə yönəlir. Hidrogen karbohidrogen molekulundan su və ya hidrogen-yodid şəklində ayrılır:



Aşağı parafinləri yod, oksigen və bərk katalizatorların iştirakı ilə dehidrogenləşdirməklə əsas reaksiya məhsulunun çıxımını artırmaq olur. Reaksiyaya girən yod alınan hidrogen-yodidin oksigenlə qarşılıqlı təsirindən regenerasiya olunur.

T.M.Nağıyevin hidrogen-peroksid (eləcə də üzvi peroksidlər) iştirakı ilə üzvi birləşmələrin yüksək çıxım, seçiciliklə dehidrogenləşməsi sahəsində apardığı işlər böyük nəzəri və təcrübi əhəmiyyət kəsb edir.

Sənaye miqyasında neft-kimya məhsullarının oksidləşdirici-dehidrogenləşmə prosesi işlənib hazırlanır.

Aşağı parafinlərin (n-butan, pentanlar) dehidrogenləşməsi zamanı monoolefinlərdən başqa müəyyən miqdar diolefinlər də alınır. Adi dehidrogenləşmə temperaturunda və adi atmosfer təzyiqində diolefinlərin çıxımı aşağı olur. Məsələn, izopentanın dehidrogenləşməsindən 31% izoaminlər və 7% izopren alınır.

n-Butan və pentanların dehidrogenləşmə məhsulunda monoolefin və diolefin nisbətini təyin edən əsas faktor sistemin tarazlığa yaxınlaşma dərəcəsidir. Təzyiqin azalması ilə diolefinlərin çıxımı (tarazlıq çıxımı) artır. 600°C-də 1 atm təzyiqdə butanın butadienə çevrilməsi 6%, 0.7 atm təzyiqdə isə 27% olur. Butilenlərin tarazlıq çıxımları uyğun olaraq 65.5 və 64.5% olur. Beləliklə, aşağı təzyiqlərdə n-butanın dehidrogenləşmə məhsullarında divinilin miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə artır.

Diolefinlərin tarazlıq çıxımı temperaturun artması ilə də kəskin artır. Əgər 0.7 atm təzyiqdə divinilin çıxımı 550°C-də 11.5% butenlərin 68.5% olursa, 750°C-də divinilin və butenlərin çıxımı uyğun olaraq 82% və 17.55% olur.

Parafin karbohidrogenlərin C₅-dehidrotsiklləşməsi və aromatikləşməsi katalizatorun təbiətindən asılıdır. C₅-dehidrotsiklləşməsi ən çox platin katalizatorundan istifadə etdikdə baş verir. C₅-naften, aromatik karbohidrogenlər nisbəti ilkin parafinlərin quruluşundan, platin katalizato-

runun hazırlanmasından və sonuncunun promotorlaşmasından asılıdır.

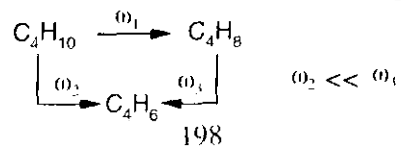
İlkin molekulun zəncirində karbon atomlarının sayı beş olduqda və şaxələnmə artdıqda C₅-naftenlərin miqdarı çoxalır. KOH-ilə promotorlaşdırılmış Pt/C katalizatoru üzərində izooktanın dehidrogenləşməsində aromatik karbohidrogenlərin çıxımı azalır, beşüzvlü naftenlərin miqdarı isə artır.

7.8.1. Yüksək parafinlərin olefin və aromatik karbohidrogenlərə dehidrogenləşməsi. n-Parafinlərin dehidrogenləşməsindən əsas reaksiya məhsulu kimi aromatik karbohidrogenlər və olefinlər alınır. İlkin parafinin yüksək konversiyası şəraitində aromatik karbohidrogenlərin çıxımı olefinlərdən xeyli artıq olur. Lakin müəyyən şəraitdə və seçilmiş katalizator iştirakı ilə olefinlərin miqdarı aromatlara nisbətən çox ola bilər. Parafinlərin dehidrogenləşməsindən alınan olefin, aromatik karbohidrogenlərin nisbəti ən çox katalizatorun kimyəvi tərkibindən və hazırlanma üsulundan asılıdır.

Parafin sırası karbohidrogenlərinin katalitik dehidrogenləşmə reaksiyasının mexanizmi ilə əlaqədar baxışları iki qrupa bölmək olar: bir qrup baxışlara görə aromatik karbohidrogenlərin alınmasında olefinlər aralıq məhsul rolunu oynayır, digərlərinə görə isə olefin və aromatik birləşmələrin alınması paralel gedir.

Külli miqdar təcrübələrdən alınan məlumatlara əsasən, belə bir nəticəyə gəlinmişdir ki, yüksək parafinlərin aromatik birləşmələrə dehidrogenləşməsi aralıq məhsul kimi olefinlərin alınması ilə gedir.

Aşağı parafinlərin diolefinlərə dehidrogenləşməsində butilenlər aralıq məhsul kimi qəbul olunur. A.A.Balandin və onun əməkdaşları buten-butilen qarışığında komponentlərdən birini işarə etməklə dehidrogenləşmədən alınan nəticələrə görə bu fikrə gəlmişlər. Dehidrogenləşmə xrom-oksüd və alüminoksüd üzərində aparılır. Butan: butilen=1:1 götürülür. Xrom-oksüd üzərində dehidrogenləşmə 635°C-də aparılır:



burada, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ – reaksiyanın sürətidir.

Butanın butilənə ω_1 və divinilə ω_2 və butilenin divinilə dehidrogenləşmə sürətləri nisbətlərinin miqdarı hesablanmasından alınan nəticələr: göstərilən şəraitdə xrom-oksüd üçün $\omega_1: \omega_2: \omega_3 = 20:1:1000$; alüminoksüd katalizatoru (600°C, 200mm c. st.) üçün isə $\omega_1: \omega_2: \omega_3 = 18:1:25$ olur. Hər iki halda butan əvvəl butilenlərə sonra isə divinilə dehidrogenləşir.

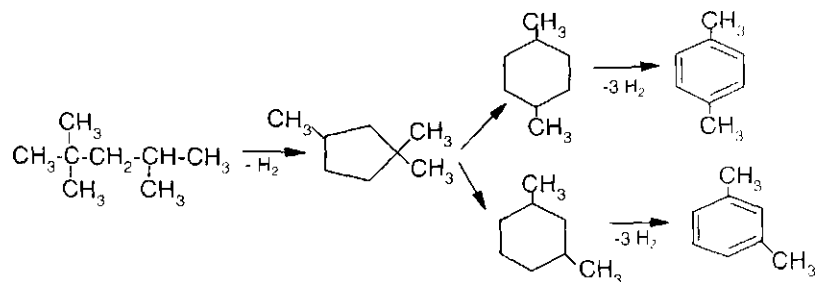
Zəncirdə beş karbon atomu olan parafin molekulu Pt/C katalizatoru üzərində olefin alınmadan C₅ – dehidrotsiklləşməyə məruz qalır. Altı karbon atomu saxlayan parafinlər, beş karbon atomu saxlayanlara nisbətən C₅-dehidrotsiklləşməsinə çətin məruz qalır.

İzooktanın C₅- dehidrotsiklləşməsindən 1'1'3-trimetiltsiklopentan alınır. Bundan başqa, Pt/C katalizatoru üzərində 300-310°C-də (0'2 saat⁻¹) izooktanın dehidrogenləşməsindən m- və p-ksilollar da alınır.

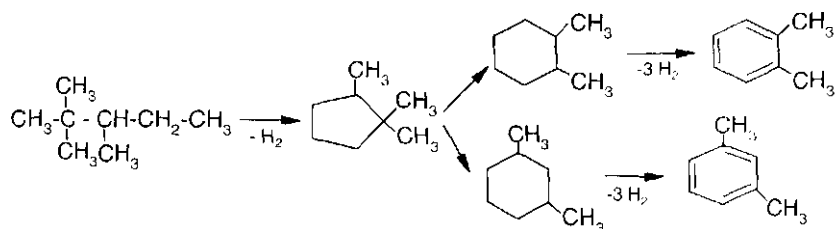
İzooktanın hidrogen axınında alüminoplatin katalizatorundan istifadə etdikdə yüksək temperaturda (400-450°C) C₅-dehidrotsiklləşmə aralıq olefinin alınması ilə gedir. Aşağı temperaturda (310°C) isə C₅-dehidrotsiklləşmə zəncirin birbaşa qapanması ilə başa çatır.

7.8.2. Parafin karbohidrogenlərin aromatikləşməsində naftenlər aralıq maddə kimi. Kazanski və başqalarının fikrinə Pt/C katalizatoru üzərində düz zəncirində beş karbon atomu saxlayan şaxəli quruluşlu parafinlərin aromatikləşməsi aralıq C₅-dehidrotsiklləşmə məhsulunun (beşüzvlü naften) alınması ilə gedir. İzooktandan p- və m-ksilolların alınması prosesi 1'1'3-trimetiltsiklopentanın əmələ gəlməsi ilə baş verir. Alınan birləşmədə 1'1-vəziyyətdə olan metil qrupları hesabına tsikl böyüyür və sonra isə əmələ gələn altıüzvlü tsikl aromatlara dehidrogenləşir.

Eyni şəraitdə 1'1'3-trimetiltsiklopentanın aromatikləşməsindən də izooktanda olduğu kimi, eyni maddələr, yəni m- və p-ksilollar alınır:



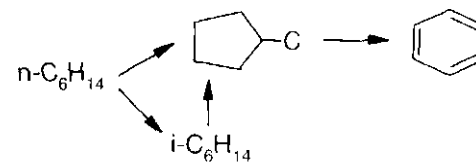
2,2,3-trimetilpentanın aromatikləşməsindən o-m-ksilollar alınır. Aydındır ki, bu halda da aralıq məhsul kimi, əvvəl 1,1,2-trimetilsiklopentan, sonra isə aromatik birləşmələr alınır:



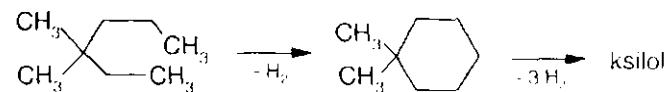
Lesterin alüminium katalizatoru üzərində hər iki karbohidrogenin (parafın və naften) yaxın tərkibli ksilolara çevrilməsi fikri, yuxarıda göstərilən nəticə ilə (2,2,4-trimetilpentanın aromatikləşməsindən aralıq maddə kimi 1,1,3-trimetilpentanın alınması) uyğun gəlir. Lakin bunu alüminium katalizatoru üzərində gedən çevrilmə üçün demək olmaz. Belə ki, 1,1,3-trimetilsiklopentan m-ksilolun üstünlüyü ilə ksilolların qarışığına, 2,2,4-trimetilpentan və 2,2,4-trimetilpentan-2 isə yalnız p-ksilola çevrilir. Alüminium katalizatoru üzərində 2,2,4-trimetilpentanın çevrilmə məhsulunda 1,1,3-trimetilsiklopentan müşahidə olunmur. Beləliklə, izooktanın platin və alüminium katalizatorları üzərində çevrilməsindən alınan nəticələr prosesin müxtəlif mexanizm üzrə getməsi fikrinə gəlməyə imkan verir.

Platin katalizatoru üzərində beşüzvlü naftenlər əmələ gəlir, parafın zəncirində karbon atomlarının sayı beş-

dən çox olduqda, aromatik karbohidrogenlərin bir hissəsi C₅-dehidrotsiklləşməsilə alınır. C₅-dehidrotsiklləşməsi ilə alınan aromatik birləşmələrin miqdarı ilkin karbohidrogenin quruluşundan və reaksiyanın şəraitindən asılıdır. Şaxələnmiş parafinlərin C₅-dehidrotsiklləşməsindən alınan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı adətən az olur. Ancaq, bir çox hallarda isə onun miqdarı nəzərə cərpacaq dərəcədə çox olur və hətta üstünlük təşkil edir. Turş xassəli alüminium katalizatoru üzərində, hidrogen axınında n-hekstanın C₅-dehidrotsiklləşməsi tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, birbaşa beşüzvlü tsiklik birləşmə alınmaqla yanaşı, izomerləşmə reaksiyası da gedir. Sonra isə izomerləşmə məhsulu C₅-dehidrotsiklləşməyə məruz qəhr. Hər iki halda alınan beşüzvlü naften aromatik birləşmələrə çevrilir:



Zəncirdə altı və daha çox karbon saxlayan parafın karbohidrogenlərinin platin katalizatoru üzərində aromatikləşməsi zamanı aralıq maddə kimi tsikloheksanın alınması ilə əlaqədar işlərə də rast gəlinir. Lakin bununla əlaqədar işlərə çox az təsadüf olunur. Bunlardan biri də Kazanskiinin Pt/C katalizatoru üzərində 3,3-dimetilheksanı aromatikləşdirən aralıq maddə kimi 1,1-dimetilsikloheksanın alınmasıdır:

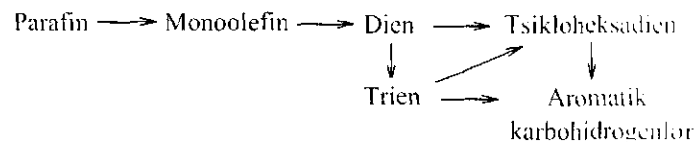


n-Heksanın müxtəlif katalizatorlar üzərində aromatikləşməsi zamanı tsikloheksanın izləri müşahidə olunur. Bu, tsikloheksanın reaksiyaya girmə qabiliyyətinin yüksək olması ilə əlaqədar ola bilər.

Nişanlanmış karbon atomlu (C¹¹) birləşmələrlə aparılmış tədqiqatlar tsikloheksanın prosesin ikinci məhsulu olmasına, yəni benzolun tsikloheksana hidrogenləşməsi nəticəsinə gəlməyə imkan verir.

Beləliklə, demək olar ki, nə oksid, nə də metal katalizatorları üzərində şaxələnməmiş parafin karbohidrogenlərinin aromatikləşməsi zamanı aralıq maddə kimi tsikloheksan alınır.

Əvvəldə göstərilənləri nəzərə alaraq parafinlərin çevrilmələri üçün aşağıdakı sxemi vermək olar.



Bəzi şaxələnməmiş karbohidrogenlərin dehidrotsiklləşməsi başqa istiqamətdə gedə bilər. Məsələn, 2,2-dimetilheksan molekulunda iki ikiqat rabitənin (diolefin) alınması çətindir. Bunun üçün molekulda ya izomerləşmə, ya da demetilləşmə getməlidir. Bu halda Kazanskiyin verdiyi sxem daha əlverişli hesab olunur.

Müxtəlif karbohidrogenlərin dehidrogenləşmə mexanizmlərində uyğunluq vardır. Dehidrogenləşmə, iki və daha çox hidrogen atomunun ayrılması ilə gedən çoxmərhələli bir prosesdir. Aralıq məhsul bir qayda olaraq, sonrakı çevrilmələrə məruz qalmamışdan əvvəl həcmə keçir. Bir çox hallarda isə reaksiyanın başqa istiqaməti – bilavasitə son məhsula çevrilməsi üstünlük təşkil edə bilər. Məsələn, tsikloheksanın benzola dehidrogenləşməsində olduğu kimi.

Zəncirdə karbon atomlarının sayı altı və daha çox olan parafinlərin aromatikləşməsi bir, iki və az hallarda üç ikiqat rabitənin əmələ gəlməsilə gedir. Tsiklləşmə isə sonrakı mərhələlərdə baş verir. Oksidlər və eləcə də metal katalizatorları üzərində reaksiya bu istiqamətdə gedir. Çox güman ki, şaxəli karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi zamanı alınan aromatik birləşmələrin əsas hissəsi aralıq birləşmə - beş- və ya altıüzvlü naftenlərin hesabınadır.

Səthdə alınan aralıq birləşmələrin təbiəti və elementar mərhələlər haqqında. Dehidrogenləşmə prosesində həcmdə alınan aralıq birləşmələrin təbiəti haqqında lazımi qədər məlumat olduğu halda, katalizatorun səthində alınan aralıq birləşmələr haqqında isə hələ kifayət qədər məlumat yoxdur.

Dehidrogenləşmə prosesində istər səthdə və istərsə də

həcmdə aralıq birləşmələrin ardıcıl (mərhələlərlə) əmələ gəlməsi təsəvvür olunur. Ola bilsin ki, hər bir mərhələdə gedən prosesin özü də bir neçə mərhələdə getsin. Əksinə də ola bilər, yəni müəyyən şəraitdə parafin molekulundan ikidən çox hidrogen qopsun, və ya aralıq birləşmə qaz fazasına (həcmə) keçmədən bir neçə mərhələdə ardıcıl getsin.

Dehidrogenləşən molekulun reaksiyaqırma qabiliyyəti yüksəkdirsə, səthlə yanaşı homogen sistemdə də çevrilmələrin getməsi mümkündür. Məsələn, heksatrienin tsiklləşməsi, tsikloheksadienin dehidrogenləşməsi və s.

Uzun müddət karbohidrogenlərin dehidrogenləşmə reaksiyası sahəsində nəzəri təsəvvürlər daha çox Balandinin multiplət nəzəriyyəsinə əsaslanmışdır. Multiplət nəzəriyyəsinə görə səthdə aralıq birləşmənin əmələ gəlməsi dehidrogenləşən molekulun iki (dublet) və ya altı (sektet) aktiv mərkəzlərdə adsorbsiya olunması ilə baş verir. Ümumiyyətlə, kataliz valent-kimyəvi qüvvələr hesabına baş verir. Bu zaman katalizator ilə reaksiyaya daxil olan molekul arasında həndəsi və energetik uyğunluq (oxşarlıq) gözənilməlidir.

Balandinə görə dublet mexanizmi üzrə dehidrogenləşmə reaksiyaları iki C-H əlaqəsinin, sektet mexanizmi üzrə isə altı C-H əlaqəsinin qırılması ilə gedir. Birinci halda parafinlərin olefinlərə, olefinlərin diolefinlərə, alkil-aromatiklərin alkenil-aromatiklərə; ikinci halda isə tsikloheksanın benzola dehidrogenləşməsini misal göstərmək olar. İkinci halda tsikloheksan molekulunun katalizatorun üzərində bir müstəvi üzrə adsorbsiya olunması və altı hidrogenin eyni vaxtda qopması qəbul olunur. Bu halda aralıq birləşmə (tsikloheksan və tsikloheksadien) yox, yalnız alınan benzol molekulunu desorbsiya olunur.

Lakin tsikloheksan dublet mexanizmi üzrə də dehidrogenləşə bilər. Bu halda molekulun bir tili katalizatorun səthində orientasiya edərək adsorbsiya olunur (iki aktiv mərkəzdə), reaksiya məhsulu olaraq tsikloheksan alınır. Sektet-dublet mexanizmlərin nisbəti katalizatorun kristal qəfəsinin parametrləri və reaksiya şəraitindən asılıdır. Temperatur və təzyiqin artması molekulun müstəvi orientasiyasından til orientasiyasına keçməsinə səbəb olur. Liberman və Kazanski parafinlərin C₆-dehidrotsiklləşməsini

multiplət nəzəriyyəsinə görə izah etmək üçün reaksiyanın sekstet-dublet sxemi üzrə getmə fikrini irəli sürmüşlər. Parafinin beş karbon atomu platinin (atomları) seksteti ilə adsorbsiya olunur. Sekstet ilə adsorbsiya ilkin molekulun əhəmiyyətli dərəcədə deformasiyasına səbəb olur ki, bu da dublet üzrə reaksiyanın getmə imkanını artırır.

Balandinin multiplət nəzəriyyəsinə görə ilkin maddə molekulunu ilə katalizatorun səthi arasında həndəsi oxşarlıq olmalıdır. Lakin eyni zamanda həndəsi oxşarlıq molekulun keçid vəziyyətilə katalizatorun səthi arasında olmalıdır.

Bəzi tədqiqatçıların fikrincə, parafinlərin (C₆) altıüzvlü tsiklə qapanması ikiqat rabitədəki karbon atomlarının katalizatorun səthində adsorbsiyası ilə gedir.

n-Heptanın altıüzvlü tsiklə qapanması ehtimalı həmin molekulun katalizatorun səthində dörd vəziyyətdə 1`2; 2`3; 5`6 və 6`7 adsorbsiyası ilə baş verə bilər. Yalnız 3`4 və 4`5 vəziyyətlərində adsorbsiya zamanı tsiklin qapanması ehtimalı yoxdur.

Əslində parafinlərin aromatikləşmə prosesi bir qayda olaraq aralıq monoolefinin deyil, di- və ya triolefinlərin tsiklləşməsilə gedir. Yuxarıda göstərilən fikirdə həcmdə homogen qapanma nəzərə alınmır.

Cədvəl 7.10-da n-oktanın aromatikləşməsindən alınan nəticələr verilmişdir. Katalizatın tərkibi katalizatorun təbiətindən kəskin asılıdır. Göründüyü kimi, halogenləşdirilmiş alüminium sənaye katalizatorundan başqa, bütün katalizatorlar iştirakı ilə alınan aromatik birləşmələrdən o-ksilol və etilbenzol üstünlük təşkil edir. Lakin bəzi katalizatorlar üzərində xeyli miqdar m- və p-ksilollar da alınır.

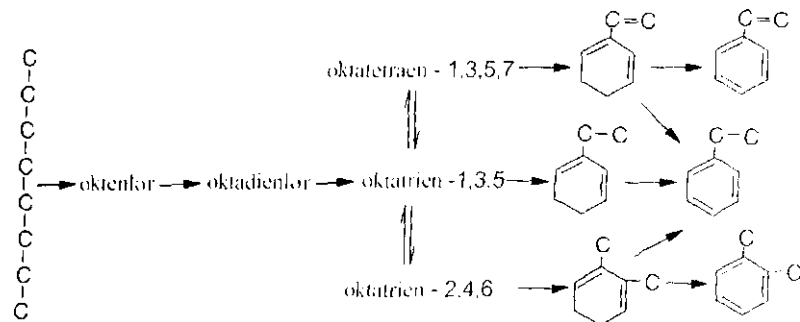
o-Ksilol, etilbenzolun (hətta stirol) əmələ gəlməsi, karbohidrogen zəncirinin altıüzvlü həlqəyə tsiklləşməsi fikirləri ilə uyğun gəlir, yəni izah olunur.

Cədvəl 7.10

n-Oktanın aromatikləşmə məhsulunun tərkibi
(525°C, hidrogenin təzyiqi 1,5 atm)

Katalizator	C ₈ aromatik fraksiyanın tərkibi (mol,%)			
	Etilbenzol	o-ksilol	m-ksilol	p-ksilol
Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (neytral)	28`8	47`0	13`4	10`8
Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (turs xassəli)	22`4	43`0	23`3	11`0
Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O-Cr ₂ O ₃	35`4	52`0	8`3	4`4
Pt/Al ₂ O ₃	39`7	55`9	2`5	1`9
Pt/Al ₂ O ₃ -halogenli	16`0	35`0	32`0	17`3

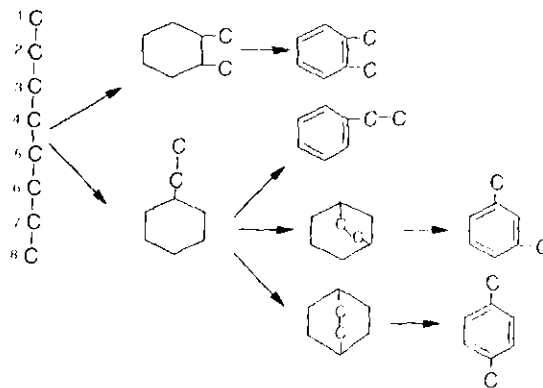
Burada o-ksilol n-oktanın 2`7-vəziyyətində, etilbenzol (və ya stirol) isə 1`6-və ya 3`8-tsiklləşməsi hesabına əmələ gəlir. Alüminium-kalium katalizatoru üzərində n-oktanın dehidrogenləşmə temperaturu artdıqca, o-ksilol : (etilbenzol + stirol) nisbəti azalır. Bu, ola bilsin ki, aralıq oktatrien-1`3`5 və oktatrien-2`4`6 tarazlığının vəziyyətilə əlaqədardır:



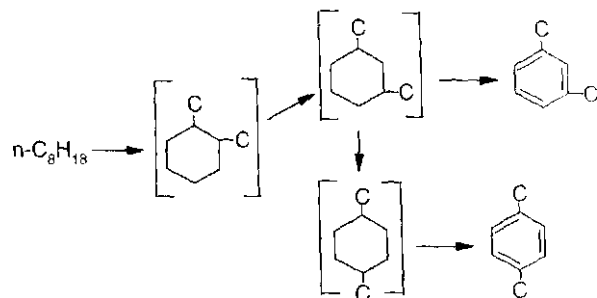
Aromatik karbohidrogenlərin nisbi çıxımlarının müxtəlif olmasını müəyyən edən əsas faktor katalizatorun izomerləşdirici xassəsidir. Katalizatorun tursuluğunu azaldıqda və onun tərkibinə qələvi komponentləri əlavə etdikdə qarışıqda p- və m-ksilolların miqdarı azalır.

Zənciri altı və daha artıq karbon atomundan ibarət şaxələnmiş parafinlərin turs xassəyə malik olmayan platin və alüminium katalizatorları üzərində aromatikləşməsindən alınan nəticələr də yuxarıdakı nəticələrə uyğun gəlir.

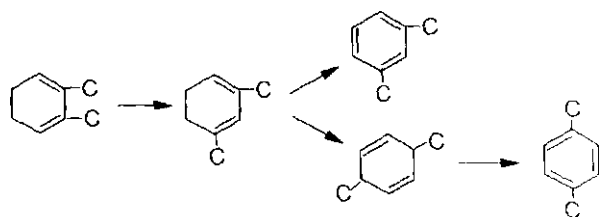
Xerinqton aralıq bitsiklik quruluşun əmələ gəlməsi ilə p- və m-ksilolların alınma sxemini təklif etmişdir:



p- və m-Ksilolların başqa sxem üzrə də alınması istisna olunmur. Məs., 2'7- vəziyyətində tsiklləşmə nəticəsində səthdə əmələ gələn aralıq birləşməsinin izomerləşməsi



və ya həcmdə alınan aralıq dimetilheksadienin izomerləşməsi nəticəsində alınır:



Parafinlərin aromatikləşməsində altıüzvlü tsiklin alınması müstəsna hal hesab olunmur. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, aralıq birləşmə kimi beşüzvlü tsiklin yaranması, sonuncunun altıüzvlü tsiklə izomerləşməsi və dehidrogenləşməsi ilə aromatik birləşmələrin də alınması inkar olunmur.

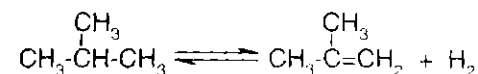
Parafinlərin üç, dörd, yeddi və səkkiz üzvlü tsiklik aralıq birləşmələr əmələ gətirməsi ilə də aromatikləşməsinə aid fikirlər vardır.

Aromatikləşmə zamanı əmələ gələn tsiklik aralıq birləşmələrin quruluşu ilə əlaqədar nəticələrdən aydın olur ki, bu proses çox mürəkkəbdir və hətta bəzi hallarda alınan nəticələr bir-birini inkar edir.

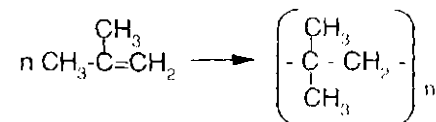
7.8.3. C₅-C₆ parafinlərinin dehidrogenləşməsi. Hazırda dehidrogenləşmə üsulu ilə sənaye miqyasında butadien, izopren, izobutilen alınır. Göstərilən birləşmələr kauçuk istehsalında birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb etdiyinə görə, parafinlərin dehidrogenləşməsi çox geniş öyrənilmişdir və neft-kimyəvi sintezdə miqyasına görə çox tonnajlı proseslər sırasına daxildir.

Proses 500-600°C-də hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici metal-oksidləri üzərində aparılır.

İzobutanın dehidrogenləşməsi birmərhələli proses olub, əsas reaksiya məhsulu kimi izobutilen alınır:

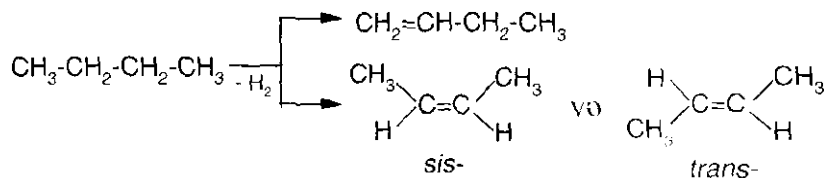


Sənaye miqyasında izobutilenin çox hissəsi krekinq prosesi zamanı alınan qazlardan ayrılır. İzobutilenin aproton turşular iştirakı ilə mənfə 78°C-də polimerləşməsindən poliizobutilen alınır (vistaneks, oppanol):

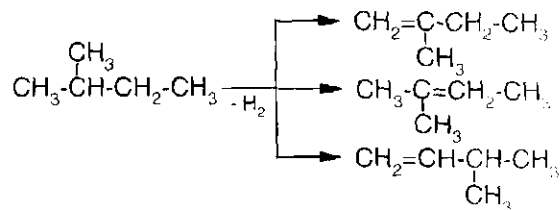


Alınan poliizobutilen yağlarda özlülüyü artıran aşqar, elektroizolyasiya materialı, hopdurucu və s. kimi tətbiq olunur. Onun az miqdar izoprenlə (2%) birgə polimerləşməsindən vulkanlaşa bilən butil kauçuku alınır. Butil kauçuku qaz keçiriciliyinin aşağı olması və kimyəvi davamlılığı ilə fərqlənən rezin-texniki məmulatların hazırlanmasında işlədilir.

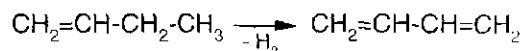
İzobutandan fərqli olaraq, butan və izopentan daha dərin dehidrogenləşmə qabiliyyətinə malikdirlər. Parafinlərin molekulundan iki hidrogen atomunun qopması müxtəlif istiqamətlərdə baş verə bilər və nəticədə üç izomer alınır:



İzopentandan da eyni qayda ilə üç izomer alınır:



Bu olefinlər dienlərə qədər dehidrogenləşmə qabiliyyətinə malikdirlər. Buten-1 bilavasitə butadienə dehidrogenləşir:



Lakin buten-2-nin butadienə dehidrogenləşməsi aralıq birləşmənin alınması ilə gedir.

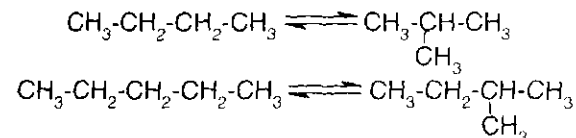
Proses üçün selektiv katalizator seçməklə əlavə məhsulların (krekinq) alınmasının qarşısını müəyyən qədər almaq olur. Bununla belə, az da olsa, əlavə reaksiyalar da gedir və nəticədə metan, etan, etilen, propan və propilen də alınır.

Kiçik parafinlərin bir hissəsi reaksiya zamanı ayrılan hidrogenin təsiri ilə C-C əlaqəsi üzrə hidrogenoliz nəticəsində alınır.

Əmələ gələn olefin və diolefin də krekinq prosesinə məruz qalaraq həmin parçalanma məhsullarını verir. Olefin və dienlərin polimerləşməsi (Dils-Alder reaksiyası) nəticəsində az miqdar aromatik birləşmələr də alınır. Dehidrogenləşmə prosesi zamanı ən xoşagəlməz hal, katalizatorun aktivliyini azaldan qatran birləşmələrinin və koksun alınmasıdır.

Termokatalitik dehidrogenləşmədə parafinlərin izomerləşmə reaksiyası da əhəmiyyətli rol oynayır. n-Butan dönər reaksiya üzrə izobutana, n-pentan isə izopentana

izomerləşir:



Yüksək temperaturda tarazlıq izomerlərin alınması istiqamətinə yönəlir.

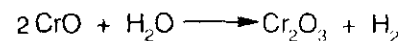
C₄-C₅ parafinlərinin dehidrogenləşməsinin birinci mərhələsi. Parafinlərin olefinlərə dehidrogenləşməsinə nəzərən olefinlərin dienlərə dehidrogenləşməsi termodinamik cəhətdən mülayim şəraitdə gedir. Buna görə də butadien və izoprenin iki mərhələdə alınması daha məqsədəuyğun hesab olunur. Prosesin ikinci mərhələsini birinci mərhələsinə nisbətən aşağı temperaturda aparmaq olar. Beləliklə, yuxarıda haqqında danışılan kənar reaksiyaların müəyyən dərəcədə qarşısını almaq və olefinin çıxımını artırmaq olar.

Parafinlərin dehidrogenləşməsi istiliyin udulması və həcm artması ilə gedir. Ona görə də temperaturun artması və təzyiğin azaldılması tarazlığın olefinlərin alınma istiqamətinə yönəlməsinə səbəb olur.

Termodinamik dəlillərə əsasən 500-550°C-dən yüksək temperaturda C₄-C₅ parafinlərinin olefinlərə dehidrogenləşmə tarazlığı sürətlə soldan sağa yönəlir.

n-Butanın butenlərə dehidrogenləşməsində katalizator kimi, alüminium-oksid üzərinə çökdürülmüş xrom-oksiddən (Cr₂O₃) (alüminoxrom) istifadə olunur. Katalizatorun tərkibinin 40%-ni xrom təşkil edir. Promotor kimi kalium-, manqan-, berillium-, sirkonium-, rubidium- və s. oksidlərindən istifadə olunur. Su, bu katalizatorlar üçün ən güclü zəhər hesab olunur. Belə hesab olunur ki, su aktiv mərkəzlərin üzərini örtür. Katalizatorun su ilə zəhərlənməsi dönər prosesdir.

Katalizatorun aktivliyinə suyun mənfi təsiri bir də onunla izah olunur ki, prosədə aktiv olan ikivalentli xrom (CrO) suyun təsiri ilə üçvalentli xroma (Cr₂O₃) çevrilir:



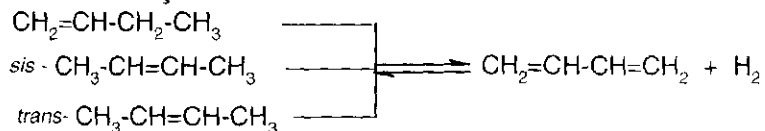
n-Butanın butenlərə dehidrogenləşməsi üçün müxtəlif reaktorlardan istifadə olunur.

Dehidrogenləşmənin birinci mərhələsində alınan kontakt qazlarının tərkibində butenlərlə yanaşı, 2,5% butadien və 1%-dən çox 2-metilpropen də olur. n-Butenlərin çıxımı 30% təşkil edir.

İzopentanın dehidrogenləşməsi atmosfer təzyiqindən bir qədər yüksəkdə, 525-540°C-də aparılır. İzopentenlərin çıxımı 30-32% olur.

Butenlərin butadien-1,3-ə və izopentenlərin izoprenə dehidrogenləşməsinin ikinci mərhələsi. Butenlərin dehidrogenləşməsi yüksək temperatur və ilkin məhsulun aşağı parsial təzyiqində aparılır. Sistemdə karbohidrogenin parsial təzyiqi su buxarı hesabına aşağı salınır. Alüminoxrom katalizatoru su buxarına qarşı çox həssas olduğundan bu prosesdə işlədilmir. Prosesdə dəmir-, manqan-, mis-, xrom-, sink- və kalium-oksidi saxlayan və həmçinin, xromkalsiumnikelfosfat katalizatorlarından istifadə olunur.

Dehidrogenləşmə zamanı butenlərin hər üç izomeri 1,3-butadienə çevrilir:



Proses zamanı butadienin polimerləşməsi, butadien və butenlərin krekinqi kimi əlavə reaksiyalar da gedir.

Hazırda dehidrogenləşdirici kimi iki növ katalizatorndan istifadə olunur: dəmirsaxlayan və xromkalsiumnikelfosfat. Butenlərin dehidrogenləşməsində reaktorun çıxışında temperatur 650°C saxlanılır. Müxtəlif katalizatorlar üzərində butadienin çıxımı fərqli olur (17-34%).

Pentenlərin ikinci mərhələdə dehidrogenləşməsi xromkalsiumnikelfosfat katalizatoru üzərində 480-500°C-də aparılır. Bu zaman izoprenin çıxımı 30-34% təşkil edir.

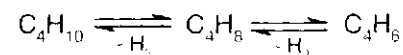
Dehidrogenləşmənin ikinci mərhələsi üçün enerji və su buxarının sərfi çox olur.

Termiki və katalitik krekinq proseslərindən alınan qazların tərkibində əhəmiyyətli dərəcədə butenlər də olur. Ona görə də həmin qazların tərkibindən butenlərin ayrılaraq birbaşa butadienə dehidrogenləşməsi xüsusi əhəmiyyət

kəsb edir.

7.8.4. n-Butanın bir mərhələdə dehidrogenləşməsi. Butadienin bir mərhələdə istehsal texnologiyası daha sadədir, burada butenlərin ayrılması tələb olunmur. Sərf olunmuş butana görə butadien-1,3-ün çıxımı 50%-ə qədər olur.

Birmərhələli dehidrogenləşmə də temperaturun artırılması və təzyiqin azaldılması ilə tarazlıq butadien-1,3-ün alınması istiqamətinə yönəlir.



Proses 610-630°C-də (0,015-0,02MPa təzyiqdə) alüminoxrom katalizatoru üzərində aparılır.

Divinil və izoprenin tətbiq sahələri. Divinil adı şəraitdə rəngsiz qaz olub, 1 atm təzyiqdə mənfə 4,3°C-də mayeləşir. Hava ilə qarışığı partlayış törədir, zəhərlidir. Butadien, kauçuk istehsalında qiymətli monomerdir. Butadienin stiro, α-metilstiro və ya akrilnitrillə birgə polimerləşməsindən müxtəlif çeşidli kauçuklar alınır. Butadienin metalüzvi birləşmələr iştirakı ilə polimerləşməsindən alınan fəza müntəzəm quruluşlu kauçuk daha qiymətli xassələrə malikdir. Bu kauçuk ümumi məqsədlər üçün və avtomobil kamerlərinin, ayaqqabı və müxtəlif rezin-texniki məmulatların istehsalında işlədilir.

Butadien bir çox qiymətli maddələrin, o cümlədən xlorpren, heksametilendiamin və adipin turşusunun istehsalında geniş tətbiq olunur. Eləcə də butadienin tsiklodimerləşməsi və trimerləşməsindən tsiklooktadien-1,5, tsiklododekatrien-1,5,9 alınır ki, bunlar əsasında da uyğun naften, keton, dikarbon turşuları sintez edilir.

İzopren (2-metilbutadien-1,3) 34°C-də qaynayan rəngsiz mayedir. İzoprenin hava ilə qarışığı partlayış törədir. Təbii kauçukun tərkib hissəsidir.

Sintetik kauçukların alınmasında izopren daha qiymətli monomer hesab olunur. İzopren əsasən fəza müntəzəm quruluşlu poliizopren kauçukunun alınmasında istifadə olunur.

7.9. Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi

İzomerləşmə reaksiyası karbohidrogen molekulunda karbon skeletinin (quruluşunun) dəyişməsilə gedir. Bu proses dönerdir və tarazlığın yerdəyişməsi daha çox temperaturdan asılıdır.

Uzun illər katalizator kimi, alüminium-halogenid götürülməklə parafinlərin izomerləşmə reaksiyası tədqiq edilmiş və əhəmiyyətli nəticələr əldə edilmişdir. Lakin alüminium-xloridin məlum çatışmazlıqları ilə əlaqədar parafinlərin bu katalizator iştirakında izomerləşməsi prosesi sənayedə genişmiqyaslı tətbiqini tapa bilmədi. Bu imkan, təzyiq altında bifunksional katalizatorlar və hidrogenin iştirakı ilə sənaye proseslərinin işlənilib hazırlanmasından sonra əldə edildi. Göstərilən şəraitdə bir çox alimlər öz tədqiqatlarında parafinlərin destruktiv hidrogenləşməsi zamanı parafinlərin izomerləşməsini müşahidə etmişlər. Hidroriforminq prosesində də parafin karbohidrogenlərinin izomerləşmə prosesinə məruz qalması dəfələrlə göstərilmişdir.

Polifunksional (bifunksional) katalizatorlar, daşıyıcı (alüminium-oksit və ya alümosilikat) üzərinə hopdurulmuş VIII qrup metallarından (Pt, Ni, Pd və ya Co) ibarətdir. Bifunksional katalizatorlar eyni vaxtda dehidrogenləşdirici-hidrogenləşdirici və turşu mərkəzləri saxladığından reaksiyanı ion-mexanizmi üzrə aparmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Müxtəlif ölkələrdə neft emalı sənayesində hidrogen təzyiqi altında istər katalitik riforminq və istərsə də izomerləşmə prosesi üçün modifikasiya olunmuş çox sayda bifunksional katalizatorlar işlənilib hazırlanmış və hər iki prosədə katalizatorun təsir mexanizminin eyni olması müəyyən edilmişdir.

Bifunksional katalizator iştirakı ilə karbohidrogenlər aşağıda göstərilən çevrilmələrə məruz qalırlar. Alümosilikatlar və aktivləşdirilmiş alüminium-oksit iştirakı ilə parafin və naften karbohidrogenlərinin skeletində izomerləşmə reaksiyalarının intensivliyi, olefin və tsikloolefinlərin izomerləşməsindən aşağı olmur. Bundan başqa bu katalizatorlar heksametilen və pentametilenləri dehidrogenləşdirmək və eləcə də dehidroizomerləşmə və həm də parafinləri dehidrotsiklləşdirməklə aromatikləşmə prosesini apa-

rır.

İzomerləşmə və aromatikləşmə reaksiyalarından başqa bu prosesin xarakterik cəhətlərindən biri də odur ki, yüksəkmolekullu karbohidrogenlər hidrokrekinqə məruz qalır, bu isə liqroin fraksiyası ilə zəngin xammaldan yüksək oktan ədədli benzin almağa imkan verir. Hidrogen təzyiqi altında riforminq prosesində istifadə olunan məhsulun demək olar ki, tam kükürdsüzləşməsi də gedir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, hidrokrekinq və kükürdsüzləşmə zamanı hidrogenin sərfinə baxmayaraq, aromatikləşmə zamanı ayrılan hidrogenin miqdarı o qədər çox olur ki, ondan riforminq qurğusundan başqa neftin kompleks emalında və hətta ammoniyak istehsalında da istifadə olunur.

Hidrogen təzyiqi altında katalitik riforminqin yüksək çevikliyi (uyarlılığı) xüsusilə diqqətəlayiqdir, belə ki, temperatur, təzyiqi dəyişdirməklə prosesi aromatikləşmə və ya daha çox izomerləşmiş məhsulun alınması istiqamətinə yönəltmək olur. Beləliklə, yüksək oktan ədədli benzin ola bilsin ki, karbohidrogenlərin aromatikləşməsi və eyni zamanda parafinlərin izomerləşməsi hesabına alınır. Sonuncu hal daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Çünki hazırda benzinin oktan ədədinin artırılması aromatik birləşmələr hesabına deyil, izoquruluşlu parafinlərin hesabına artırılması daha məqsədəuyğun hesab edilir.

Alınan məhsulun keyfiyyətinin dəyişməsinə yalnız texnoloji şəraiti deyil, katalizatorun tərkibini dəyişməklə də nail olmaq olar. Riforminq katalizatorları ilə əlaqədar işlərin əksəriyyəti patent xarakterlidir.

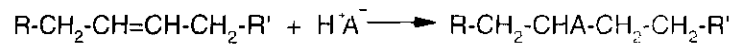
Yuxarıda göstəriləndi kimi, bifunksional katalizatorlar iki funksiyanı yerinə yetirir (dehidrogenləşmə və izomerləşmə). Birinci mərhələdə parafin molekulu dehidrogenləşmə-hidrogenləşmə prosesinə məruz qalır. Proses hidrogen təzyiqində aparıldığından dehidrogenləşmə məhsulunun miqdarı çox az olur. Təzyiqin artması izomerləşmə reaksiyasını da tormozlaşdırır. Məsələn, 320°C-də təzyiqi 10atm-dən 20atm-ə qədər artırıqda, izoquruluşlu heksanların miqdarı iki dəfə azalır, 50atm-də isə izomerləşmə reaksiyası getmir. Yüksək temperaturlarda təzyiqin artması isə izomerləşmə dərəcəsinə çox az təsir göstərir.

Proses zamanı alınan doymuş birləşmələr izomer-

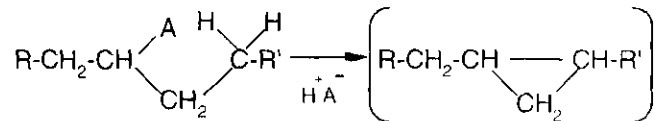
ləşmə reaksiyasının bilavasitə iştirakçısı hesab olunurlar. Olefinlərin izomerləşmə sürəti dehidrogenləşmə sürətindən yüksək olur. Deməli, proses zamanı dehidrogenləşən parafin molekulları daha sürətlə izomerləşmə reaksiyasına məruz qalır. Beləliklə də, sistemdə olefin karbohidrogenlərinin qatılığı yüksək olmur. Buna görə də katalizatorun səthində koklaşma getmir və katalizator uzun müddət öz aktivliyini saxlayır.

Dehidrogenləşmə zamanı əmələ gələn olefin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi isə katalizatorun səthində yerləşən mütəhərrik hidrogen ionunun hesabına gedir. İzomerləşmə prosesi aşağıda göstərilən mərhələlərlə gedir:

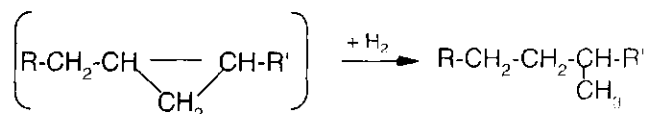
a) əmələ gələn olefinin katalizatorun səthində adsorbsiyası;



b) β -karbon atomundan protonun qopması ilə karbohidrogen molekulunun regenerasiyası;

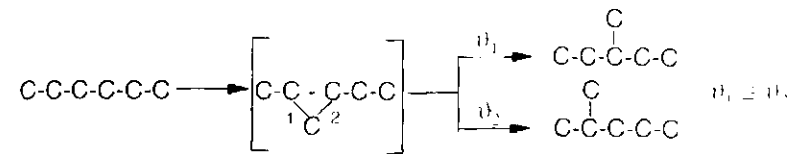


ç) alkilsiklopropanın hidrogenləşməsilə izomerləşmə məhsulunun alınması;



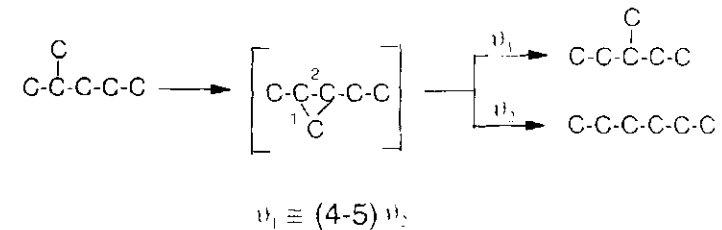
Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi mərhələlərlə gedən prosesdir: alınmış olefin molekulunun katalizatorun səthində dəfələrlə adsorbsiya-desorbsiyası və aralıq birləşmələrdən parafinin regenerasiyası. n-Heksanın izomerləşməsindən ilk növbədə 2- və 3-metilpentanlar, sonradan isə aşağı sürətlə 2'3- və 2'2-dimetilbutanlar alınır.

n-Heksanın 2- və 3-metilpentana izomerləşmə sürəti təxminən eynidir:



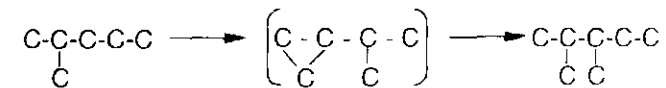
Sonrakı dimetiləvzli karbohidrogenə izomerləşmə sürəti (metiləvzliyə izomerləşməyə nisbətən) 3-4 dəfə aşağı olur.

İndi isə həmin şəraitdə izoquruluşlu parafinlərin izomerləşməsinə baxaq:

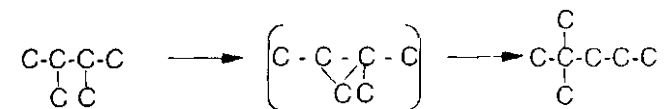


Metil qrupunun əsas zəncir boyu hərəkət sürəti, n-parafinin alınma sürətindən 4-5 dəfə yüksəkdir:

2,3-dimetilbutanın əmələ gəlmə sürəti metilqrupunun yerdəyişmə sürətindən 10-15 dəfə zəif olur:



2'2-dimetilbutanın əmələ gəlməsi 2'3-dimetilbutanın alınması ilə əlaqədardır:

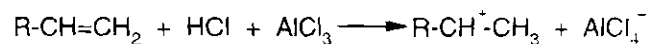


Parafin karbohidrogenlərinin sulfat turşusu, alüminium-halogenidlər və alüminosilikatların iştirakı ilə maye fazada izomerləşməsi də ətraflı öyrənilmişdir.

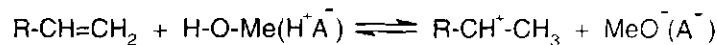
Göstərilən katalizatorların iştirakı ilə izomerləşmə reaksiyasının mexanizmi ilə əlaqədar vahid bir fikrə gəlinməmişdir. Alüminosilikat və sulfat turşusu iştirakı ilə izomerləşmə reaksiyalarının mexanizmlərində oxşarlıq vardır.

Alüminium-halogenidlər iştirakı ilə reaksiya zəncir-

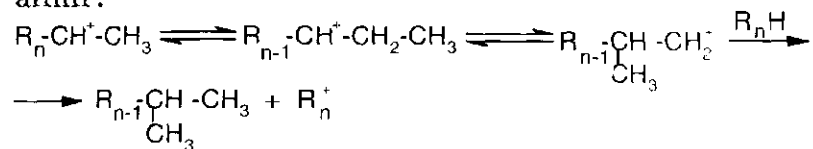
vari ion mexanizmi üzrə gedir. Sokatalizator kimi, olefin və hidrogen-halogeniddən istifadə olunur:



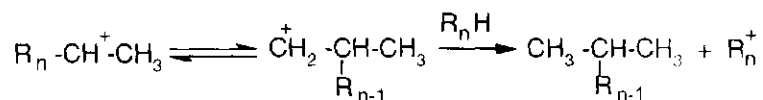
Bifunksional katalizatorlardan istifadə edildikdə (əvvəldə göstərilən reaksiya sxemindən fərqli), izomerləşmənin ion mexanizmi üzrə getməsinin izahı da verilmişdir. Bu halda karbokation götürülən parafinin ya krekinqi, ya da dehidrogenləşməsi nəticəsində alınan olefinin katalizatorun səthində adsorbsiyası ilə əmələ gəlir:



Hər iki katalizator (aluminium halogenidlər, bifunksional) iştirakı ilə əmələ gələn karbokation zəncirvari çevrilmələrə məruz qalır və nəticədə izoquruluşlu parafinlər alınır:



Eyni zamanda izomerləşmə β -parçalanma qaydası ilə də gedə bilər:



Əvvəllər izomerləşmə reaksiyasından sənaye miqyasında normal butandan izobutanın alınmasında istifadə olunurdu. Sonuncu isə yüksək oktan ədədli komponentlərin istehsalına verilirdi. Hazırda katalitik krekinq və riforminq proseslərinin geniş miqyasda tətbiqi ilə əlaqədar bu üsul yüksək oktan ədədli komponentlərin alınmasında öz əvvəlki əhəmiyyətini itirmişdir. Bununla yanaşı, izobutan izobutilenin alınmasında qiymətli xammal olaraq qalır. Hazırda izobutanın izomerləşmə prosesi ilə alınmasına ehtiyac yoxdur. Çünki izobutan neftlə birlikdə çıxan və neft emalından ayrılan qazlardan kifayət qədər alınır.

İzobutiləndən sürtkü yağlarına əlavələrin alınmasın-

da və kauçuk istehsalında ikinci monomer kimi istifadə olunur.

İzomerləşmə reaksiyası əsasında n-pentandan izopentanın, oktan ədədi aşağı olan benzinlərdən yüksək oktan ədədli benzinlərin alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Parafinlərin sulfooksidləşməsi və sulfoxlorlaşması reaksiyaları haqqında məlumat səthi-aktiv maddələr bəhsində verilmişdir.

FƏSİL 8

NAFTEN SIRASI KARBOHİDROGENLƏRİ

XIX əsrin 70-ci illərində Markovnikov və Oqloblin Bakı neftlərinin tərkibində tsiklik quruluşlu C_nH_{2n} sırası karbohidrogenlərinin olmasını göstərmişlər. Onlar tsiklopentan, tsikloheksan, metiltsiklopentan və başqa birləşmələri aşkar etmişlər. Bu birləşmələr, polimetilen karbohidrogenlər və ya tsikloparafinlər, müasir nomenklatura ilə tsiklanlar, Markovnikov tərəfindən isə naftenlər adlandırılmışdır.

Neftin tərkibində olan naften (tsiklan) sırası karbohidrogenlərini tsikldə olan metilen qruplarının sayına görə dörd, tsiklin (həlqənin) sayına görə isə üç qrupa bölmək olar: monotsiklik (birləşməli), bitsiklik (ikihəlqəli), tritsiklik (üçhəlqəli) və politsiklik (çox həlqəli) naftenlər. Monotsiklik naftenlər özləri də iki növ olur: beşüzvlü və onun törəmələri, altıüzvlü və onun törəmələri. İkinci və üçüncü qrup naftenlər isə beş və ya altıüzvlü həlqələrdən və eləcə də onların birgə müxtəlif kombinasiyalarından ibarət olur.

Neftdə təbii üzvi birləşmələr sırasında tsiklanlar xüsusi yer tutur: onların miqdarı 25%-dən 75%-ə qədər dəyişir. Neftin distilləsindən alınan bütün fraksiyalarda naftenlərin nümayəndələri iştirak edir. Fraksiyalar üzrə onların miqdarı artır, daha yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarında aromatik quruluşlu hibrid birləşmələr hesabına isə azalır. Bakı və Emba neftləri tsiklanlarla (40-60%) daha zəngindir. Ayrı-ayrı fraksiyalarda onların miqdarı neftə görə 60-80%-ə çatır.

Neftin tərkibində beş və altıüzvlü monotsiklik birləşmələr daha davamlı olur və miqdarca üstünlük təşkil edir. Neftin yüksək fraksiyaları, həmçinin müxtəlif quruluşlu bitsiklik və tritsiklik, xüsusilə iki ümumi karbon atomlu naftenlər də saxlayır.

Uzun yan zəncirli monotsiklanlar iki və ya üç kiçik radikallarla əvəz olunmuş tsiklanlara nisbətən termodinamik cəhətdən az davamlı olurlar.

Naftenlərin quruluş növünə görə paylanması neftin tərkibi və fraksiyanın qaynama temperaturu intervalı ilə müəyyən olunur. Belə ki, monotsiklik naftenlər 300°C -ə qədər qaynayan fraksiyaların, bitsiklik naftenlər 160°C -dən 500°C -ə qədər qaynayan (400°C -dən sonra onların miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır), tritsikliklər isə 350 - 400°C -dən yüksəkdə qaynayan fraksiyaların tərkibinə daxil olur. İstənilən neftin yüksək fraksiyalarının xeyli hissəsi naften karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Naften sırası karbohidrogenlərinin fərdi nümayəndələrinin quruluşunu və fəza izomerlərini müəyyən etmək çox çətindir. Benzin fraksiyasından 50-yə, neftlərdən isə 150-dək tsiklopentan və tsikloheksanın fərdi nümayəndələri ayrılaraq onların xassələri öyrənilmişdir. Tsiklanların tədqiqində struktur-qrup analizindən geniş istifadə olunur.

Molekulunda 1-dən 5-dək naften həlqəsi saxlayan naftenlərin qatılığını təyin etmək üçün kütlə spektroskopiyası üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Molekulda tsikllərin sayından asılı olaraq, naftenlərin nisbi qatılıqlarının paylanmasına naften pasportu deyilir.

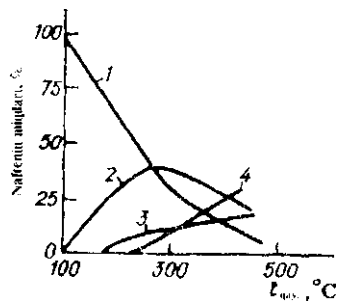
Müxtəlif region neftlərinin naften pasportlarının xarakterlərinin bir-birindən fərqli olması müəyyən edilmişdir. Məs., cənubi xəzər neftlərində başqa region neftlərindən fərqli olaraq, bi- və tetratsiklik naftenlər üstünlük təşkil edir. Naften pasportunun ümumi qanunauyğunluğuna görə mono- və bitsiklanlar başqa naftenlərə nisbətən üstünlük təşkil edir. Əksər neftlər üçün ümumi naftenlərə görə, mono- və bitsiklanların miqdarı 50-60% (şəkil 8.1.) olduğu halda, pentatsiklik quruluşluların miqdarı 10%-dən çox olmur. Neftlərin naften pasportunda əsaslı fərqi mono- və bitsiklanların nisbətində daha aydın görmək olur. Elə neftlər vardır ki, bu karbohidrogenlərin miqdarı təxminən eynidir və eləcə də, monotsiklanlar bitsiklanlara görə üstünlük təşkil edir. Bunun əksinə olaraq, n-parafinlərin miqdarı az olan neftlərdə adətən bitsiklanlar miqdarca monotsiklanlardan üstün olur. Bir qayda olaraq, molekulunda tsikllərin sayı artdıqca, politsiklik naftenlərin qatılığı azalır.

Naften karbohidrogenlərin tərkibi alkanlara nisbətən daha stabildir və onlar ilkin ana məhsulun genetik xüs-

siyyətlərini özündə saxlayır.

Neftin naften pasportu ilkin üzvi birləşmənin çevrilmə məhsulları ilə əlaqədardır.

Neftin mənşəyinin müəyyən edilməsində pristan-fitan nisbəti ilə yanaşı, naften pasportundan da istifadə oluna bilər.



Şəkil 8.1. Palçıq Təpəsi neft yataqlarında karbohidrogenlərin quruluş növünə görə nisbi paylanması: 1- mono-tsiklanlar; 2- bitsiklanlar; 3- tritsiklanlar; 4- tetra- və politsiklanlar

8.1. Monotsiklik naftenlər

Molekulunda beşdən səkkizə qədər karbon atomu saxlayan monotsiklik naftenlər əsas etibarilə q.b. - 125°C fraksiyasının tərkibinə daxil olur. Onların bu fraksiyada ümumi miqdarını müəyyən etmək üçün tipik mədənlərin neftləri tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatın nəticələri cədvəl 8.1-də verilir.

Cədvəl 8.1

Neftlərdə q.b. - 125°C (C₅-C₈) fraksiyasının grup tərkibi, %-lə

Neft	q.b.-125°C fraksiyası	n- parafinlər	saxəli parafinlər	tsiklopentan sırası parafinləri	tsikloheksan sırası karbohidrogenlər	aromatik karbohidrogenlər
Qrozni (parafinli)	6'8	28'5	27'5	22'0	20'0	2'0
Surqut	5'7	41'5	30'0	14'5	14'0	-
Paromay	13'9	14'5	16'0	31'0	31'0	7'5
Exabin	7'0	4'0	11'5	53'0	27'0	4'5
Bakı:						
Palçıq Təpəsi	0'8	1'5	20	41'5	36'5	0'5
Neft Daşları	24	2'0	46	25'5	26'5	İzləri

Q.b.-125°C fraksiyasının çıxımı 0'8-dən 13'9%-ə, hə-

min fraksiyada tsiklopentan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı 14'5%-dən 53%-ə, tsikloheksanların miqdarı isə 14%-dən 36'5%-ə qədər olur.

Neftdə tsiklopentanın miqdarı çox azdır. Naftənlərə görə onun maksimum miqdarı 3'0% təşkil edir. Surqut neftlərində metiltsiklopentanın miqdarı 24'5%-ə çatır. Bakı neftlərində isə demək olar ki, olmur. Tsiklopentan sırası karbohidrogenlərinin əsas kütləsini C₇-karbohidrogenləri təşkil edib, bir çox neftlərdə, o cümlədən Qrozni (parafinli), Paromay, Surqut və Exabin neftlərində onların miqdarı 40-48'5% olur. Bakı neftlərində tsiklopentan və metiltsiklopentanın izləri olduğu halda, C₇-tsikloparafinlərinin miqdarı 28%-ə çatır.

C₇-karbohidrogenlərindən daha davamlı olan 1'2- və 1'3-dimetiltsiklopentanlar miqdarca üstünlük təşkil edir. 1'1-Dimetiltsiklopentan və etiltsiklopentanın miqdarı 1'2- və 1'3-dimetiltsiklopentanlardan nəzərə çarpacaq qədər az olur.

Göstərilən fraksiyada C₈-tsiklopentanlarının miqdarı daha çox olur. Belə ki, Qrozni parafinli neftlərində C₈-tsiklanlarının miqdarı 29'5%, Bakı neftlərində (Palçıq Təpəsi) hətta 88% (fraksiyada tsikloalkanların cəminə görə) olur. Bunlar trimetil-, metiletiltsiklopentanlardan ibarətdirlər. Müxtəlif neftlərdə C₉-tsiklopentanlarının izomer tərkibi və miqdarı cədvəl 8.2-də verilmişdir.

Cədvəl 8.2

C₉ tsiklopentan sırası karbohidrogenlərinin tərkibi (C₉-un cəminə görə, %)

Karbohidrogenlər	Neft					Bakı Neft Daşları
	Qrozni	Surqut	Paromay	Exabin	Palçıq Təpəsi	
1'2'3'4-Tetrametiltsiklopentan*	10	18,0	17,5	32,0	6'5	4'5
1'1'2'4-Tetrametiltsiklopentan*	2'5	2'0	2'0	3'0	İzi	İzi
1,4-Dimetil-2-etiltsiklopentan	33,0	21,0	22,5	14,0	20,0	19,5
1'2-Dimetil-3-etil-tsiklopentan	8,0	2,5	10,0	6,0	3,0	3,5
2'3-Dimetil-3-etil-tsiklopentan*	22,5	21'0	21'0	23'0	23'0	28'0
İkiqovuzlu tsiklopentanlar	24'0	35'5	27'0	22'0	41'5	41'5

*Sterioizomerlərin cəmi

Cədvəldən göründüyü kimi, tsiklopentan sırası bir-

ləşmələri içərisində 1`2`3`4-tetrametiltsiklopentan, 1`4-dimetil-2-etiltsiklopentan və 1`2-dimetil-3-etiltsiklopentanlar üstünlük təşkil edir.

Neftdə tsikloheksan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı geniş intervalda dəyişir (cədvəl 8.3).

Cədvəl 8.3
C₆-C₈ sırası tsikloheksanların karbohidrogen tərkibi
(onların cəminə görə, %)

Karbohidrogenlər	Neft				Bakı	
	Qrozni	Surqut	Paranoy	Exobin	Pələq Topası	Neft Daşları
Tsikloheksan	15`0	18`0	13`5	9`5	1`0	1`5
Metiltsikloheksan	50`0	42`0	49`5	36`5	6`0	4`0
Əvəzolunmuş C ₆ -tsikloheksanlar	35`0	40`0	37`0	54`0	93`0	94`5
1`2-Dimetiltsikloheksanlar	19`0	15`0	22`0	26`0	27`5	11`0
1`3-Dimetiltsikloheksanlar	25`0	-	25`5	34`0	34`0	19`0
1`4-Dimetiltsikloheksanlar	15`0	41`0	16`5	17`0	17`0	24`5
Etiltsikloheksan	41`0	44`0	36`0	23`0	23`0	12`5
Stereoizomerlərin cəmi	Az miqdar 1`1-dimetiltsikloheksan nəzərə alınmayıb					

Cədvəldən göründüyü kimi, neftin tərkibində tsikloheksanın miqdarı çox azdır (1-8%). Tsikloheksanla müqayisədə sərbəst enerjisi az olan metiltsikloheksanın miqdarı 2-6 dəfə çox olur. Bir sıra neftlərdə metiltsikloheksan miqdarına görə (36,5-50%) neftin əsas komponenti hesab olunur. Q.b. -125°C fraksiyasında C₆ - alkiltsikloheksanların miqdarının daha çox (35-94,5%) olması müəyyən olunmuşdur. C₈-Tsikloheksan sırası birləşmələrin içərisində 1`1-dimetil-tsikloheksan miqdarca azlıq təşkil edir.

Cədvəl (8.4)-də C₆-tsikloheksan karbohidrogenlərinin tərkibinə nəzər saldıqda onların içərisində hem-, di- və triəvəzlitsikloheksanların olması görünür. Onların müxtəlif neftlərdə miqdarca fərqi o qədər də çox deyildir. Ancaq hem-əvəzli tsikloheksanlar içərisində termodinamiki cəhətdən daha davamlı olan 1`1,3-trimetiltsikloheksan (hem-əvəzlilərin cəminə görə 74-83%) miqdarca 1`1`2- və 1`1`4-trimetiltsikloheksanlardan (3-15%) xeyli çoxdur. Üçəvəzli tsikloheksanlar içərisində 1`2`4-trimetiltsikloheksan (61-80%)

üstünlük təşkil edir, 1`3`5-trimetiltsikloheksanın isə izlərinə təsadüf edilir. Diəvəzli tsikloheksanlardan 1-metil-3-etiltsikloheksanın miqdarı, 1-metil-4-etiltsikloheksandan 1`5-2 dəfə çoxdur. Bu konformasion analiz prinsipləri əsasında, kimyəvi əlaqəsi olmayan atomların qarşılıqlı təsirinin minimum olması ilə izah edilə bilər. Bu halda fəza izomerlərinin termodinamiki cəhətdən nisbi davamlılığı, əvəzedici metil-, etil radikallarının hidrogen atomlarının (fəzada) qarşılıqlı təsir enerjisi ilə təyin olunur. Belə təsir sis-izomerlər üçün xarakterik olub, radikalların həmi artdıqca, həmin təsir də artır.

Cədvəl 8.4
C₆ tsikloheksan sırası karbohidrogenlərinin tərkibi
(onların cəminə görə, %)

Karbohidrogenlər	Neft				Qara- dağ
	Qrozni	Surqut	Paranoy	Neft Daşları	
Hem-əvəzli tsikloheksanlar	36	17	36	30	40
1,1,2-trimetiltsikloheksan	3	-	7	15	5
1,1,3-trimetiltsikloheksan	85	-	83	74	83
1,1,4-trimetiltsikloheksan	12	-	10	11	12
Üçəvəzli tsikloheksanlar	32	55	35	35	36
1,2,3-trimetiltsikloheksanlar ^{xx}	17	30	21	21	19
1,2,4-trimetiltsikloheksanlar ^{xx}	80	61	79	79	72
1,3,4-trimetiltsikloheksanlar ^{xx}	3	9	izi	izi	9
İkiəvəzli tsikloheksanlar	32	28	29	34	24
1-metil-3-etiltsikloheksanlar ^{xx}	61	68	58	58	51
1-metil-4-etiltsikloheksanlar ^{xx}	39	32	42	42	49

^x qaz kondensatı

^{xx} fəza izomerlərinin cəmi

1`3-Dimetiltsiklopentan molekulunda hər iki fəza izomerində (sis- və trans) metil qrupları arasında qarşılıqlı təsir olmadığından onların termodinamiki davamlılığı praktiki olaraq eyni olur (cədvəl 8.5).

1`2`3-Trimetiltsiklopentan molekulunda da həmçinin trans, trans-izomer termodinamiki cəhətdən daha davamlıdır.

1`2`4-Trimetiltsiklopentanın mümkün olan fəza izomerlərindən trans,trans-izomeri termodinamiki cəhətdən

daha davamlıdır. Bundan sonra davamlılığına görə sis, sis- və sis, trans-izomerlər gəlir. Termodinamik cəhətdən davamsız trans, sis-izomeri isə göstərilən izomerlər içərisində praktiki olaraq yox dərəcəsindədir.

Cədvəl 8.5

Bəzi neftlərdə olan tsikloparafınların fəza izomerlərinin nisbəti

Karbonhidrogen	Neft							
	Qroznı	Paronay	Daqađın	Exabin	Pałçıq Tepesi	Neft Daşları	Markov (Şərqi Sibir)	Suruqut
1`2-Dimetiltsiklopentanol (trans/sis)	89:11	87:13	86:14	85:15	86:14	92:8	88:12	89:11
1`3-Dimetiltsiklopentanol (sis/trans)	57:43	52:48	51:49	51:49	53:47	60:40	58:42	56:44
1`2`3-Trimetiltsiklopentanol (trans-, trans/trans, sis)	76:24	87:13	75:25	81:19	81:19	84:16	89:11	86:14
1`2`4-Trimetiltsiklopentanol (trans, sis/sis, trans + sis, sis)	89:11	86:14	86:14	74:26	80:20	86:14	90:10	88:12
Dimetiltsikloheksanol (1`3-sis + 1`4-trans)/ (1`3-trans + 1`4-sis)*	90:10	88:12	86:14	90:10	83:17	88:12	91:9	85:15

*Daha davamlı fəza izomerlərinin, daha davamsız izomerlərə nisbəti

1`4-Dimetiltsikloheksanol molekulu termodinamik cəhətdən daha davamlı izomer ekvatorial trans-izomeridir. Əksinə, 1`3-dimetiltsikloheksanolun 1`3-sis-izomerində sis-vitsinal qarşılıqlı təsir olmur, metil qruplarının dekvatorial vəziyyətində bu izomer daha davamlı olur.

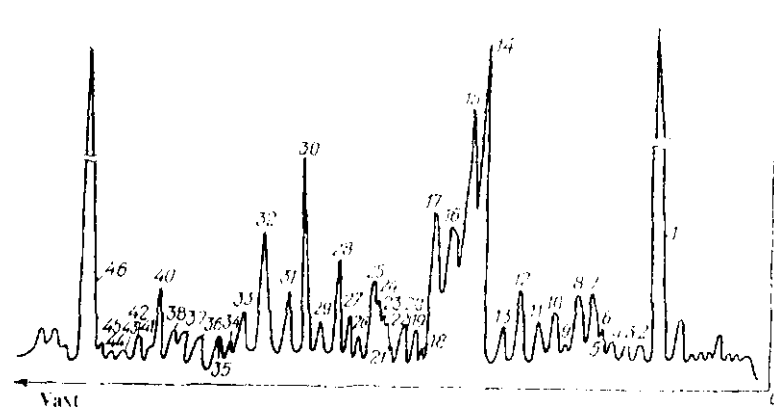
Cədvəldə (8.5.) verilmiş nəticələrdən aydın olur ki, neftin təbiətinin fəza izomerlərinin nisbətində əsaslı təsiri yoxdur, burada ən başlıca həlledici rol termodinamik davamlıq faktoru oynayır. Müşahidə olunan bəzi anomal hallar (metil-, etiltsikloheksanolun miqdarının çox olması) çox ehtimal ki, neftin mənşəyilə əlaqədardır.

C₉-fraksiyasına karotinoidlərin parçalanma məhsulu -

relikt karbonhidrogenlər (1`1`3-trimetiltsikloheksanol) daxil olur. C₁₀- fraksiyasında onun sonrakı homoloqu - 1`1`2`3-tetrametiltsikloheksanol tapılmışdır.

C₁₀ tsiklanların tərkibi ən müasir analiz üsulları ilə identifikasiya edilmişdir. Naftən əsaslı neftlərdən ayrılan C₁₀ fraksiyasından (150-175°C) 87 karbonhidrogen molekulu identifikasiya edilmişdir. Bunların çox hissəsi tsikloheksanolun törəmələridir. Həmin fraksiyanın tərkibində bitsiklik - bitsiklo[4`3`0]nonan, bitsiklo[3`3`0]-, bitsiklo[3`2`1]-, bitsiklo[2`2`2]oktan törəmələri də təyin edilmişdir. Həmçinin Qroznı, Samotlor, Mirzaani mədənlərinin naftən əsaslı neftlərinin karbonhidrogen tərkibi tam identifikasiya edilmiş və onların Kovaç indeksləri də təyin edilmişdir.

Neft fraksiyası nəzəri boşqablarının sayı 80 olan rektifikasiya kalonunda ayrılır, sonra adsorbsion xromatoqrafda silikogel üzərində dearomatizləşdirilir. Analitik üsul kimi qaz-maye (kapilyar) və xromato-kütlə spektroskopiyasından istifadə olunur. Qroznı mədən neftindən ayrılmış 150-170°C fraksiyasının xromatoqrafik analiz (şəkil 8.2) şəraiti: polad kapilyar kalon (50m×0`25mm), qeyri-mütəhərrik fəza - skvalan, 80°C-də hidrogen axını, kalonun çıxışında təzyiq - 0`05 MPa. Alınmış nəticələr isə cədvəl 8.6-da verilmişdir.



Şəkil 8.2. Qroznı neftinin fraksiyasının xromatoqramı

Tədqiq olunan neftlərin qrup karbohidrogenlərinin nisbəti cədvəl 8.7-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, bitsiklik karbohidrogenlər miqdarca azlıq, monoalkil və metilalkiləvəzli tsikloheksanlar isə çoxluq təşkil edir.

Cədvəl 8.6

150-175°C neft fraksiyasının tərkibi (%-lə) və karbohidrogenlərin Kovaç indeksi

pürin №-si (səhifə 8,2)	Karbohidrogen	Mədan			Kovaç indeksi
		Qrozni	Samotlor	Mirzaani	
1	2	3	4	5	6
1	trans-1-Metil-4-etiltsikloheksan	3,0	5,0	-	900,0
	n-Nonan	14,5	24,6	11,6	900
2	trans,trans,trans-1`2`3-Trimetil-4-etil-tsiklopentan	0,1	0,1	0,1	902,0
3	trans,trans,trans-1`2`4-Trimetil-3-etiltsiklopentan	0,2	0,4	0,1	904,5
4	3`3`5-Trimetilheptan	0,3	-	0,3	908,0
5	2`3`3`5-Tetrametilheksan	-	0,2	-	910,0
	trans-1-Metil-3-etiltsikloheksan	-	0,2	-	911,5
6	trans-1-Metil-2-etiltsikloheksan	0,2	0,5	0,3	913,5
7	2`4-Dimetiloktan	1,0	1,9	0,5	916,0
8	sis-1-Metil-4-etiltsikloheksan	0,7	0,2	0,3	917,5
9	endo-3-Metilbitsiklo[3`3`0]oktan	-	0,2	0,5	919,5
10	ekzo-2-Metilbitsiklo[3`3`0]oktan	1,3	2,0	0,2	920,6
11	2`5-Dimetiloktan	0,7	1,3	0,9	922,5
12	İzopropiltsikloheksan	1,7	1,3	1,3	926,0
13	ekzo-3-Metilbitsiklo[3`3`0]oktan	0,7	0,3	0,6	927,5
14	2`6-Dimetiloktan	3,4	6,2	5,3	932,0
15	Propiltsikloheksan	3,5	4,5	4,2	934,0
16	3-Metil-4-etilheptan	0,3	0,8	2,2	934,0
17	2-Metil-3-etilheptan	4,0	1,8	4,4	938,0
18	sis-1`1`2`5-Tetrametiltsikloheksan	0,1	0,3	0,1	941,5
	1`1`2`4-Tetrametiltsikloheksan	0,1	0,2	0,1	941,5
	sis, sis-1`3`4-Propiltsiklopentan	0,2	0,3	0,2	942,5
19	sis-1`1`3`4-Tetrametiltsikloheksan	0,2	0,2	0,1	944,0
20	trans-trans-sis-1`2`3`5-Tetrametiltsikloheksan	0,1	-	-	945,0
21	ekzo-1`3-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	0,3	-	-	946,0
	1`1-Dimetil-3-etiltsikloheksan	0,5	0,3	0,3	946,0
	endo-2-metilbitsiklo[3`3`0]oktan	0,2	0,3	0,3	948,0
22	1,3-Dimetil-1-etiltsikloheksan	0,2	0,2	0,1	949,0
23	sis,trans-1`3-Dimetil-4-etiltsikloheksan	-	0,1	-	950,0
24	trans-3`4-Dimetiloktan	0,7	0,5	0,8	952,2

Cədvəl 8.6-nin davamı

1	2	3	4	5	6
25	sis-3`4-Dimetiloktan	0,7	0,4	0,8	954,0
	2`3-Dimetiloktan	1,9	0,5	2,0	954,0
	sis, sis-1`3-Dimetil-5-etiltsikloheksan	-	-	0,1	954,0
26	ekzo-1`3-Dimetilbitsiklo [3`2,1] oktan	0,1	-	0,1	957,0
	ekzo-1,6-Dimetilbitsiklo [3`2`1] oktan	0,1	-	-	957,0
27	5-Metilnonan	1,2	1,4	1,3	958,7
28	4-Metilnonan	4,4	4,3	5,2	960,0
29	ekzo,ekzo-2`4-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	-	0,2	-	963,0
30	2-Metilnonan	6,0	4,5	6,8	964,0
31	1,5-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan,	0,3	0,3	-	966,3
	ekzo,ekzo-2`8-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	0,5	-	0,4	966,3
	trans-1`1`2`3-Tetrametiltsikloheksan	1,3	0,3	0,5	968,0
	endo-1`4-Dimetilbitsiklo [3`3`0] oktan	0,5	0,2	0,1	969,0
	trans,trans-1`3-Dimetil-5-etil-tsikloheksan	-	0,2	0,5	969,0
32	3-Metilnonan	4,0	3,8	4,8	970,2
33	ekzo,endo-2`3-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	-	-	0,1	973,0
	ekzo,endo-2`6-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	-	-	0,2	973,0
	ekzo,endo-3`7-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	-	-	0,1	973,0
	trans, sis-1`2-Dimetil-4-etil tsikloheksan	0,9	0,7	0,5	974,0
34	ekzo,ekzo-2`7-Dimetilbitsiklo[3`3`0]oktan	0,3	0,2	0,6	975,0
	endo-1`4-Dimetilbitsiklo[3,2,1] oktan	0,2	0,2	-	975,0
35	Sis-1-Metil-3-izopropiltsikloheksan	1,0	0,4	1,0	979,2
36	Sis,trans-1,4-Dimetil-2-etiltsikloheksan	0,9	1,5	1,1	982,5
37	trans-1-Metil-4-izopropiltsikloheksan	1,0	0,9	0,6	984,5
38	trans,trans-1`3-Dimetil-2-etiltsikloheksan	-	-	0,2	985,5
39	İzobutiltsikloheksan	0,3	0,9	0,5	985,5
40	Sis-Bitsiklo[4`3`0]nonan	0,3	0,9	0,5	988,0
41	Sis-1-Metil-3-propiltsikloheksan	1,0	0,4	1,4	989,0

Tədqiq olunan 150-175°C fraksiyası karbohidrogenlərinin identifikasiyası zamanı A.İ.Boqomolov etalon qarışıq və model karbohidrogenlərlə yanaşı, Kovaç indeksindən də istifadə edilməsini təklif etmişdir.

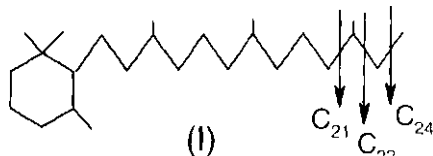
Xromato-kütlə spektrometri vasitəsi ilə Samotlor neftindən ayrılmış 200-420°C fraksiyasının tərkibində C₁₂-C₂₅ n-alkiltsikloheksan və n-alkiltsiklopentanların homoloji sırası aşkar edilmişdir. n-Alkiltsiklopentanların ümumi miqdarı həmin fraksiyada normal alkanların cəminə görə 10% təşkil edir.

Cədvəl 8.7

150-175°C fraksiyası karbohidrogenlərinin
qruplar üzrə paylanması, %

Xromatoqramda piklərin №-ləri Şəkil 8.3	Karbohidrogenlər qrupu	Mədənlərdə Karbohidrogenlər cəmi		
		Qroznı	Samot- lor	Mirzaani
12, 15, 35, 37, 40, 42, 43, 45, 46	Propiləvzli Tsikloheksanlar	23	23	21
38, 40	Butiləvzli tsikloheksanlar	1	20	10
1' 5' 68' 11' 15' 21' 22' 25' 26' 27' 31' 33' 36' 38' 41' 44' 46	Heməvzli tsikloheksanlar	13	18	90
1' 8' 11' 18' 19' 31' 23' 25' 28' 32	Etiləvzli tsikloheksanlar	3	15	15
18' 20' 23' 25' 28, 30-32' 37' 41' 42' 46	Tetrametiləvzli Tsikloheksanlar	-	-	05
2' 3' 13' 15-17' 26' 28' 30' 32' 41' 43	Etiləvzli tsikloheksanlar	05	05	05
9' 10' 13' 18' 21' 23' 31-36' 38' 40' 42	Metil- və dimetilbitsiklo- [3'3'0]oktan	7	7	7
4' 8' 14' 17' 21' 22' 24-26' 28' 31' 34-36, 38, 39,45	Metil və dimetilbitsiklo [3,2,1] və [2'2,2]oktanlar	1,0	0,5	0,5
27, 39	Bitsiklo[4'3'0]nonan	05	15	10
4' 6' 7' 10' 13' 14' 16' 17	İzoalkanlar	51	46	58
24' 25' 27' 28' 30' 32	Monotsiklik izoalkanlar	09	12	07
	Bitsiklik izoalkanlar	02	015	01

Karotinoid quruluşlu tsikloheksanlar. Karajanbas mədən neftlərində C_{10} - C_{24} tərkibli 1,1,3-trimetil-2-alkil-tsikloheksanın homoloqları (I) identifikasiya edilmişdir:

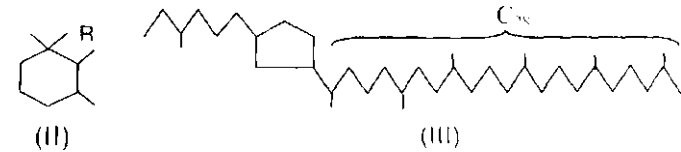


Tədqiq olunan fraksiyada göstərilən karbohidrogenlərin ümumi miqdarı ~3%-dir (neftə görə isə ~1%). Qarışıqın tərkibində C_{17} tsiklanlarının olmaması onu göstərir ki, bu karbohidrogenlər alifatik qeyri-müntəzəm növ izoprenoidlərdən əmələ gəlməmişdir. C_{22} monotsiklik karbohid-

rogenin olması da bu fikri söyləməyə əsas verir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, öyrənilən monotsiklanlar (1'1'3-trimetilalkiltsikloheksan) karotinoid quruluşlu birləşmələrdən əmələ gəlmişdir.

İstənilən neftin benzin fraksiyasında 1'1'3-trimetil-2-alkiltsikloheksanın termiki parçalanmasından əmələ gələn 1'1'3-trimetiltsikloheksanın miqdarı nəzərə çarpacaq qədər olur.

Tədqiq olunan neftin tərkibində C_{11} - C_{15} sırası birləşmələrinin (II) olması da aşkar edilmişdir.



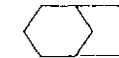
Həmçinin qədim lipid bakteriyalarında iştirakı təsəvvür olunan izoprenoid yan zəncirli C_{10} tərkibli tsiklik karbohidrogen də (III) müəyyən edilmişdir.

Neftdə Dils-Alder reaksiyası üzrə əmələ gələn C_{10} tərkibli fitadienin hidrogenləşmiş dimeri də vardır.

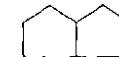
8.2. Politsiklik tsikloalkanlar

Neftin yüksək (400°C-dən yuxarı) fraksiyalarında çoxlu miqdarda tsikloparafinlər olur. Hətta parafinli Suraxanı, Qroznı neftlərindən ayrılan 400-450°C fraksiyasında tsiklanların miqdarı 70-80%-ə çatır. Həmin birləşmələr uzun yan zəncirli bir və ya bir neçə həlqəli, o cümlədən kondensləşmiş nüvəli naftenlər olub, adi temperaturda bərk halda olurlar. Bitsiklik naftenlər 4 növdə olur:

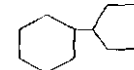
a) körpülü kondensləşmiş



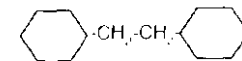
b) kondensləşmiş



v) izolə olunmamış



q) izolə olunmuş



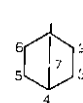
N.D.Zelinski ilk dəfə (30-cu illərdə) olaraq bitsiklik karbohidrogenlərdən hidrindən və dekalinin neftdə olmasını müəyyən etdi. Al.A.Petrov Palçıq Təpəsi neftindən termodiffuziya üsulu ilə C₈-C₉ bitsiklik karbohidrogenlərinin konsentrasiyasını ayıraraq identifikasiya etdi. Alınmış nəticələr cədvəl 8.8-də verilir.

Cədvəl 8.8
Palçıq Təpəsi mədən neftlərindən identifikasiya olunmuş C₈-C₉ bitsiklik naftənlərinin tərkibi, %

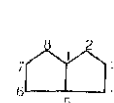
Karbohidrogen	Neftə görə hesablanmış	İzomerlərin cəminə görə hesablanmış
C₈H₁₄		
ekzo-2-Metilbitsiklo[2'2'1]heptan	0'0001	0'4
endo-2-Metilbitsiklo[2'2'1]heptan	0'00002	0'1
Bitsiklo[3'3'0]oktan	0'017	67'9
Bitsiklo[3'2'1]oktan	0'008	31'6
C₉H₁₆		
1-Metilbitsiklo[3'3'0]oktan	0'032	16'4
1-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'027	13'8
1-Metilbitsiklo[2'2'2]oktan	0'015	7'6
endo-3-Metilbitsiklo[3'3'0]oktan	0'018	9'2
ekzo-2-Metilbitsiklo[3'3'0]oktan	0'052	26'6
ekzo-3-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'018	9'2
ekzo-3-Metilbitsiklo[3'3'0]oktan	0'007	3'6
ekzo-6-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'005	2'5
endo-2-Metilbitsiklo[3'3'0]oktan	0'006	3'1
endo-2-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'005	2'5
2-Metilbitsiklo[2'2'2]oktan	0'001	0'5
endo-6-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'002	1'0
trans-Bitsiklo[4'3'0]nonan	0'007	3'5
ekzo-2-Metilbitsiklo[3'2'1]oktan	0'001	0'5
sis-Bitsiklo[4'3'0]nonan	-	-

F.D.Rossin neftdən trans-dekalin və sis-pentalanı (bitsiklo[3,3,0]oktan) ayıraraq identifikasiya etdi. Lindeman və Turqo isə Kaliforniya neftlərindən termodiffuziya üsulu ilə norbornen və onun metiləvəzli homoloqlarını, həmçinin bitsiklo[3,3,0]oktan, bitsiklo[3,2,1]oktan, bitsiklo[2,2,2]oktan, trans- və sis-bitsiklo[4,3,0]nonanı ayırmışlar.

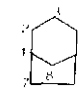
Bir sıra neftlərdə quruluşları aşağıda göstərilən bitsiklik naftənlərin və onların metil- və dimetiləvəzli homoloqlarının olması da aşkar edilmişdir:



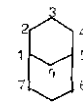
bitsiklo [2,2,1]
heptan - norbornan



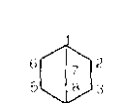
bitsiklo [3,3,0]
oktan - pentalan



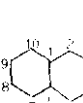
bitsiklo [3,2,1]-
oktan



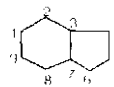
bitsiklo [3,3,1]-
nonan



bitsiklo [2,2,2]-
oktan



bitsiklo [4,4,0]
dekan - dekalın



bitsiklo [4,3,0] nonan-
hidrinan

Neftdə norbornan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı çox azdır. C₈-C₁₀ bitsiklanlar içərisində bitsiklo[3,2,0]oktan və xüsusilə bitsiklo[3,3,0]oktan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı daha çox olur. Pentalan sırası bitsiklanlarının – bitsiklo[3,3,0]oktanların miqdarı C₉-C₁₀ bitsiklanlardan 40% çox olur.

Neftdə yayılmış bitsiklanların miqdarı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

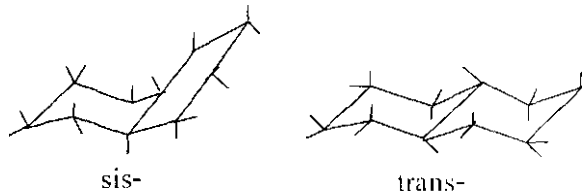
Bitsiklik kondensləşmiş həlqəli - körpülü kondensləşmiş
- izolə olunmamış

Kondensləşmiş bitsiklanlardan trans-pentalan molekulunda gərginlik böyük olduğundan ona neftin tərkibində təsadüf olunmur, neftin tərkibində onun yalnız sis-izomeri olur.

C₁₀ bitsiklanlardan neftdə termodinamik cəhətdən davamlı trans-dekalinin miqdarı daha çox, sis-dekalininki isə az olur. Məsələn, Palçıq Təpəsi neftlərinin tərkibində onun trans-izomerlərinin miqdarı (neftə görə) 0'27% olduğu halda, sis-izomerlərininki 0'02% təşkil edir.

Neftdə bütün C_{10} , C_{11} , C_{12} bitsiklanların miqdarının yarısı dekalın sırası karbohidrogenlərinin payına düşür.

Kondensləşmiş sistemli altıüzvlü bitsiklik birləşmələr - bitsiklo[4,4,0]dekan (dekalın) sırası neftin ən vacib komponentlərinə aiddir. Dekalının fəza izomerləri aşağıda verilir:

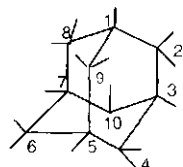


Körpülü kondensləşmiş bitsiklik karbohidrogenlərdən bitsiklo[2,2,1]heptanın (norbörnən) mümkün olan yeganə sərt konformasiyası aşağıda verilir:



Tritsiklik naftenlər həlqələrin vəziyyətindən asılı olaraq üç növdə olur: a) körpülü; b) kondensləşmiş sistemli; v) qarışıq.

Tritsiklo [3,3,1,1^{3,7}] dekan (adamantan) a - növ tsiklanlara aiddir.



tritsiklo [3.3.1.1^{3,7}] dekan

Neftdə adamantanın C_{11} - C_{15} tərkibli mono-, di-, trimetil və etiləvəzli homoloqları da vardır. Neft fraksiyaları hidrokrekinq prosesinə uğradılarkən, istər adamantan və istərsə də onun törəmələri destruksiya prosesinə uğramırlar. Bu da onların uyğun fraksiyalarda (200-250°C) dəqiq analiz olunmasına imkan verir.

Adamantan ilk dəfə 1933-cü ildə Çexoslovakiya neftindən ayrılaraq tədqiq olunmuşdur. O, poliedrik quruluş-

lu 269°C-də əriyən, kristallik maddədir. Məlum olan bütün karbohidrogenlərdən yüksək temperaturda əriyir. Adamantan molekulu üç kondensləşmiş tsikloheksan həlqəsindən ibarətdir. Molekulun fəza qəfəsində karbon atomlarının yerləşməsi almazın kristal qəfəsi ilə eynidir.

Adamantanın törəmələri (cədvəl 8.9) müxtəlif sahələrdə (dərman maddələri, polimerlər və s.) geniş tətbiq tapmışdır. MDB ölkələri neftlərinin tərkibində adamantan və onun törəmələrinin miqdarı nisbətən azdır. Məsələn, Surqut və Balaxanı naftenəsaslı neftlərində onların miqdarı 0`004-0`01% -dir. Balaxanı ağır neftlərindən ayrılmış 200-225°C fraksiyasından C_{11} - C_{14} tərkibli 24 alkiladamantan identifikasiya edilmişdir.

Cədvəl 8.9

Palçıq Təpəsi mədən neftlərində identifikasiya olunmuş adamantan sırası karbohidrogenlərinin tərkibi, %-lə

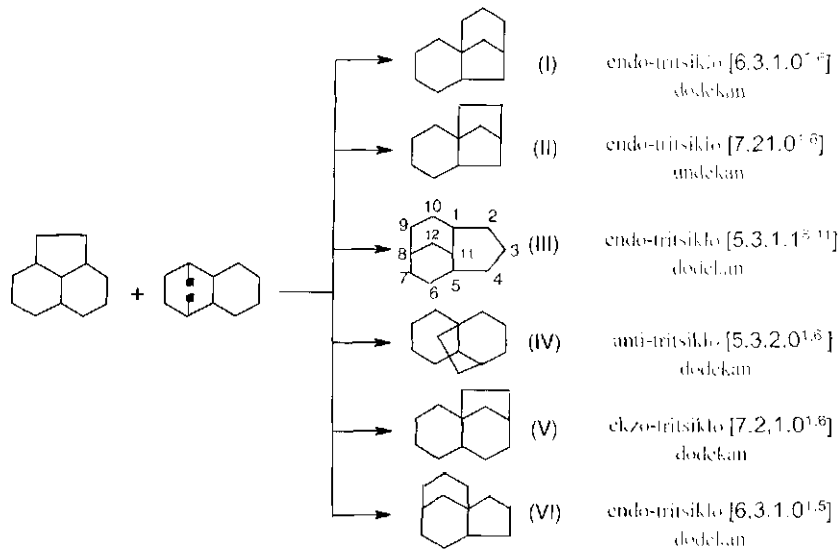
Karbohidrogen	Neftə görə hesablanmış	Karbohidrogenlərin cəminə görə hesablanmış
Adamantan	0`027	9`5
1-Metiladamantan	0`091	32`0
2-Metiladamantan	0`049	17`0
1`3-Dimetiladamantan	0`076	26`5
1`3`5-Trimetiladamantan	0`043	15`0

Hazırda neftlərdə adamantan həlqəsində müxtəlif vəziyyətlərdə metil-, etil- radikalları saxlayan mono-, di-, tri- və tetraəvəzli alkiladamantanlarında olması müəyyən edilmişdir. Bunlardan əvəzediciləri üçlü karbon atomunda (1`3`5 və 7 vəziyyətlər) olan törəmələri daha davamlıdır və miqdarca həmin radikallar ikili karbon atomlarında olan (2`4`6) törəmələrdən çox olur.

Hələ bitki və canlı mənşəli maddələr içərisində adamantan quruluşlu birləşmələrə rast gəlinməmişdir. Adamantan sırası birləşmələrinin neftin tərkibində olan başqa tritsiklik karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələrindən əmələ gəlməsi güman edilir. Tritsikloalkanların katalitik izomerləşməsindən alkiladamantanın alınması belə bir fikrə gəlməyə əsas verir.

Adamantan sırası karbohidrogenləri hesab olunmayan C_{11} - C_{14} tritsiklik birləşmələrin miqdarı ümumi tritsiklanlara görə 80-90% təşkil edir.

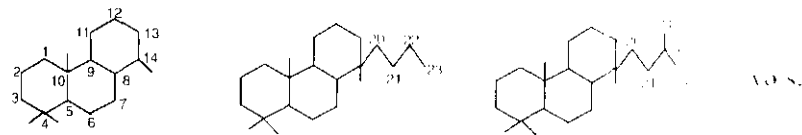
Neftin tərkibində protadamantan (adamantan törədiciləri) sırası tritsikli birləşmələr də vardır. Belə təsəvvür olunur ki, adamantan sırası birləşmələri C_{11} - C_{15} sırası tritsiklanlarının çevrilməsindən əmələ gəlmişlər. Bunlar model reaksiyada bi- və tritsiklanların aşağıdakı sxem üzrə izomerləşməsindən asanlıqla alınır:



İzomerizatsda (II), (III) və (VI) tritsiklik birləşmələrin miqdarı daha çox olur. Qarışıqda olan (I)-(VI) birləşmələri tədricən 1- və 2-etiladamantanlara çevrilir. Beləliklə də adamantanların neftin tərkibində necə əmələ gəlməsi müəyyən qədər izah olunur.

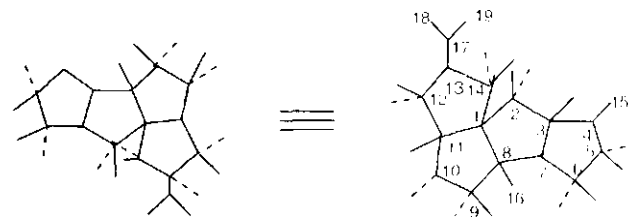
Müasir analiz üsulları ilə naftalan neftlərinin 180-250°C fraksiyasının tərkibi tədqiq edilmişdir. İ.A.Musayev və başqaları həmin fraksiya da 30,6%-monotsiklik, 45,5%-bitsiklik və 19,6%-tritsiklik karbohidrogenlərin olmasını müəyyən etmişlər.

Neftin tərkibində müəyyən miqdar C_{19} - C_{26} tərkibli tritsiklik perhidrofenantren quruluşlu karbohidrogenlər də aşkar edilmişdir. Bu birləşmələrdən bəzilərinin quruluş formulu belədir.



Al.A.Petrov belə güman etmişdir ki, izoprenoid növ bi-, tri-, tetra- və pentatsiklik quruluşlu naftənlərin əmələgəlmə yollarından biri də skvalan və ya izoprenoid quruluşa yaxın birləşmələrin mərhələlərlə izomerləşməsidir.

Türkmənistan kondensatı və neftlərindən ayrılan 300-550°C fraksiyasında quruluşca diterpenoid hesab olunan yeni qrup doymuş $C_{19}H_{32}$ tərkibli tetratsiklik karbohidrogenlər aşkar edilmişdir. Bu sıra birləşmələrdən əsas yeri 4`8-dimetil-13-izopropiltetratsiklo[6.6.0.0^{1,11}.0^{3,7}]- və 5.14-dimetil-13-izopropiltetratsiklo[6.4.1.1^{1,9}.0^{1,13}] tetradekanlar tutur.



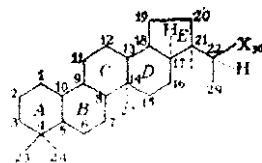
Tetratsiklododekandan başqa neftdə pentatsiklotetradekən (konqressan) aşkar edilmişdir.

Neftdə (və başqa kaustobiolitlərdə) tsiklik politerpenlərin analoqlarına, əsasən də diterpenlərə C_{20} və triterpenlərə C_{30} rast gəlinir. Pentatsiklik triterpenlərə aşağıdakıları misal göstərmək olar:

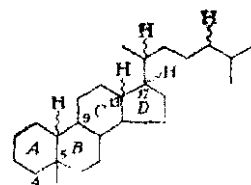


Steran və qopanlar neftin vacib relikt karbohidrogenləridir. Bioloji təbii birləşmələrdən fərqli olaraq, neft ste-

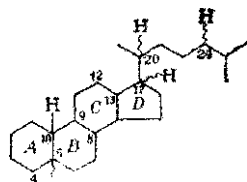
ranları stereokimiya və quruluşca yenidən əmələ gəlmişlər.



X=H; CH₃; C₂H₅ - C₆H₁₃
 bioloji:
 qopan: 17βH, 21βH
 neft qopanı: 17αH, 21βH
 moretan: 17βH, 21αH



X=H (xolestan)
 X=CH₃ (24-metilxolestan)
 X=C₂H₅ (24-etilxolestan)



X=H (β,α-dioxolestanlar)
 X=CH₃ (24-metil-β,α-dioxolestanlar)
 X=C₂H₅ (24-etil-β,α-dioxolestanlar)

Tsikloalkanların tərkibi və quruluşunun tədqiqi sahəsində əldə edilən müvəffəqiyyətlər hələ neftin tərkibinin tam öyrənilməsi demək deyildir. Tsikloalkanlar kimyası başqa sinif karbohidrogenlərin kimyasından daha mürəkkəbdir.

8.3. Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyanın naftən karbohidrogenləri

Alınan nəticələr göstərir ki, neftin yüksək temperaturda (>350°C) qaynayan fraksiyasının karbohidrogen hissəsinin əsas kütləsini tsikloparafin və tsikloparafin-aromatik birləşmələr təşkil edir. Tədqiqat üçün götürülmüş Qərbi Sibir neftlərinin distilləsindən alınan 350-540°C fraksiyasının (neftə görə çıxımı 30-4%) kompleks analizi onun tərkibinin 39-9% - parafin-naftən karbohidrogenlərdən, 53-5% - aromatik karbohidrogenlərdən və 6-6% - qatran hissədən ibarət olmasını göstərir. Kompleks analiz sxemi aşağıda verilmişdir. Fraksiyanın karbohidrogen tərkibinin analizində daha az öyrənilən naftənlər diqqət mərə-

kəzində olmuşdur.

Sxemdən göründüyü kimi, fraksiya (adsorbsion xromatoqrafda) ACK markalı silikogel üzərindən keçirilərək, iki hissəyə ayrılır: n-, i-parafinlər və naftənlər; aromatik karbohidrogenlər və qatranlar.

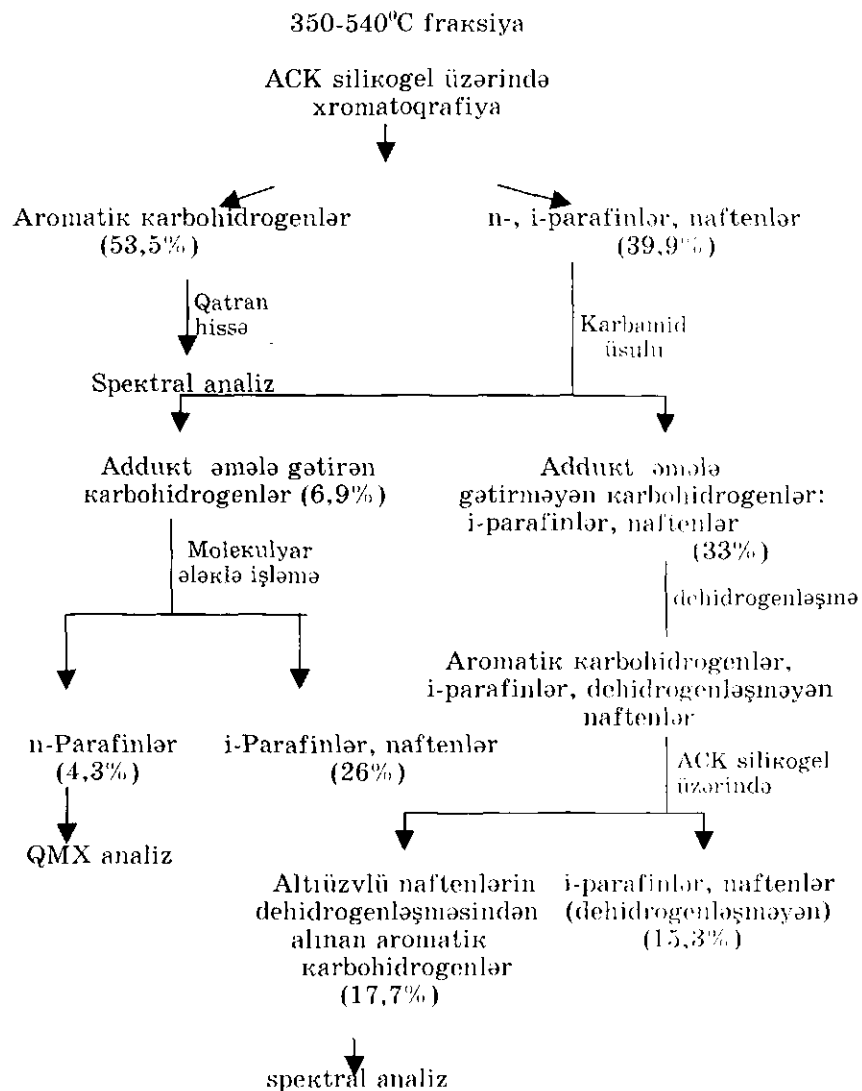
Toplanmış aromatik hissə qatranlardan ayrılaraq tərkibi kütlə spektroskopiyası üsulunun köməyi ilə analiz edilir. İlk 350-540°C fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərinin tərkibinin bir-, iki-, üç- və dördhəlqəli aromatik (cədvəl 8.10) karbohidrogenlərdən ibarət olması aşkar edilmişdir. Bunlardan birhəlqəli benzol sırası karbohidrogenlərinin miqdarı çoxluq (60% ətrafında) təşkil edir. İkihəlqəli karbohidrogenlər əvəz olunmuş naftənlərdən ibarətdir.

Aromatik karbohidrogenlərdə olan alkil qruplarının quruluşu ¹³C NMR spektral analiz üsulu ilə öyrənilir. Alkil radikalları (C₁, C₅, C₆ və C₇ tərkibli) daha çox normal quruluşlu olur. Alkil qrupları daha uzun da ola bilər. Metil əvəzli şaxəli radikalların da miqdarı az olmur. Eyni zamanda izoprenan quruluşlu alkil qrupları da aşkar edilmişdir.

Cədvəl 8.10
 350-450°C fraksiyasında olan aromatik karbohidrogenlərin və bu fraksiyada olan naftənlərin dehidrogenləşməsindən alınan aromatik karbohidrogenlərin kimyəvi tərkibi

Ümumi formulu	Həlqələrin sayı		Karbohidrogenlərin mol. miqdarı, %	
	benzol	polimetilen*	İkinci fraksiyada	Naftənlərin dehidrogenləşməsindən alınan
C _n H _{2n-6}	1	0	21,7	38,2
C _n H _{2n-8}		1	17,9	21,3
C _n H _{2n-10}		2	18,2	5,7
C _n H _{2n-12}	2	0	8,7	7,2
		1	8,5	2,7
		2	4,5	3,7
C _n H _{2n-18}	3	0	6,4	4,1
C _n H _{2n-20}		1	7,6	6,0
C _n H _{2n-22}	4	0	4,4	6,5
C _n H _{2n-24}	-	0	2,3	1,3
		1	-	-

* Benzolla kondensləşmiş, heksametilen və pentametilen həlqələri



Parafin-naften hissədən (39,9%) karbamid üsulu ilə n-parafinlər ayrılır. Lakin n-parafinlərin tərkibinə başqa karbohidrogenlər də daxil olur. Ona görə də həmin hissədən n-parafinləri ayırmaq üçün kalsium ilə modifikasiya olunmuş giriş pəncərələrinin ölçüsü 0,5 nm olan seolitdən istifadə olunur. Bu zaman 63% n-parafinlər (350-540°C fraksiyasına görə 4,3%) və 37% i-quruluşlu parafinlərlə yanaşı, uzun

normal alkil radikalı saxlayan naftenlər qarışığı ayrılır. u-Quruluşlu parafinlər QMX vasitəsilə analiz edilir.

Altıüzvlü naftenlərin aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi məqsədilə naften konsentrasiyası (33%) dehidrogenləşmə prosesinə uğradılır. Alınan aromatik karbohidrogenlərin quruluşuna görə tədqiq olunan fraksiyanın tərkibindəki naftenlərin quruluşu müəyyən edilir.

Dehidrogenləşmə 330°C-də platinləşdirilmiş kömür (Pt/C) üzərində aparılır. Proses üç mərhələdə gedir və hər mərhələdən sonra aromatik hissə xromatoqrafik üsulla (ACK üzərində) dehidrogenləşməyən hissədən ayrılır. Üçmərhələli dehidrogenləşmə və xromatoqrafik ayırma nəticəsində 53,7% aromatik karbohidrogenlər, 46,3% isə i-parafin və dehidrogenləşməyən naftenlər alınır. Alınan aromatik karbohidrogenlərin analizi yuxarıda göstərilən qayda ilə aparılır və nəticələr cədvəl 8.10-da verilir. Cədvəldən görüldüyü kimi, 350-450°C fraksiyasının tərkibində olan naftenlərin dehidrogenləşməsindən alınan aromatik karbohidrogenlər həmin fraksiyada olan aromatik karbohidrogenlərə yaxındır. Yəni aromatik həlqələrin sayı eynidir. Hər iki halda birhəlqəli benzol sırası karbohidrogenləri miqdarca üstünlük təşkil edir. Eyni zamanda alkil radikalının quruluşu və miqdarlarında da çox yaxınlıq vardır.

8.4. Tsikloparafinlərin xassələri

Naften sırası karbohidrogenləri bəzi fiziki göstəricilərinə görə üç sinif karbohidrogenlər sırasında aralıq yer tutur. Məsələn, eyni sayda karbon atomu saxlayan karbohidrogenlərdə naftenlərin xüsusi kütləsi parafinlərdən çox, aromatiklərdən isə azdır. Bəzi hallarda bu xassədən neft fraksiyalarının qrup tərkibinin təyində istifadə olunur. Naften sırası karbohidrogenlərinin fiziki xassələri cədvəl 8.11-də verilmişdir.

Tsikloparafinləri fiziki və kimyəvi xassələrinə görə şərti olaraq 4 qrupa bölmək olar:

- 1) kiçik həlqəli (C_7-C_{11});
- 2) adi həlqəli (C_5, C_6, C_7);
- 3) orta həlqəli (C_8-C_{12});
- 4) böyük həlqəli ($> C_{12}$).

Cədvəl 8.11

Tsikloparafinlərin fiziki xassələri

Tsikloparafin	T _{erimə} , °C	T _{qaynamə} , °C	ρ_{20}^0 , kg/m ³	n_D^{20}
Tsiklopentan	-94,4	49,3	745,4	1,4064
Metiltsiklopentan	-142,7	71,9	747,8	1,4099
Etiltsiklopentan	-137,9	103,4	765,7	1,4197
1'1-Dimetiltsiklopentan	-76,4	87,5	752,3	1,4126
sis-1'2-Dimetiltsiklopentan	-52,5	99,2	772,3	1,4276
Trans-1'2-	-120,0	91,9	751,9	1,4120
Dimetiltsiklopentan				
1'3-Dimetiltsiklopentan	-136,7	90,7	715,6	1,4076
Propiltsiklopentan	-120,3	130,8	775,6	1,4265
İzopropiltsiklopentan	-112,7	126,8	776,6	1,4265
sis-1'2-Metiletiltsiklopentan	-	128,2	785,0	-
Trans-1'2-	-	121,4	769,1	-
Metiletiltsiklopentan				
1'3-Metiletiltsiklopentan	-	120,7	766,9	1,4210
Butiltsiklopentan	-108,2	156,8	781,3	1,4315
İzoamiltsiklopentan	-	169,0	784,0	1,4320
Tsikloheksan	-6,5	80,8	778,1	1,4264
Metiltsikloheksan	-126,3	100,8	769,2	1,4230
Etiltsikloheksan	-114,4	132,0	777,2	1,4324
1'1-Dimetiltsikloheksan	-34,1	120,5	784,0	1,4293
sis-2'2-Dimetiltsikloheksan	-50,1	128,0	796,5	1,4333
Trans-1'2-	-89,4	125,0	776,0	1,4303
Dimetiltsikloheksan				
sis-1'3-Dimetiltsikloheksan	-86,0	121,0	783,5	1,4260
Trans-1'3-	-79,4	119,0	762,0	1,4254
Dimetiltsikloheksan				
sis-1'4-Dimetiltsikloheksan	-85	121,7	767,1	1,4230
Trans-1'4-	-33,5	119,6	765,5	1,4205
Dimetiltsikloheksan				
Propiltsikloheksan	-94,5	154,7	793,2	1,4371
İzopropiltsikloheksan	-89,8	154,5	799,2	1,4410
1'2-Metiletiltsikloheksan	-	153,6	805,0	1,4400
1'3-Metiletiltsikloheksan	-	155,5	791,0	1,4344
1'4-Metiletiltsikloheksan	-78,6	151	789,0	1,4343
Butiltsikloheksan	-	179	799,7	1,4412
Amiltsikloheksan	-	204	804,0	1,4428
Tsikloheptan	-12	117	816,0	-
Tsiklooktan	14,2	146	839,0	-
Tsiklononan	-	170	-	-
Tsiklododekan	9,6	201	-	-
Tsiklododekan	61	-	-	-
Tsiklotetradekan	53	-	-	-
Tsiklopentadekan	37	-	-	-
Tsikloheksadekan	57	-	-	-
Tsikloheptadekan	63	-	-	-
Tsiklohektazakozan	43	-	847,0	-
Tsiklotriakontan	56	-	854,0	-
Tsiklotettriakontan	66	-	856,0	-

Məlum olduğu kimi, tsikloparafinlərdə başqa sinif karbohidrogenlərindən fərqli olaraq bucaq gərginliyi (Bayer) mövcuddur. Həmin gərginlik onların kimyəvi xassələrinə də təsir göstərir. Bu səbəbdən də (davamsız olmaları) neftin tərkibində üç- və dördüzlü (tsiklopropan və tsiklobutan) naftenlər olmur.

Beş və altıüzlü naftenlər isə davamlı birləşmələrdir. Lakin onlar alüminium-xlorid və bromidin iştirakı ilə həlqənin böyüməsi və kəçilməsi ilə izomerləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Bununla əlaqədar ətraflı məlumat sonra verilir. Buna görə də neftin tərkibində çoxlu sayda istər beş və istərsə də altıüzlü tsikloparafinlər olur. Bununla yanaşı, neftin tərkibində tsiklanların başqa nümayəndələrinə də (tsikloheptan, tsiklooktan və s.) təsadüf edilir.

Doymuş karbon atomlarında (SP³ hibridləşmə) iki valent əlaqəsi arasında normal bucağın 109° 28' olması məlumdur. 1885-ci ildə Bayer tsiklik parafinlərdə normal valent bucağından kənarə çıxmanı müəyyən etmişdir. Buna görə də həlqədə gərginlik yaranır və molekulda enerji artır. Üçüzlü tsiklopropanda normal vəziyyətdən kənarə çıxma - 24° 44', tsiklobutanda - 9° 44', tsiklopentanda - 0° 44', tsikloheksanda - mənfi 5° 16' olur. Sonuncu birləşmə bir müstəvi üzərində yerləşmir və onda gərginlik olmur.

Müxtəlif ölçülü tsiklik parafinlərin yanma istilikləri cədvəl 8.12-də verilmişdir.

Cədvəl 8.12

Tsikloparafinlərin yanma istilikləri

Tsikloparafin	Yanma istiliyi, kC/mol		Tsikloheksanla müqayisədə yanma istiliyi artığı	
	molekula görə	CH ₂ qrupuna görə	molekula görə	CH ₂ qrupuna görə
Tsiklopentan	3322,80	664,48	27,25	5,15
Tsikloheksan	3954,62	659,03	0	0
Tsikloheptan	4639,20	662,80	26,39	3,77
Tsiklooktan	5312,47	664,06	40,24	5,03
Tsiklononan	5980,29	664,17	49,05	5,15
Tsiklododekan	6636,40	663,64	46,10	1,61
Tsiklopentadekan	9866,55	657,77	-18,90	-1,26
Tsikloheptadekan	11175,12	657,36	-28,39	-1,67

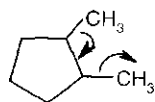
Tsikloheksanın CH₂ qrupuna görə hesablanmış yanma istiliyi (659,03 kC/mol), parafin karbohidrogenlərinin

CH₃ qrupunun yanma istiliyi ilə üst-üstə düşür. Cədvəldən görüldüyü kimi, tsiklopentan tsikloheksandan az davamlıdır (664,48 kC/mol).

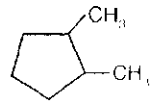
Bəzi hallarda Bayer gərginliyindən başqa, molekulda pərdələnmiş (torsion və ya pitser) gərginlik də yaranır. Bu gərginlik molekulun daha əlverişli vəziyyətdən başqa konformasiyaya keçməsinə səbəb olur.

Pitser gərginliyi və ya torsion gərginlik müstəvi üzərində yerləşməyən tsiklopentan molekulunda azalır. Tsiklopentan, iki «konvert» və «yarım kreslo» konformasiyalarında olur. Tsiklopentan molekulunda karbon atomları bir-birilə bağlanmış olmur, yəni onlardan hər biri növbə ilə müstəvidən kənara çıxır, bu isə sanki dalğavari hərəkətə bənzəyir.

İkiəvəzli tsiklanlarda əvəzedicilərin fəzada yerləşməsinə görə sis- və trans- izomerlərinin olması mümkündür. Məsələn, dimetiltsiklopentan:



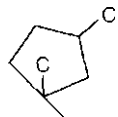
sis- izomer



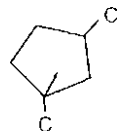
trans- izomer

1`2-Dimetiltsiklopentan molekulunun sis-izomeri termodinamik cəhətdən trans-izomerdən az davamlıdır. Çünki sis-izomerdə alkilqruplarının vandervals radiusları bir-birini örtür, trans izomerdə isə bu hal olmur.

1`3-Dimetiltsiklopentanın da iki fəza izomeri olur: sis- və trans-. Hər iki izomerdə əlaqəsi olmayan atomlar arasında qarşılıqlı təsir olmadığından, onların termodinamik davamlılığı praktiki olaraq eyni olur:



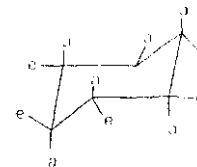
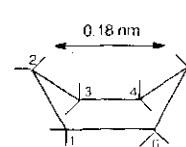
sis- izomer



trans- izomer

Əvəzedicilərin sayından asılı olaraq fəza izomerlərinin sayı da artır. Tsikloheksan molekulunu iki - yanma və kreslo formalarında olur. Bunlardan otaq temperaturunda

praktiki olaraq kreslo forma mövəddur. Müxtəlif tədqiqat üsulları ilə birəvəzli tsikloheksanın ekvatorial konformasiyasının davamlı olması (C-H əlaqəsinin həlqə müstəvisinə yaxın istiqaməti) aşkar edilmişdir:



trans-1`2-Dimetiltsikloheksanda e,e konformasiyası daha davamlıdır; sis-1`2-Dimetiltsikloheksanda yeganə mümkün olan konformasiya a,e-dir; trans-1`2-Dimetiltsikloheksan sis-izomerdən davamlıdır. Eyni vəziyyət 1`4-dimetiltsikloheksanın sis-, trans-izomerlərində də müşahidə olunur. Tsikloheksanın 1`3-diəvəzli törəməsində sis-izomer (e,e konformasiya) trans-izomerdən (a, e) davamlıdır.

Tsikloheksanın çoxəvəzli törəmələrində konformasiya izomerləri daha mürəkkəbdir.

Tsikloheksan sırası karbohidrogenlərində fəza izomerlərinin davamlılığı, həlqədə aksial istiqamətli əvəzedicilərin sayı ilə təyin olunur. Aksial əvəzedicilərin sayı artıqca, fəza izomerinin davamlılığı azalır.

Tsikloparafin sırası birləşmələrinin orta həlqələrində (C₈-C₁₂) nə bucaq, nə də pitser (torsion) gərginliyi olmur. Orta həlqələrdə karbon atomları arasındakı əlaqələrin bir hissəsinin həlqənin içərisinə istiqamətlənməsi vacib fərqləndirici əlamətlərdən biri hesab olunur. Belə əlaqələr intranulyar, həlqədən xaricə istiqamətlənən isə ekstranulyar adlanır.

Böyük həlqəli (> C₁₂) tsikloparafinlərdə yüksək konformasiya müstəhərrikiyi vardır. Burada C-C əlaqəsi ətrafında sərbəst fırlanma var və buna görə də bu birləşmələrdə sis-, trans- izomerlər olmur.

8.5. Naften sırası karbohidrogenlərinin əsas reaksiyaları

Naftenlərin bir çox kimyəvi xassələri parafinlərin xassələrini xatırladır. Onlar da parafinlər kimi halogenlərlə əvəz olunma və nitrat turşusu ilə nitrolaşma reaksi-

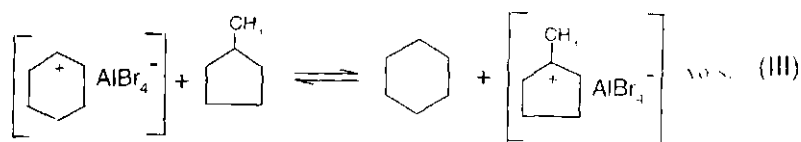
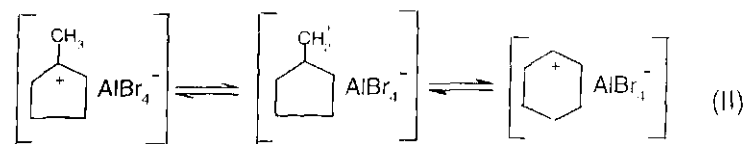
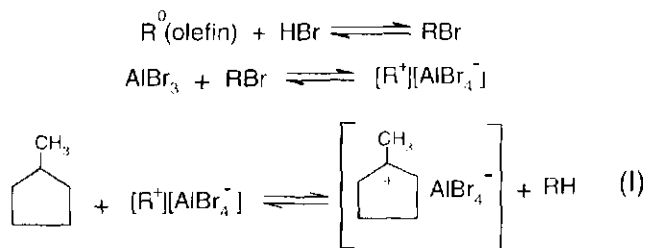
yalarına daxil olurlar. Tsikloheksan qatı sulfat turşusu ilə praktiki olaraq qarşılıqlı təsirdə olmur. Lakin tsikloheksan oleum və xlorosulfon turşusu ilə reaksiyaya daxil olur.

8.5.1. İzomerləşmə reaksiyası. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, C₅ və C₆ tsikloparafinləri davamlı birləşmələrdir. Lakin bununla belə onlar alüminium-xloridin (bromidin) təsiri ilə həlqənin kiçilməsi və böyüməsi ilə izomerləşmə reaksiyasına məruz qalırlar.

Tsikloparafinlərin izomerləşmə reaksiyaları dedikdə, alkil qrupunun həlqədə yerdəyişməsi və yenidən paylanması, həlqənin böyüməsi və kiçilməsi, fəza həndəsi çevrilmələri (sis-trans) nəzərdə tutulur. Beş- və altıüzvlü həlqələrin bir-birinə çevrilməsi artıq ümumi reaksiyalar hesab olunur. Bu reaksiyada beş və altıüzvlü naftenlərdən başqa nəzərə çarpacaq miqdar birləşmə alınmur. Alkil qrupunun ümumi miqrasiyası dedikdə, həlqədə metil radikalının yerdəyişməsi və alkiltsikloparafinlərdən polimetiltsikloparafinlərin əmələ gəlməsi nəzərdə tutulur. Polimeətilleşmiş izomerlərin sis- və trans- formaları da alınır və bunlar bir-birinə asanlıqla çevrilə bilər.

Reaksiyanın ümumi mexanizmi nöqteyi-nəzərindən bu növ izomerləşmə yalnız zahirən bir-birindən fərqlənir. Reaksiya parafinlərin izomerləşməsi üçün verilmiş zəncirvari karbokation mexanizmi üzrə gedir.

Alüminium-xlorid (bromid), sulfat turşusu və bifunksional katalizatorların iştirakı ilə tsikloparafinlər izomerləşmə reaksiyasına məruz qalırlar. Tsiklopentan alüminium-xlorid (bromid) iştirakı ilə izomerləşmə qabiliyyətinə malik olmadığı halda, metiltsiklopentan tsikloheksana izomerləşir. İzomerləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



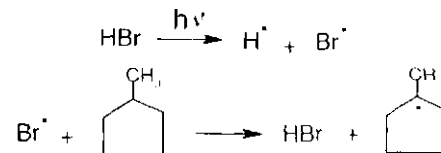
Alüminium-bromid iştirakı ilə zəncirin başlanmasında lazım olan karbokation almaq üçün olefin və hidrogen-bromiddən istifadə olunur. Şübhəsiz ki, bu məqsədlə başqa reagentlərdən də istifadə etmək olar.

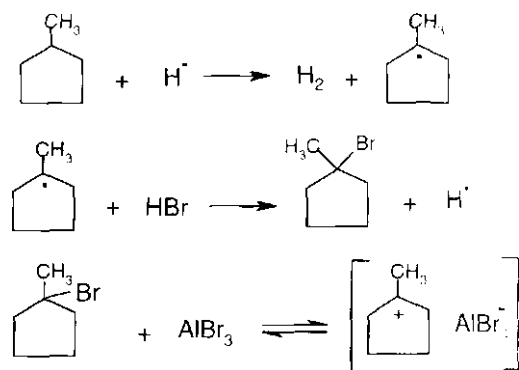
Metiltsiklopentanda üçlü karbondada olan hidrogen, karbokationun həmləsinə qarşı çox həssasdır və buna görə də (I) reaksiya tənliyi üzrə metiltsiklopentan ionu əmələ gəlir. Sonuncu ilə tsikloheksil ionu (II) arasında tarazlıq mövcuddur ki, burada tsikloheksanın əmələ gəlməsi prosesi (III) ilə reaksiya zəncirvari olaraq davam edir.

Sistemdə olefin olmadıqda təmiz metiltsiklopentan, alüminium-bromid və hidrogen-bromid qarışığı (25°C-də) ilə təcrübə heç bir nəticə vermir.

Metiltsiklopentanın izomerləşməsində olefin kimi bəzi alkilhalogenidlərin izi də promotor rolunu oynayır. Məsələn, n- və i-propilbromidlər, ikili- və üçlübutilbromidlər səmərəli promotorlar sayılır (25°C-də). Lakin metil- və etilbromidlərdən istifadə etdikdə izomerləşmə reaksiyası getmir.

Əlavə maddədən istifadə etmədən katalizator kimi yalnız alüminium-bromid və hidrogen-bromid götürməklə metiltsikloheksanı UB-şüaların təsiri ilə izomerləşdirmək olar. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

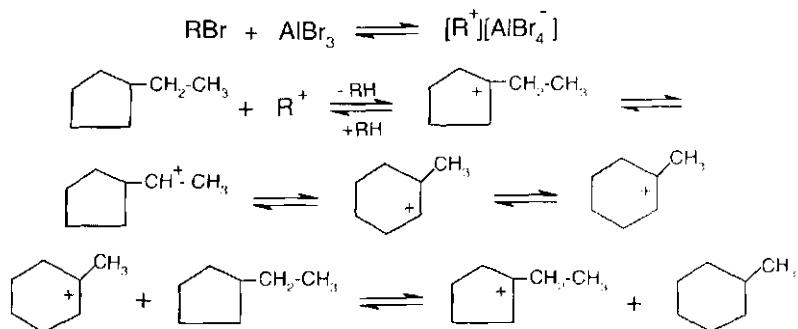




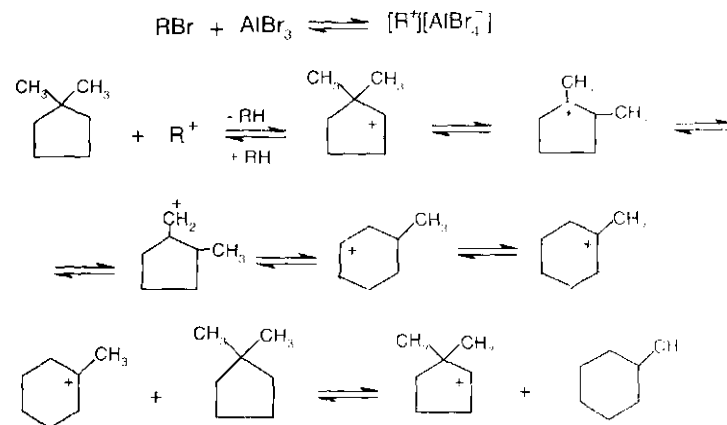
UB-şüaların təsiri ilə hidrogen-bromid hidrogen və brom atomlarına dissosiasiya edir. Sonuncu metiltsiklopentanla qarşılıqlı təsirdə olur və prosesin davamı (I-III) reaksiya sxemi üzrə gedir. İzomerləşmə reaksiyası göstərilən katalizator və oksigen (və ya su) iştirakı ilə də gedə bilər.

İzomerləşmə reaksiyasının kinetikasını öyrənmək üçün 0-50°C temperatur intervalında təcrübələr aparılmış, reaksiya məhsulu 2 və 18 saatdan bir analiz edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 18 saat müddətində izomerləşmə dərəcəsi 70%-dən (0°C-də) 17%-ədək (50°C-də) azalır.

Alüminium-bromid (xlorid) iştirakı ilə C₇- tsiklopentan və tsikloheksanlardan (1`1-, 1`2-, 1`3-dimetil-, etiltsiklopentan, metiltsikloheksan) etiltsiklopentan daha asan izomerləşir. Bu, reaksiya zamanı daha davamlı ikili və ya üçlü karbokationun alınması ilə izah olunur. Reaksiyanın sxemi:



1`1-Dimetiltsiklopentan çətin izomerləşir və onun metiltsikloheksana izomerləşmə sxemi aşağıdakı kimidir:



Metiltsikloheksan yuxarıda göstərilən sistemdə heç bir dəyişikliyə uğramır. Nişanlanmış atomdan istifadə etməklə (25°C-də katalizator kimi, alüminium-bromid və hidrogen-bromiddən, fəallaşdırıcı kimi isə ikilibutilbromiddən istifadə etməklə, 21 saat müddətində) izomerləşmənin getməsi müşahidə olunur. Lakin fəallaşdırıcıdan istifadə etmədikdə izomerləşmə praktiki olaraq getmir.

Metiltsikloheksan dimetiltsiklopentanın alınması istiqamətində izomerləşir. Bu nəticəni əks soyuduculu kolbada alüminium-xlorid iştirakı ilə metiltsikloheksanı qaynatmaqla (qarışığın üzərinə 5% su əlavə etməklə) almaq olur. Daim reaksiya mühitindən çıxarılan daha aşağı temperaturda qaynayan karbohidrogenlərin 78%-ni dimetiltsiklopentanlar, 22%-ni isə yüngül karbohidrogenlər təşkil edir. Dimetiltsiklopentanın izomer tərkibi aşağıdakı kimidir:

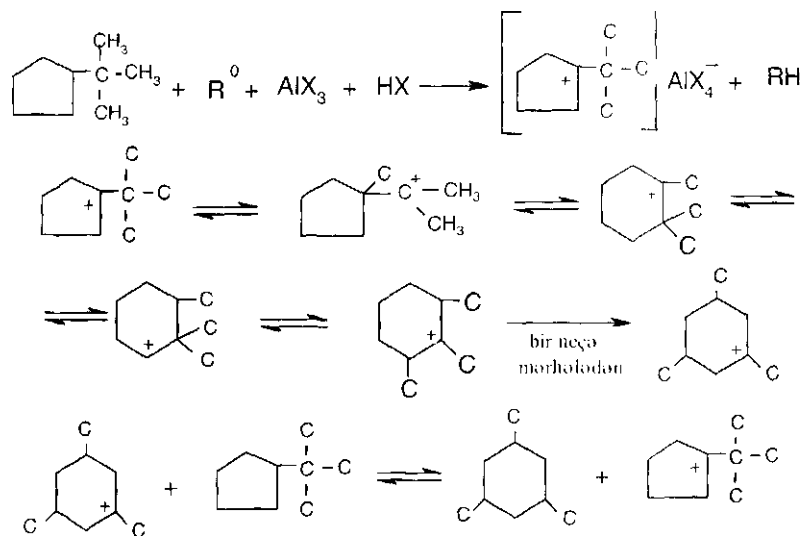
1`1-dimetiltsiklopentan	13%
trans-1`3-dimetiltsiklopentan	40%
sis-1`3-dimetiltsiklopentan	16%
trans-1`2-dimetiltsiklopentan	31%

Proses zamanı miqdar əlavə məhsulların alınması da istisna edilmir. C₈-tsiklopentan, tsikloheksan sırası karbohidrogenləri də həlqənin böyüməsi və kiçilməsi, metil, alkil qruplarının miqrasiyası və yenidən paylanması kimi

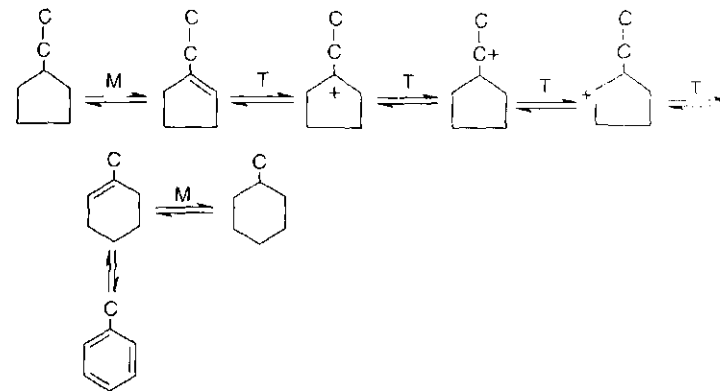
izomerləşmə proseslərinə məruz qalırlar.

C₈-dən çox karbon atomu saxlayan tsiklopentan və tsikloheksan sırası karbohidrogenləri alüminium-xlorid iştirakı ilə əsasən polimetiltsikloheksanların alınması istiqamətində izomerləşirlər.

Üçlübutiltsiklopentan aşağıdakı sxem üzrə 1`3`5-trimetiltsikloheksana izomerləşir:

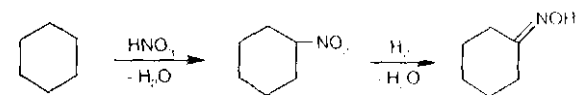


Bifunksional katalizatorlar üzərində (240-420°C-də) tsikloparafinlərin izomerləşməsi gedir. Şəraitdən asılı olaraq, izomerləşmə tsiklin böyüməsi və kiçilməsi, alkil qrupunun yerdəyişməsi və həlqədə yenidən paylanması istiqamətlərində gedə bilər. Burada katalizator kimi hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici metallardan (platin, nikel, palladium və s.) və turşu mərkəzlərə malik daşıyıcılardan (Al₂O₃, alümosilikatlar, seolit) istifadə olunur. Metallar həlqəni dehidrogenləşmə və hidrogenləşdirmə, turşu mərkəzləri isə karbokation yaratma funksiyasını yerinə yetirir:



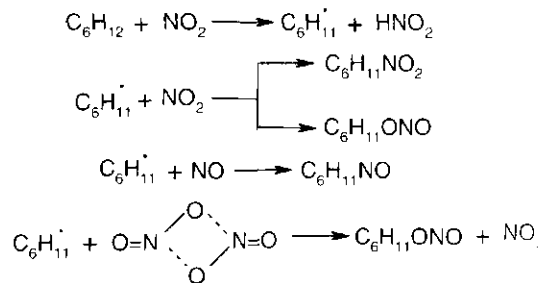
burada, M-metallik mərkəzləri, T- turşu mərkəzləri göstərir.

8.5.2.Nitrolaşma reaksiyası. Parafin sırası karbohidrogenlərində olduğu kimi naftenlərdə də üçlü karbon atomu ikili karbon atomundan sürətlə nitrolaşır. Birli nitrobirləşmə yalnız yan zəncirdə nitrolaşma nəticəsində alınabilir. Naftenlərin nitrolaşması zamanı müəyyən qədər oksidləşmə prosesi də gedir və nəticədə nitronaftenlərlə yanaşı, ikiasanlı turşular da alınır. Əvəz olunmuş monotsiklik naftenlərin oksidləşməsi zamanı yan zəncir parçalanır. Nitrotsikloheksandan kaprolaktamın alınma üsulunun işlənməsi ilə əlaqədar olaraq, tsikloheksanın nitrolaşması sənaye miqyasında özünə yer tapdı. Nitrolaşma 35%-li nitrat turşusu ilə (120-125°C-də, 0`4-0`5MPa təzyiqdə) turşunun tsikloheksana olan nisbəti 1`33:1 götürülməklə aparılır. Bu zaman 60% çıxımla mononitrotsikloheksan, əlavə reaksiya məhsulu kimi isə adipin turşusu (20%) alınır. Nitrotsikloheksan maye ammoniyak mühitində mis katalizatoru iştirakı ilə (80-130°C-də, 17-20 MPa təzyiqdə) tsikloheksanoksimə (85-90% çıxımla) reduksiya olunur:

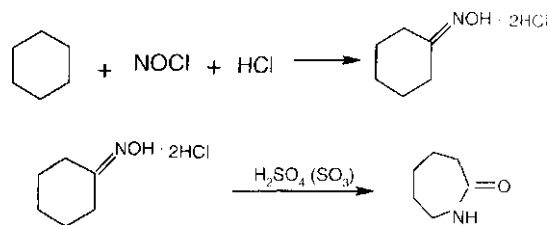


Tsikloheksanın ən perspektiv oksidləşmə üsullarından biri də onun azot-oksidlə oksidləşməsidir. Reaksiya nisbətən aşağı temperaturda (70°C) 6 saat müddətində gedir. Bu zaman 80%-ə qədər adipin turşusu, 10% nitrot-

sikloheksan və əlavə məhsullar alınır:

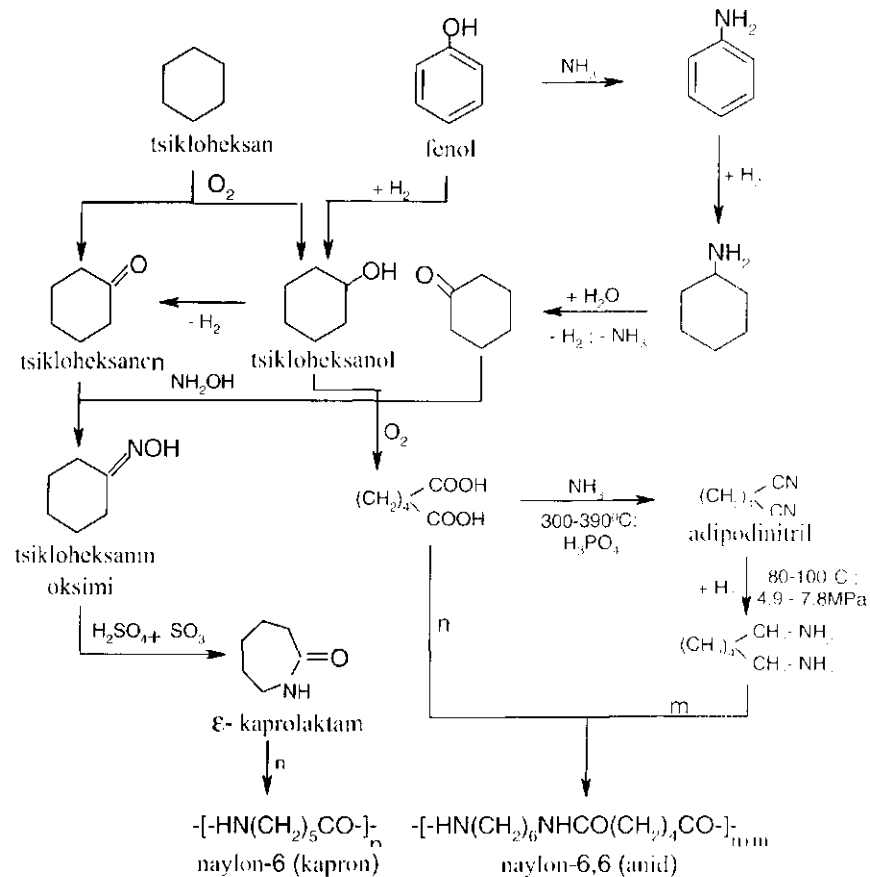


Tsikloheksanın nitrazil-xloridin köməyiylə fotonitrozilləşməsindən kaprolaktamın alınması da işlənib hazırlanmışdır:



8.5.3. Naftenlərin oksidləşməsi. Naften sırası karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin aparılmasında başlıca məqsəd tsiklin ölçüsü C_5 - C_{12} olan uyğun tsikloketonlar və 5-12 karbon atomu saxlayan α , ω -dikarbon turşuları almaqdır. Tsiklik parafinlərin oksidləşməsindən alınan uyğun laktamlar və dikarbon turşuları çox vacib poliamidlərin və poliamid liflərinin alınması üçün ilkin monomerlərdir. Dikarbon turşuları plastifikatorların alınmasında da istifadə olunur. Məs., onların C_7 - C_9 alifatik spirtlərlə efrirləşmə məhsulları.

Poliamidlər içərisində kapron və naylon-6,6 daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Onların alınmasında əsas yarım məhsul kimi istifadə olunan ε-kaprolaktam, adipin turşusu və heksametilendiaminin alınma sxemi aşağıda verilmişdir:



Əvvəllər kaprolaktam istehsalında ilkin məhsul kimi fenoldan istifadə edilirdi. İndi isə tsikloheksandan istifadə olunur. Hazırda kaprolaktamın alınması üçün 7 sənaye üsulu mövcuddur.

Fenoldan tsikloheksanon almaq üçün əvvəlcə o (130-150°C-də 1.5-2MPa təzyiqdə) Ni/Al₂O₃ katalizatoru üzərində tsikloheksanla hidrogenləşdirilir, sonuncu isə sənaye miqyasında Zn, Fe katalizatoru iştirakı ilə 410-420°C-də (0.5s⁻¹ həcmi sürətlə) tsikloheksanona çevrilir.

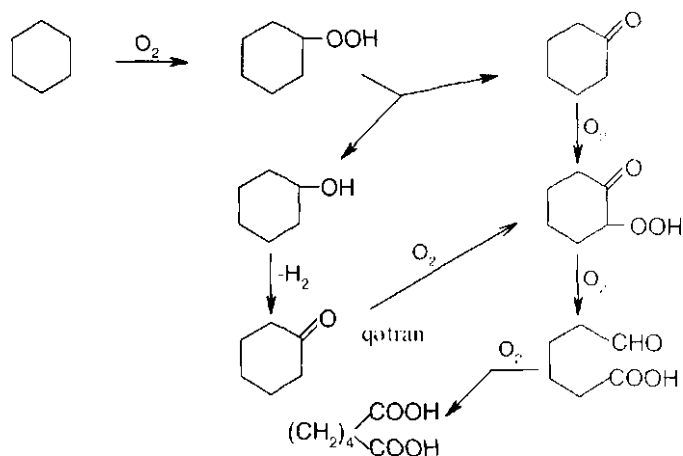
Bəzi neftlərin benzin fraksiyasından ayrılan və ya benzolun katalitik hidrogenləşməsindən alınan tsikloheksan tsikloheksanol, tsikloheksanon və adipin turşusunun

alınması üçün ən perspektiv ilkin maddədir.

Hazırda naftenlərin maye fazada oksidləşməsinin əsas sənaye prosesi tsikloheksanın tsikloheksanon və adipin turşusuna oksidləşdirilməsidir. Bu prosesin tədqiqinə 1940-cı ildən sintetik liflər sənayesinin inkişafı ilə əlaqədar başlanılmışdır. Keçmiş Sovetlər birliyində K.İ.İvanov və onun əməkdaşları, həmçinin, N.İ.Çernojukov və S.E.Kreyın ilk dəfə olaraq maye fazada havanın oksigeni ilə tsikloheksanın oksidləşməsinə aparmışlar. Bu sahədə çoxlu sayda başqa tədqiqatçılar da səylər göstərmişlər.

1956-cı ildə A.İ. Başkirovun bor turşusu iştirakı ilə sənayedə maye və bərk parafinlərin spirlərə oksidləşməsi prosesi ilə əlaqədar təklifi («parafinlər» bəhsinə bax) tsikloheksanın oksidləşməsində də öz tətbiqini tapdı.

Tsikloheksanın oksidləşməsi də parafinlərdə olduğu kimi, zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir. Ona görə də oksidləşmə prosesinin mərhələlərlə gedişi barədə ətraflı məlumat verilmir. Burada yalnız əsas reaksiya məhsullarının ardıcıl alınması sxemi verilir:

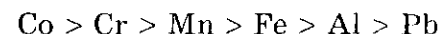


Tsikloheksanın oksidləşməsi zamanı tsikloheksanon, tsikloheksanoldan başqa, az sayda karbon atomu saxlayan spirt, aldehid, keton və turşular, həmçinin sadə efirlər və karbonilli törəmələrin polikondensləşmə məhsulları da (qatranlar) alınır. Prosesin aparılma şəraitindən, kataliza-

torun növü və qatılığından, ilkin məhsulun tərkibində olan qarışıqdan və başqa amillərdən asılı olaraq oksidləşmə məhsullarının nisbəti dəyişə bilər.

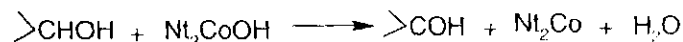
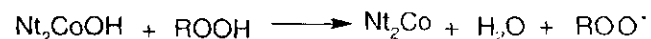
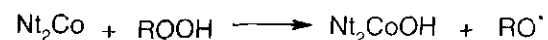
Tsikloheksanın oksidləşmə reaksiyasının sürətini müxtəlif vasitələrdən, o cümlədən katalizatorlardan və fəallaşdırıcı əlavələrdən, həmçinin istilikdən və işıq şüalarından istifadə etməklə artırmaq olar.

Katalizator kimi, dəyişkən valentli metalların duzlarından istifadə olunur. Həmin metalların aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

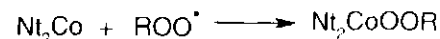


Sənaye miqyasında əsasən kobalt-, manqannaftenatlardan (laurinat və stearatlardan) istifadə olunur.

Tsikloheksanın oksidləşmə reaksiyasında göstərilən katalizatorlar zəncirin fəallaşması, zəncirin qırılması və məhsulun tərkibinin tənzimlənməsi kimi üç funksiyaya yerinə yetirir. Katalizatorun fəallaşdırıcı funksiyası onun hidroperoksid, spirt və ketonlarla qarşılıqlı təsirdə olaraq sərbəst radikallar əmələ gətirməsidir:



Prosesdə Co^{2+} ionu, hidroperoksidlə Co^{3+} ionuna oksidləşir, Co^{3+} ionu isə spirt, keton və aldehidlərlə Co^{2+} ionuna reduksiya olunur. Bərpa olunmuş katalizator sərbəst radikallarla da reaksiyaya girə bilər və belə halda zəncirin qırılması baş verir:

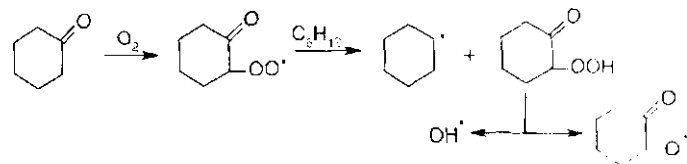


Reaksiya nəticəsində əmələ gələn tsikloheksanol, tsikloheksanon və adipin turşusu nisbətində katalizatorun nəzərə çarpacaq dərəcədə təsiri vardır.

Reaksiya sxemlərindən görüldüyü kimi, katalizator

həqiqətən də fəallaşdırıcı, inhibitor, reaksiya məhsullarının tərkibinin tənzimləyicisi kimi üç funksiyanı yerinə yetirir. Ona görə də katalizatorun optimal qatılığı seçilir. Katalizatorun cüzi miqdarı oksidləşməni az fəallaşdırır, çox miqdarı isə proses üçün inhibitor rolunu oynayır.

Oksidləşmənin sürətini artırmaq üçün müxtəlif inisiyatorlardan istifadə edilə bilər: məsələn, hidrogen-bromid, azot-2-oksidi, karbonilli birləşmələr. Katalizatorla inisiyatorun təsirindən oksidləşmə prosesinin (xüsusilə başlanğıc) sürəti kəskin artır. Çox hallarda inisiyator kimi tsikloheksanon götürülür. Onun fəallaşdırıcı təsiri, tsikloheksanonun peroksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun hidroperoksid əmələ gətirməsi və sonuncunun tsikloheksilperoksiddən aktiv olması ilə izah olunur:



Göründüyü kimi, nəticədə üç yeni radikal alınır ki, bunlar da zəncirin böyümə sürətini artırır.

Hazırda sənaye miqyasında tsikloheksanın tsikloheksanol və tsikloheksanona oksidləşməsi, sistemi maye faza halında saxlayan təzyiqlə (120-200°C-də) kobalt duzları və ya bor turşusu iştirakı ilə aparılır.

Tsiklik spirt və ketonun çıxımının 80%-dən az olması üçün tsikloheksanın oksidləşməsi (120-160°C-də 1-2MPa təzyiqdə) kobaltın həll olan duzlarının iştirakı ilə aparılır.

Scientific Design firması tsikloheksanın sənaye miqyasında oksidləşməsini bor turşusu iştirakı ilə (150-200°C-də) həyata keçirmişdir.

Tsikloheksanın adipin turşusuna oksidləşməsi prosesini bir və eləcə də iki mərhələdə aparmaq olar.

Alınan adipin turşusunun çıxımı aşağı olduğundan (50%) tsikloheksanın bir mərhələli oksidləşmə prosesi sənayedə öz tətbiqini tapmamışdır.

Sənaye miqyasında ikimərhələli proses daha geniş yayılmışdır: birinci mərhələdə tsikloheksan hava ilə tsiklo-

heksanola və tsikloheksanona qədər oksidləşdirilir. Proses kobalt-stearat və ya naftenat iştirakı ilə (1.8-2 MPa təzyiqdə) 135-140°C-də aparılır. İkinci mərhələdə sirkə turşusu mühitində adipin turşusuna qədər oksidləşmə havanın oksigeni ilə 80-85°C-də, mis və kobalt-asetat və ya azot turşusu iştirakı ilə aparılır. İkinci mərhələdə oksidləşmə çox hallarda tsikloheksanolun oksidləşməsi istiqamətində aparılır, alman tsikloheksanon isə ε-kaprolaktamın alınmasında istifadə olunur.

Tsiklopentanın oksidləşməsindən tsiklopentanon və qlütər turşusu $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}]$ alınır.

Tsikloheptan, tsiklooktan və tsiklododekanın oksidləşməsindən uyğun olaraq ikiasanlı turşular və ketonlar, sonuncular əsasında isə laktamlar və onlara uyğun amin-turşular alınır. Alınmış laktamların və aminturşuların polimerləşməsindən uyğun amid lifləri alınır.

Balaxanı neftlərinin orta fraksiyasındakı tsikloparfinlərin oksidləşməsindən yağ turşuları alınır. Alman turşular keyfiyyətə neft və neft məhsullarının qələviləşdirilməsi ilə ayrılan satış üçün «milonaft»dan, asidoldan, asidol-milonaftdan geri qalmır. İkinci xammal kimi 23% tsikloheksanlar və 77% tsiklopentanlar saxlayan 250-350°C fraksiya konsentratından istifadə olunur. Oksidləşmə 140°C-də 2% manqan-naftenat iştirakı ilə saatda 5°C soyutmaqla (110°C-ə qədər) aparılır.

8.5.4. Katalitik dehidrogenləşmə. Neftin müxtəlif fraksiyalarının tərkibində olan naftenlərin fərdi qrup tərkibini müəyyən etmək üçün onların dehidrogenləşməsi reaksiyasından istifadə olunur. Naftenlərin dehidrogenləşmə reaksiyası, katalitik riforminq kimi sənaye əhəmiyyətli bir prosesin əsasını təşkil edir. Riforminq prosesində parafin və altıüzvlü naften sırası karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsindən aromatik birləşmələr alınır. Əmələ gələn altıüzvlü naftenlərin dehidrogenləşməsi mexanizmi ilə əlaqədar parafin sırası karbohidrogenlərinin aromatikləşməsi bəhsində ətraflı məlumat verilmişdir. Ona görə də burada bu barədə qısa məlumat verilir.

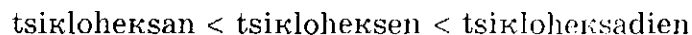
Naftenlərin dehidrogenləşmə reaksiyaları da heterogen-katalitik reaksiyalar sinfinə aiddir. Dehidrogenləşdirici ka-

talizatorları üç əsas qrupa bölünür (səh. 186-ya bax).

Tsikloheksanın əvvəl aralıq tsiklik olefinə, sonra isə benzola və yaxud birbaşa benzola dehidrogenləşməsi ilə əlaqədar çox saylı tədqiqat işləri aparılmışdır. Belə nəticəyə gəlinmişdir ki, aromatik karbohidrogenlər, aralıq birləşmə – tsikloheksenin alınması ilə və eləcə də birbaşa da alınabilir. Göstərilən iki istiqamətdə çevrilmənin nisbəti katalizatorun təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Tsikloheksanın aralıq birləşmə alınmadan birbaşa benzola dehidrogenləşməsini bütün hidrogen atomlarının eyni vaxtda qopması, yaxud da katalizatorun səthində əmələ gələn tsikloheksenin çevrilmə sürətinin, onun desorbsiya sürətindən yüksək olması ilə əlaqələndirmək olar.

A.A.Balandin və onun əməkdaşları, tsikloheksanın platin və nikel katalizatorları üzərində dehidrogenləşmə məhsulunda tsiklohekseni müşahidə etməmişlər. Həmçinin tsikloheksan-tsikloheksen qarışığının renium və palladium üzərində çevrilməsindən alınan nəticələrə əsasən onlar belə bir fərziyyə irəli sürmüşlər ki, tsikloheksan metal üzərində tsikloheksenə çevrilmədən sekstet mexanizmi üzrə birbaşa benzola dehidrogenləşir. Altı hidrogenin eyni vaxtda qopması, həcmə heç bir aralıq birləşmə keçmədən, yalnız benzolun desorbsiya etməsi deməkdir.

Lakin əldə edilən bəzi nəticələr proses zamanı müəyyən dərəcədə aralıq birləşmə – tsikloolefinin alınması fikrini söyləməyə əsas verir. Aralıq tsikloolefinlərin çətin müşahidə olunması ola bilsin ki, onların həmin sistemdə reaksiya qabiliyyətlərinin aşağıdakı sıra üzrə artması ilə əlaqədardır:



Ona görə də yalnız çevrilmə dərəcəsi çox aşağı olan reaksiya məhsullarında tsikloolefinlər hiss olunan miqdarda olur.

Kütlə spektroskopiyası üsulundan və impuls texnikasından istifadə etməklə platin katalizatoru üzərində tsikloheksanın çevrilməsi zamanı qaz fazasında (həcmədə) nəinki tsikloheksenin, hətta tsikloheksadienin də alınması müşahidə edilmişdir.

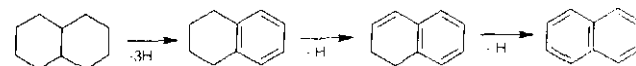
Beləliklə, tsikloheksan və onun törəmələrinin əsas hissəsi metallar üzərində birbaşa, az bir hissəsi isə aralıq

tsikloolefinin alınması ilə aromatik birləşmələrə çevrilir. Metal-oksidləri üzərində isə əksinə, tsikloheksanın əsas hissəsinin tsiklik olefinlərə, az bir hissəsinin isə aromatik birləşmələrə birbaşa çevrilməsi ilə gedir.

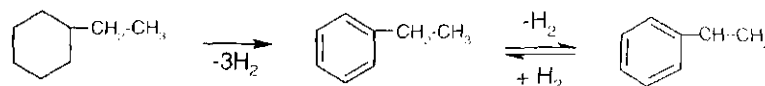
İkinci tsikloparafinin quruluşundan asılı olaraq onların dehidrogenləşməsindən mono-, bi- və politsiklik aromatik birləşmələr alınır. Eyni qayda ilə metiltsikloheksandan – toluol, etiltsikloheksandan – etilbenzol, dimetiltsikloheksandan – ksilollar əmələ gəlir.

N.D.Zelinski 1911-ci ildə tsikloheksanın katalitik dehidrogenləşməsini aşkar etmişdir.

N.İ.Şuykin və onun əməkdaşları dekalinin aşağıdakı sxem üzrə dehidrogenləşməsini göstərmişlər:



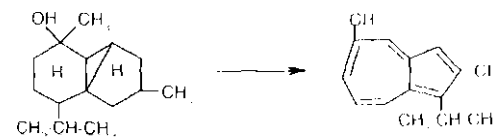
Etiltsikloheksanın stirola dehidrogenləşməsi isə aşağıdakı sxem üzrə təsvir olunur:



Tsiklopentanın tsiklopentadienə dehidrogenləşməsi də aralıq birləşmənin alınması ilə gedir:



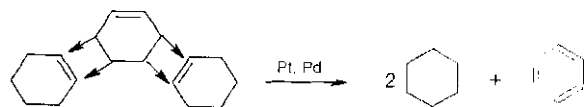
Ledol molekulu dehidrogenləşməsi isə çox qeyri-adi gedir və nəticədə azulenin törəməsi alınır:



N.D.Zelinski bu reaksiyanın tədqiqindən alınan nəticələri əsas tutaraq dehidrogenləşmə reaksiyasını müxtəlif neftlərin tərkibində olan tsiklik birləşmələrin tədqiqinə tətbiq etmişdir.

Katalizator və şəraitdən asılı olaraq dehidrogenləşmə reaksiyalarının üç növü məlumdur:

- 1) Eyni maddə molekulları arasında hidrogenin yenidən paylanması: məs., tsikloheksan molekulunda hidrogenin yenidən paylanması nəticəsində iki molekul tsikloheksan və bir molekul benzolun alınması. Burada həm dehidrogenləşmə, həm də hidrogenləşmə reaksiyalı gedir. Reaksiya dönər deyil və ona görə də bu reaksiyaya dönməyən kataliz də deyilir:



Bu reaksiya tsikloparafinlərin dehidrogenləşməsi və eləcə də aromatik sıra birləşmələrin hidrogenləşməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir;

- 2) Müxtəlif maddə molekulları arasında hidrogenin yenidən paylanması. Bu reaksiyalarda molekullardan biri hidrogen donoru, digəri isə hidrogenin akseptoru rolunu oynayır:



- 3) Molekul daxilində hidrogenin yenidən paylanması. Bu reaksiya dehidrogenləşdirici katalizatorların iştirakı ilə gedir:



Alkilləşmə. Tsikloheksan molekulı simmetrik olduğundan və üçlü karbon atomu saxlamadığından olefinlərlə qarşılıqlı təsirdə olmur.

Metiltsikloheksan dəmir (III) və alüminium-xlorid kompleksi iştirakı ilə olefinlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə uyğun ikiəvəzli tsikloheksan almır. Alkilləşmə 50°C-dən aşağı temperaturda getmir. Çünki aşağı tempe-

raturda (20°C) olefin yalnız polimerləşmə reaksiyasına məruz qalır. 50°C-də eyni vaxtda hər iki reaksiya (polimerləşmə və alkilləşmə) gedir. Lakin, 80-100°C-də əsasən metiltsikloheksanın alkilləşməsi gedir. Metiltsikloheksanın yüksək normal olefinlərlə (C₉H₁₈, C₁₂H₂₄) alkilləşməsindən metilnonil- və metildodesiləvəzli tsikloheksanlar alınır. 1'-3-Əvəzli tsikloheksanın miqdarı daha çox olur.

Adamantanın alkilləşmə reaksiyası ilə mono-, di-, polialkilnaftənlərin alınması prosesi daha maraqlıdır. Adamantan alüminium-halogenid iştirakı ilə 40-160°C-də normal və izoquruluşlu parafinlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə adamantan həlqəsində üçlü karbon atomunda əvəz olma gedir.

Göstərilən şəraitdə (adamantan : alüminium-halogenid : parafin – 1:1:2,5 kütlə nisbətlərində) alkilləşmə məhsulunun çıxımı 80-100%-dək artır. Nəticədə 1-butiladamantan və az miqdar dibutiladamantan əmələ gəlir. Alkilləşmə parafin molekulundan qopan qəlpələrlə (fragmentlərlə) gedir. Proses zamanı alkil qrupunun destruksiyası ilə izomerləşmə reaksiyasının getməsi də müşahidə olunur.

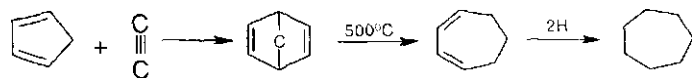
Adamantanın qaz fazada (γ -şüaların təsiri ilə 270-360°C-də) asetilenlə alkilləşməsindən viniladamantan almaq olur.

8.6. Tsikloparafinlərin alınması

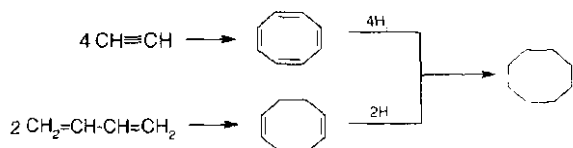
Tsikloparafinlərdən sənaye miqyasında müxtəlif məqsədlər üçün geniş istifadə olunur. Ona görə də onların fərdi nümayəndələrinin təmiz halda alınması çox vacibdir. Naftənlərin fərdi birləşmələrinin neftin tərkibindən ayrılması mürəkkəbdir və iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunmur. Ona görə də onlar sintetik üsullarla alınır.

Tsikloheksan əsas etibarilə benzolun 140-200°C-də nikel katalizatoru üzərində hidrogenləşməsindən alınır.

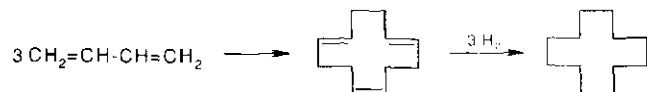
Tsikloheptan, tsiklooktan və tsiklododekan nisbətən asan sintez edilir. Tsikloheptanı tsiklopentadien və asetilen əsasında alınan tsikloheptadienin hidrogenləşməsindən almaq olar:



Tsiklooktanı asetilenin tsiklopolimerləşməsindən və ya daha səmərəli üsulla – butadienin dimerləşməsindən alınan tsiklik doymamış birləşmələrin hidrogenləşməsindən almaq olar:



Tsiklododekan isə butadienin trimerinin hidrogenləşməsindən alınır:



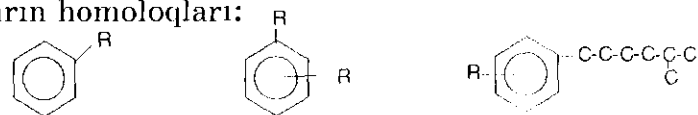
FƏSİL 9

NEFTİN AROMATİK VƏ HİBRİD SIRA BİRLƏŞMƏLƏRİ

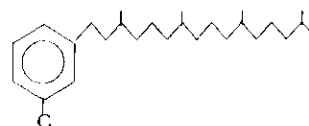
9.1. Neft və fraksiyalarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və növləri

Müxtəlif neftlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 15%-dən 50%-ə qədər dəyişir. Keçmiş SSRİ neftlərinin (400-ə qədər) tərkibində olan aromatik birləşmələrin miqdarı təyin edilmişdir. Onların orta miqdarı müxtəlif parafinli neftlərdə belədir: az parafinlilərdə – 37,4%; orta parafinlilərdə – 30,6%; yüksək parafinlilərdə isə – 20,8%. Tərkibində bərk karbohidrogenlərin miqdarı 1%-dən az olan neftlər – azparafinli, 1-7%-ə qədər olan neftlər – ortaparafinli, 7%-dən çox olan neftlər isə yüksəkparafinli neftlərə aiddir.

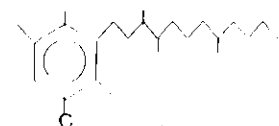
Neftin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlər və onların homoloqları:



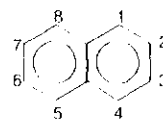
(I) benzol və onun törəmələri



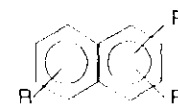
benzolun alkiləvəzli izoprenoid quruluşlu törəmələri



benzolun alkiləvəzli qeyri-müntəzəm izoprenoid quruluşlu törəmələri

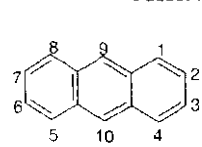


naftalin və onun törəmələri

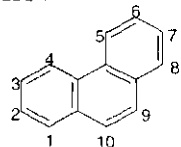


bifenil və onun törəmələri

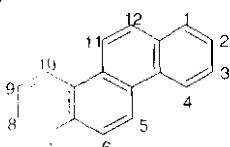
Üç-, dörd-, beş-, altı- və yeddihəlqəlik aromatik birləşmələr və onların metiləvəzli törəmələri;



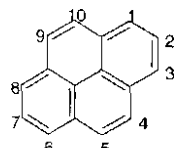
(V)
antrasen



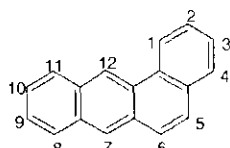
(VI)
fenantren



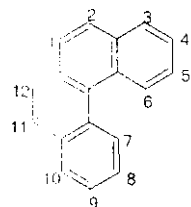
(VII)
piren



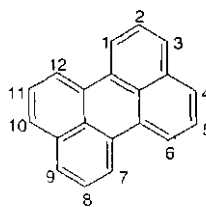
(VIII)
akriden



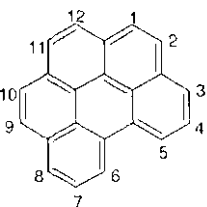
(IX)
1,2-benzantrasen



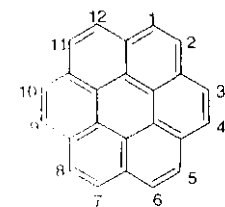
(X)
3,4-benzfenantren



(XI)
perilen

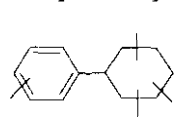


(XII)
1,12-benzperilen

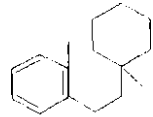


(XIII)
koronen

hibrid quruluşlu aromatik birləşmələr;



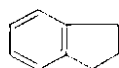
(XIV)
fenilsikloheksan quruluşlu
kondensləşməmiş



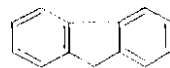
(XV)
fenilsikloheksan quruluşlu
izolo olunmuş



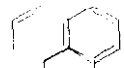
(XVI)
kondensləşmiş
tetrahidronaftalin
(tetalin)



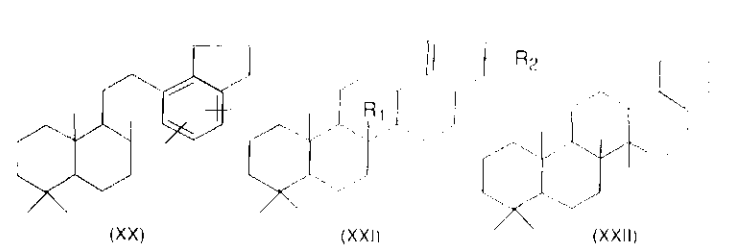
(XVII)
indan



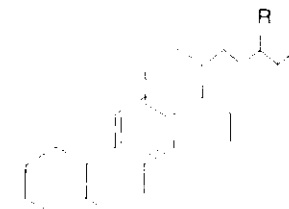
(XVIII)
fluoren



(XIX)
asenafthen



qəpən sıra karbohidrogenlərlə genetik əlaqəli
üç-, dörd- və beş doymuş həlqəli monoaromatik
karbohidrogenlər



(XXIII)
steroid quruluşlu C_{17} - C_{20}
monoaromatik birləşmələr

Uzun illər F.D.Rossin və onun əməkdaşlarının tədqiqatları nəticəsində Ponka-Siti mədəni neftlərindən 100-dən çox aromatik birləşmə ayrılmış və onların miqdarı təyin edilərək identifikasiya olunmuşdur. Bunların əsas hissəsi benzin fraksiyasının tərkibinə daxildir (benzol, toluol, C_8 və C_9 -un nəzəri mümkün olan bütün izomerləri). Ponka-Siti neftində C_6 - C_9 aromatik karbohidrogenlərin nisbəti $C_6:C_7:C_8:C_9=1:3:7:8$ kimidir.

Neftin başqa sinif karbohidrogenlərindən fərqli olaraq aromatiklər daha yaxşı öyrənilmişdir. Çünki onların reaksiyagirmə, polyar həlledicilərdə həllolma, selektiv adsorbsiya olunma qabiliyyətləri və ərimə temperaturları (parafin və naftenlərlə müqaisədə) daha yüksəkdir.

Bir qayda olaraq, bilavasitə benzol həlqəsi ilə əlaqəli əvəzedicilərin sayı artdıqca onların neftdə miqdarı artır, alkil qrupunun uzunluğu artdıqda isə əksinə, azalır. Buna Ponka-Siti neftlərində toluol, etilbenzol, propilbenzol və butilbenzolun uyğun olaraq həmi faizlə miqdarlarının

0`51:0`19:0`09:0`026 olmasını misal göstərmək olar. Eyni zamanda termodinamiki cəhətdən davamlı izomerlərin (1`3-dialkil- və 1`2`4-trialkilbenzol) miqdarı daha çox olur. Benzin fraksiyasında di- və trimetilbenzollar miqdarca üstünlük təşkil edir. Belə ki, C_8 aromatiklər üçün etilbenzolun ksilolların cəminə olan nisbəti 1:5 kimidir.

Termodinamiki cəhətdən davamlı aromatik karbohidrogenlərin miqdarı neft və neft fraksiyalarında bir qayda olaraq üstünlük təşkil edir. Bu baxımdan C_8 aromatik karbohidrogenlərinin miqdarı bu sıra üzrə dəyişməlidir:



Lakin həqiqətdə isə onların miqdarı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



İzomer tərkibinin termodinamiki tarazlıqdan belə kənar çıxması, neftin əmələ gəlməsində iştirak edən ilkin üzvi ana məhsulunda müəyyən quruluşlu birləşmələrin üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Başqa tədqiqatçıların fikrincə bu kənarçıxma neftlə əlaqədə olan təbii süxurların katalitik təsiri ilə bağlıdır.

Benzin fraksiyasında olan C_9 -un, yəni mono-, di- və trialkilbenzolların miqdarının ümumi cəminin nisbəti 1:3:5 kimidir. Toluol, m-ksilol və psevdakumol (1`2`4-trimetilbenzol) benzin fraksiyasında üstünlük təşkil edir. Benzin fraksiyasında az miqdar hibrid quruluşlu indanın da olması aşkar edilmişdir.

Azərbaycanın qaz-kondensat mədənlərindən alınmış benzin fraksiyasının karbohidrogen tərkibinin 13`4-18,4%-ni C_6 - C_9 aromatik karbohidrogenləri təşkil edir. Fərdi aromatik karbohidrogenlərə gəldikdə isə demək olar ki, C_7 və C_8 -in miqdarı C_6 və C_9 aromatiklərinəkindən daha çoxdur.

İndanın metiləvəzli (1-metil, 2-metil-) törəmələri və C_{10} alkilaromatik birləşmələrin çox hissəsi 180-200°C-də qaynayan fraksiyanın tərkibinə daxil olur. C_{10} aromatik karbohidrogenlərinin nəzəri mümkün olan bütün izomerlərinin neftin tərkibində olması aşkar edilmişdir. Bunların

bəzi izomerləri benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olur. C_{10} aromatiklərindən tetrametil- və dimetiletilbenzollar üstünlük təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, neftin bütün fraksiyalarında benzol sıra karbohidrogenlərinin miqdarı bi- və politsiklik aromatiklərinəkindən çoxdur.

Benzin fraksiyasından fərqli olaraq, neftin kerosin və ya orta fraksiyasının tərkibinə daha mürəkkəb quruluşlu müxtəlif aromatik birləşmələr daxildir.

Kerosin fraksiyasından (200-230°C) alkilbenzollar, nftalin (IV), tetralin (XVI) və onların metiləvəzli törəmələri ayrılaraq idenrifikasiya edilmişdir. Bu fraksiyada olan benzol sırası birləşmələri (I) quruluşlu olub, bir yaxud iki metil və 6-8 karbon atomu saxlayan az şaxəli alkil qruplarından ibarətdirlər. Neftin orta fraksiyalarından benzolun müntəzəm (II) və qeyri-müntəzəm (III) quruluşlu alkil izoprenoid törəmələri də tapılmışdır. Bu karbohidrogenlərin təbii β -karotinə bilavasitə genetik əlaqəsi vardır.

Neftin tərkibində metilnaftalinin miqdarı əvəz olunmamış naftalindən daha çox olur. Eyni zamanda bifenil və onun homoloqlarının da olması aşkar edilmişdir, lakin sonuncular naftalin sırası birləşmələrindən miqdarca geri qalır.

Dimetilnaftalinin on mümkün izomerindən doqquzu 255-275°C fraksiyasından ayrılmışdır. Bunlardan yalnız 1`8-dimetilnaftalin aşkar edilməmişdir. Dimetilnaftalinin 4 izomeri (1`6-, 1`7-, 2`6- və 2`7-) C_{12} -alkilnaftalinlərinin ümumi miqdarına görə 80% təşkil edir.

275-305°C-də qaynayan neft fraksiyasından trimetilnaftalinin 14 mümkün izomerindən səkkizi, tetrametilnaftalinin isə üç izomeri ayrılaraq identifikasiya edilmişdir.

Kerosin fraksiyasından tetralin (XVI) və onun törəmələri, az miqdar kondensləşməmiş həlqəli fenilsikloheksan quruluşlu (XIV) və ya (XV) karbohidrogenləri də çıxarılaraq identifikasiya edilmişdir.

Qazoyl fraksiyasında az miqdar asenaften (XIX), flüoren və onların törəmələrinin olması aşkar edilmişdir.

Neftin daha ağır fraksiyalarında qopan sıra karbohidrogenlərilə genetik əlaqəsi olan üç (XX), dörd (XXI) və beş (XXII) doymuş həlqə saxlayan hibrid quruluşlu mono-

aromatik karbohidrogenlər tapılmışdır. Ağır fraksiyalardan həmçinin, steroid quruluşlu (XXIII) C₂₇-C₂₉ monoaromatik birləşmələr də ayrılaraq identifikasiya edilmişdir. Göstərilən izoprenoid quruluşlu alkilbenzolun törəmələri relikt birləşmələrə aiddir. Bu isə neftin üzvi mənşəli olması haqqında söylənen fikirlərdən biridir. Lakin canlı orqanizmlərdə aromatiklərin qatılığı yox dərəcəsindədir. Bununla əlaqədar bu birləşmələrin təbiətdə ilkin bioloji maddələrdə karbon skeletinin az dəyişməsi ilə təbii katalizatorlar üzərində asanlıqla aromatikləşməsi nəticəsində alınması fikri söylənilmişdir.

Neftin ağır fraksiyalarında dörd kondensləşmiş nüvəli piren (VII), xrizen (VIII), 1²-benzantrazen (IX) və 3⁴-benzfenantrenin (X) olması müəyyən edilmişdir. Hibrid quruluşlu karbohidrogenlər 1-3 aromatik və bir neçə doymuş həlqə saxlaya bilər. Kondensləşmiş 5-7 aromatik həlqəli alkilaromatik birləşmələrdən isə perilen (XI), 1¹² benzperilen (XII), koronen (XIII) identifikasiya edilmişdir. Kondensləşmiş həlqələrin sayı artdıqca, neftdə aromatiklərin miqdarı azalır.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neftin bütün fraksiyalarında, hətta yağ fraksiyalarında belə benzolun homologları olur. Məsələn, ağır qazoyl və yüngül yağ fraksiyasının tərkibinə 12²% mono-, 7⁹% bi- və 5¹% tritsiklik C₁₈-C₂₅ aromatik karbohidrogenləri daxil olur. Alkilbenzolların 75%-i bir normal quruluşlu uzun alkil əvəzedici və həmçinin sıfırdan altıya qədər metil və ya etil qrupları saxlayır. C₂₁-C₂₆ alkilbenzollarının yalnız 10%-i şaxələnmiş və ya bir neçə orta uzunluqlu əvəzedicilər saxlayır.

A.F.Dobryanski aromatik karbohidrogenlərin miqdarını və onların fraksiyalarda paylanma xarakterini neftin metamorfizm dərinliyi ilə əlaqələndirərək, bütün neftləri üç qrupa bölmüşdür: 1) yüksək fraksiyalarda cəmləşən politsiklik quruluşlu aromatiklərlə zəngin neftlər; 2) orta fraksiyalarda (250-450°C) aromatiklərin miqdarı maksimum olan neftlər; 3) mono- və bitsiklik quruluşlu aromatiklər üstünlük təşkil edən və aşağı fraksiyada (300°C-ə qədər) cəmləşən yüngül metan əsaslı neftlər. Benzin fraksiyasında aromatiklərin miqdarının çox olması neftin metamorfizm dərinliyi ilə əlaqədardır. Cavan tsikloparafin və

tsikloalkanaromatik əsaslı neftlərdə olan yüksək arenlər və hibrid quruluşlu karbohidrogenlər metamorfizm dərəcəsinin tədricən yüksəlməsi nəticəsində alkil və polimetilen qruplarının qopması ilə kiçilir. Buna görə də aromatiklər neftin nisbətən aşağı temperaturda qaynayan fraksiyalarının tərkibinə keçir və nəticədə sonuncunun çıxımı artır.

Metamorfizm dərəcəsi neftin yaşından başqa, neftin çıxarılma dərinliyindən və süxurların katalitik təsirindən də asılıdır.

9.2. Aromatik karbohidrogenlərin xassələri

Fiziki xassələri. Üzvi kimya kursunda aromatik karbohidrogenlərin ayrı-ayrı törəmələrinin fiziki xassələri ətraflı verilmişdir. Burada isə neftin tərkibində miqdarca çoxluq təşkil edən aromatik karbohidrogenlərin bəzi fiziki xassələri, yalnız cədvəl şəklində verilir (cədvəl 9.1.).

Aromatik sırası karbohidrogenlərinin xüsusi kütləsi və şüasındırma əmsalları parafin və naften sırası karbohidrogenlərininkindən yüksəkdir. Aromatiklərin buxarlanma istiliyinin həcminə və ya molekulun səth sahəsinə olan nisbəti ilə ifadə olunmuş molekulun təsir sahəsi alkanlardan xeyli dərəcədə yüksək olur.

Cədvəl 9.1

Aromatik karbohidrogenlərin bəzi fiziki xassələri				
Karbohidrogen	ρ_{20}^{20} Kq/m ³	T _{qayn} (0,1 MPa-da), °C	T _{qayn} , °C	n _D ²⁰
Benzol	879,0	80,1	55,2	1,5011
Toluol	866,9	110,6	95,2	1,4969
o-Ksilol	880,2	144,2	25,2	1,5054
m-Ksilol	864,2	339,1	47,9	1,4972
p-Ksilol	861,0	138,4	13,3	1,4958
Etilbenzol	867,0	136,2	95,0	1,4959
Hemimellit (1 ² 3-trimetilbenzol)	894,4	176,1	25,4	1,5139
Psevdokumol (1 ² ,4-trimetilbenzol)	875,8	169,4	43,8	1,5048
Məziliten (1 ³ 5-trimetilbenzol)	865,2	164,7	41,7	1,4994
Kumol (izopropilbenzol)	861,8	152,4	96,0	1,4914
Prenitol (1 ² 3 ⁴ -tetrametilbenzol)	905,2	205,0	6,2	1,5203
Durol (1 ² 4 ⁵ -tetrametilbenzol)	-	196,8	79,2	-
İzodurol (1 ² 3 ⁵ -tetrametilbenzol)	890,4	198,2	23,7	1,5130
Bifenil	-	255,6	69,0	-
Naftalin	-	218,0	80,3	-
Fenantren	-	340,1	99,2	-
Antrazen	-	342,3	216,0	-

Ona görə də aromatik karbohidrogenlər polyar adsorbentlər üzərində daha yaxşı adsorbsiya olunur və əksər polyar həlledicilərdə yüksək seçiciliklə həll olurlar.

Aromatiklərin ərimə (kristallaşma) temperaturu yalnız onun molekül kütləsindən asılı olmayıb, eyni zamanda molekulin simmetriyindən də asılıdır. Molekulin simmetriyeyi nə qədər yüksək olarsa, onun kristallaşma temperaturu da o qədər yüksək olar. Məsələn, ksilolların izomerlərindən p-ksilolun simmetriyeyi daha yüksək olduğundan onun kristallaşma temperaturu da yüksək olur; tetrametilbenzolun başqa izomerlərindən fərqli olaraq 1'2'4'5-tetrametilbenzol (durol) daha yüksək temperaturda əriyir. Simmetrik benzol molekulinə metil qrupu (toluol) daxil etdikdə onun kristallaşma temperaturu 100°C aşağı düşür. Kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərdə xətti quruluşların (antrasen) ərimə temperaturu qeyri-xətti quruluşlarından (fenantren) yüksək olur.

Aromatiklərin izomerlərinin qaynama temperaturları bir-birindən çox az fərqlənir. Yüksək dipol momentinə malik alkil qrupları bir-birinə yaxın olan izomerlərin (o-ksilol, prenitol, hemimellit) qaynama temperaturu yüksək olur.

Aromatik birləşmələrin detonasiya davamlılığı - oktan ədədi yüksək olur. Molekül çəkirlərinin artması detonasiya davamlılığına o qədər də təsir etmir. Aromatik həlqədə metil qruplarının vəziyyəti detonasiya davamlılığına təsir edir. Məsələn, metil qrupları meta- və para- vəziyyətlərdə olduqda, oktan ədədi yüksək, orto- vəziyyətdə olduqda isə aşağı olur.

Aromatiklərin öz-özünə alışma temperaturları başqa sinif karbohidrogenlərindən xeyli yüksəkdir və bu səbəbdən də onların setan ədədləri çox aşağıdır. Məsələn, α -metilnaftalinin setan ədədi şərti olaraq sıfır qəbul olunur. Ona görə də aromatiklərlə zəngin olan yanacaqlardan yüksək sürətli dizellərdə istifadə olunmur.

Alkilbenzollarda metil qruplarının sayı artdıqca, özlülük və sıxlıq artır, özlülük indeksi isə azalır. Benzolun törəmələrindən fərqli olaraq, naften sırası karbohidrogenlərində uzun alkil əvəzedicisi və 1-2 metil qrupu olduqda, özlülük yüksək olur. Ancaq trimetil törəmələrində qanu-

nauyğunluq əksinə olur, yəni tsikloheksan karbohidrogenlərindən fərqli olaraq, aromatiklərdə özlülük yüksək, özlülük indeksi isə aşağı olur. Beləliklə, polimetilbenzollar özlülük xassələrinə görə kondensləşmiş həlqəli aromatiklərə oxşardır.

Aromatik birləşmələrin özünəməxsus xassələri vardır. Belə ki, aromatiklərin molekulları arasında hidrogen rabitəsi və ya neftin heteroatomlu birləşmələri ilə π -kompleksi əmələ gəlməsi hesabına assosiasiya baş verir. Belə assosiatın yaranması aromatiklərin kükürd üzvi birləşmələrdən ayrılmasını çətinləşdirir. Çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər iynəvari və ya lövhəvari quruluş elementləri əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdirlər. Əmələ gələn moleküllərin quruluşu yüksək nizamlılığa və sıxlığına görə həlledicilərdə az həll olan izotrop kütlədən fərqlənir.

Aromatik sıra karbohidrogenlərini neft fraksiyalarından ayırmaq üçün istifadə olunan üsullar əvvəldə verilmişdir.

9.2.1. Aromatik karbohidrogenlər neft-kimyəvi sintezdə xammal kimi. Aromatik karbohidrogenlər neft-kimyəyə sənayesində ilkin xammal kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, aromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə, oksidləşmə, dehidrogenləşmə, izomerləşmə və s. reaksiyalarından istifadə edərək müxtəlif məqsədli maddələr və onlar əsasında xalq təsərrüfatı əhəmiyyətli məhsullar istehsal olunur.

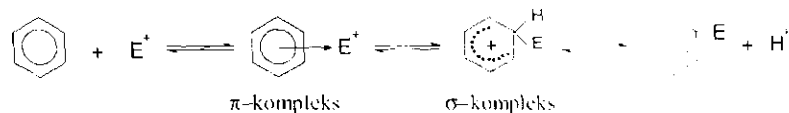
Aromatiklərdən ilk növbədə daha iri tonajlı neft-kimyəvi məhsullara benzol, toluol, ksilollar aiddir və onların dünyada istehsal dinamikası aşağıdakı cədvəldən aydın görünür.

Cədvəl 9.2

Aromatiklərin dünyada istehsal həcmi, mln t

Karbohidrogen	1981-ci il	1985-ci il	1995-ci il (proqnoz)
Benzol	16,5	18,5	26,7
Toluol	7,8	8,7	12,8
Ksilollar	9,5	10,6	15,3
Aromatiklərin cəmi	33,8	37,8	54,8

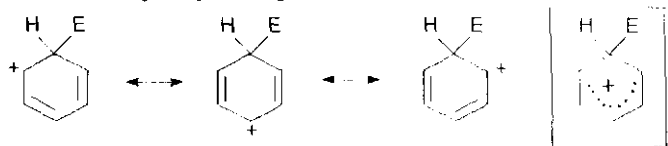
İndi isə ilk növbədə aromatik karbohidrogenlər üçün ən xarakterik reaksiya olan və neft-kimya sənayesində geniş istifadə olunan elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına baxaq. Bunlara alkiləşmə, sulfolaşma, xlorlaşma, nitrolaşma, asetilləşmə və s. kimi reaksiyaları aiddir. Bütün bu reaksiyalar aşağıda göstərilən eyni mexanizmə üzrə gedir:



Substrata həmlə edən elektrofil hissəcik (E^+) turşu-əsas reaksiyalarında olduğu kimi, aşağıda göstərilən sxemlər üzrə əmələ gəlir:

- 1) $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
- 2) $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3\text{H}^+$
- 3) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{HCl} + \text{HSO}_4^-$
 $\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^{\delta+} \cdots \text{Cl} \cdots \text{FeCl}_3^{\delta-} \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{FeCl}_4^-$
- 4) $\text{RCOhal} + \text{Mhal}_n \rightleftharpoons \text{RC=O}^+ + (\text{Mhal}_{n-1})^-$
 $\text{ROH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-O}^+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{R-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{R-CH}^+-\text{CH}_3 + \text{HSO}_4^-$
 $\text{R-CH=CH}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{R-CH}^+-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$
 $\text{RCl} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{R}^{\delta+} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Al}^{\delta-}\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{AlCl}_4^-$

Yuxarıda göstərilən bütün reaksiyalar üzrə əmələ gələn elektrofil E^+ hissəciyi aromatik molekullarla tez zamanda π -kompleksi əmələ gətirir, sonuncu isə bir qədər davamlı σ -kompleksinə izomerləşir. Nəticədə aromatik həlqə tamamilə müsbət yüklənir. Bu zaman karbon atomlarından biri qoşulmadan kənara çıxır və SP^2 hibridləşmədən SP^3 hibridləşməyə keçir:



Elektrofil əvəzlənmə reaksiyasının sonuncu mərhələsində σ -kompleksindən hidrogen proton şəklində ayrılır və nəticədə neytral, əvəzlənmiş yeni aromatik birləşmə alınır.

Yuxarıda göstərilən reaksiyaların (1-5) sonuncusundan (5) neft kimya sənayesində geniş istifadə olunur.

9.2.2. Alkiləşmə reaksiyaları. Alkil qrupunun üzvi və bəzi qeyri-üzvi maddə molekullarına birləşməsi prosesinə alkiləşmə reaksiyaları deyilir. Bu reaksiyalar alkil-aromatik və izoparafin karbohidrogenlərinin, merkaptanların və sulfidlərin, aminlərin, element- və metal üzvi birləşmələrin və s. alınmasında böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Alkiləşmə reaksiyalarından bir çox hallarda monomerlərin, yuyucu maddələrin və s. istehsalında aralıq mərhələ kimi istifadə olunur.

Alkiləşmə məhsullarının çoxu sənayedə geniş miqyasda istehsal olunur. Belə ki, ABŞ-da hər il 4 mln t etilbenzol, 1,6 mln t diizopropilbenzol, 0,4 mln t yüksək alkilbenzollar, 30 mln t izoparafin alkilatı, 1 mln t ətrafında üzlübutilmetil efiri və s. istehsal olunur.

Alkiləşdirici reagent və katalizatorlar. Alkiləşmə zamanı istifadə olunan alkiləşdirici reagentləri, molekullarda qırılan əlaqənin növünə görə üç qrupa bölmək olar:

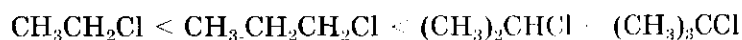
- 1) doymamış karbohidrogenlər (olefinlər və asetilen) - karbon atomları arasında π -rabitəsinin qırılması;
- 2) müxtəlif reagentlərin təsiri ilə əvəzlənmə qabiliyyətinə malik, müxtəlif xlor atomu saxlayan karbohidrogenlərin xlorlu törəmələri;
- 3) alkiləşmə zamanı C-O əlaqəsi qırılan birləşmələr (spirtlər, sadə və mürəkkəb efirlər, olefin oksidləri).

Alkiləşdirici reagentlər kimi, olefinlər ($\text{C}_2\text{-C}_4$ və daha yüksək) birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Olefinlər ucuz olduğuna görə mümkün olan bütün hallarda onlardan istifadə olunur. Onlar başlıca olaraq, aromatik və parafin karbohidrogenlərin C-alkiləşməsində tətbiq olunur. Olefinlərlə alkiləşmə, yuxarıda göstərilən sxem üzrə, ion mexanizmi ilə aperton və aperton turşularının iştirakı ilə gedir. Bu növ reaksiyalarda olefinlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti onların karbokation əmələ gətirməyə meyli ilə müəyyən edilir. Olefin molekullarında karbon atomlarının sayı və şaxələnmə artdıqca, onların alkiləşdirici qabiliyyəti də artır:



Xlorlu törəmələrdən alkillaşdırıcı reagent kimi, C-, O-, N-, S-, alkillaşmələrində, daha çox element- və metal-üzvi birləşmələrin sintezində istifadə olunur. Olefinlərdən istifadə etmək mümkün olmadıqda, xlorlu törəmələr proseslər üçün səmərəli və yaxud çox ucuz olarsa, bu halda onlardan istifadə olunur.

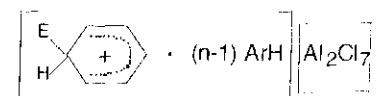
Olefinlərdən fərqli olaraq, xlorlu törəmələrlə elektrofil əvəzləmə reaksiyaları, aproton turşuların (alüminium- və dəmir-xloridlər) iştirakı ilə aparılır. Proses aralıq karbokationun alınması ilə gedir. Alkilxloridlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti C-Cl əlaqəsinin polyarlaşması və ya əmələ gələn karbokationun stabilliyindən asılıdır. Alkil qrupunda karbon atomlarının sayı və şaxələnməsi artıqca, onların reaksiyaya girmə qabiliyyətləri aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



Spirt və sadə efirlər də C-, O-, S- və N-alkillaşdırıcı qabiliyyətinə malikdirlər. Olefin oksidləri, qlikolların daxili efiri olub, sadə efirlər sinfinə aiddirlər. Sadə efirlərdən, praktiki olaraq yalnız olefin oksidləri alkillaşdırıcı reagent kimi istifadə olunur. Bu reaksiyalarda da əvəzləmə reaksiyası aralıq karbokationun alınması ilə gedir. Alkil-oksigen əlaqəsini qırmaq üçün turşu xassəli katalizatorlardan istifadə olunur. Reaksiyanın sxemi əvvəldə verilmişdir. Sənaye miqyasında benzol, toluol və b. aromatik karbohidrogenlərin xlorlu törəmələri ilə alkillaşməsində katalizator kimi yalnız alüminium-xloriddən istifadə olunur. Bu, bütün aproton turşulardan xeyli aktivdir. Bundan karbohidrogenlərin olefinlərlə alkillaşməsində də istifadə olunur. Bu məqsədlə başqa növ turşu katalizatorlardan da, o cümlədən, sulfat turşusu, BF_3 , susuz HF, kizelqur üzərində fosfat turşusu, alümosilikatlar və seolitlərdən istifadə olunur. Sulfat turşusu və HF ilə alkillaşmə ($0.1\text{-}1\text{MPa}$ təzyiqdə) $10\text{-}40^\circ\text{C}$ -də, fosfat turşusu ilə $200\text{-}300^\circ\text{C}$ -də (qaz fazada), alümosilikat və seolitlərlə qaz və ya maye fazada ($2\text{-}4\text{MPa}$ təzyiqdə) $200\text{-}400^\circ\text{C}$ -də aparılır.

Bir müddət bu alkillaşmə reaksiyalarından geniş istifadə olunmuşdur. Hazırda isə seolitlərə daha çox üstünlük verilir. Alüminium-xlorid bir sıra müsbət cəhətlərinə görə hələ də sənayedə tətbiq olunmaqdadır.

Alüminium-xlorid bərk halda praktiki olaraq karbohidrogenlərdə həll olmur və katalizator kimi az aktivdir. Lakin mümkün qədər hidrogen-xlorid ayrıldıqda, alüminium-xlorid tünd maye maddəyə (kompleks) çevrilməyə başlayır və bu da karbohidrogenin artığında həll olmur. Alınan bu kompleks yüksək katalitik aktivliyə malik olur. Kompleks alüminium-xloridin aromatik karbohidrogenə suspenziyasını qızdıraraq, həmin sistemdən hidrogen-xlorid buraxmaqla hazırlanır. Alınan kompleks alüminium-xlorid, hidrogen-xlorid və aromatik karbohidrogenin 1-6 molekulundan ibarət birləşmədir. Bunlardan biri xüsusi quruluşda müsbət yüklənmiş ion (σ -kompleks) vəziyyətində yerləşir, qalanları isə solvat təbəqəsi əmələ gətirir:

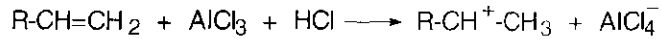


Bu aktiv katalitik kompleks əvvəlcədən hazırlanaraq sistemə verildikdə alkillaşmə reaksiyası daha sürətlə gedir. Onun hazırlanmasında hidrogen-xloriddən başqa az miqdar əlavədən - su və ya uyğun xlorlu törəmədən də istifadə etmək olar. Əlavədən istifadə etməkdə məqsəd hidrogen-xloridi bərpa etməkdir. Bunlardan ən əlverişlisi hidrogen-xlorid və ya alkilxloriddir. Su, katalizatorun bir hissəsini parçalamaqla onun aktivliyini aşağı salır. Bu səbəbdən reaksiya mühitinə nəmin daxil olmasının qarşısı alınmalıdır, əks halda kompleks şiddətli parçalanmaya məruz qala bilər. Katalizatorun aktivliyinə kükürtlü birləşmələr və ammoniyak da mənfi təsir göstərir. Dien və asetilen sıra birləşmələrin mənfi təsiri isə nisbətən az olur. Alkillaşmə zamanı maye reaksiya qarışığı iki faza - karbohidrogen və katalitik kompleks təbəqələrindən ibarət olur.

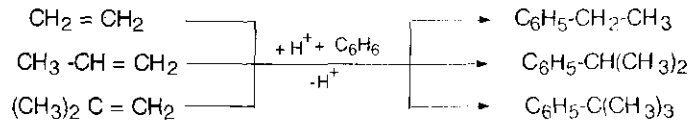
Sənaye miqyasında alkillaşdırıcı reagent kimi başlıca olaraq, olefin və xlorlu törəmələrdən istifadə olunur. Bu məqsədlə spirtlərdən çox az hallarda istifadə olunur, çünki spirtlərlə alkillaşmədə alüminium-xlorid parçalanır,

proton turşuları isə reaksiya zamanı ayrılan su hesabına durulaşır. Hər iki halda katalizatorun aktivliyi aşağı düşür, bu isə onun sərfinin artmasına səbəb olur.

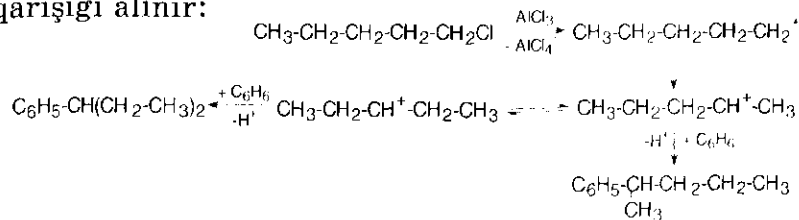
Olefin və ya xlorlu törəmələr ilə alkilləşmə reaksiyalarında alüminium-xloridin katalitik miqdarı işlənir. Sonuncu halda katalizator çox güclü polyarlaşmış kompleks əmələ gətirməklə xlor atomunu aktivləşdirir və karbokation əmələ gəlir. Olefinlə reaksiya sokatalizator (HCl) iştirakı ilə gedir:



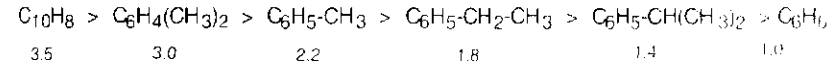
Proses zamanı əmələ gələn alüminium-xlorid kompleksi $H^+[AlCl_4]^-$ olefinə proton verir və nəticədə karbokation əmələ gəlir. Sonuncu isə öz növbəsində aromatik həlqəyə həmlə edir. Reaksiya bütövlükdə katalitik kompleks təbəqəsində gedir və sonuncu daim karbohidrogen təbəqəsilə öz liqandını dəyişir. Alınmış reaksiya məhsulunda alkil qrupunun quruluşu, əmələ gələn daha stabil aralıq karbokation ilə müəyyən olunur (üçlü->ikili->birli-). Ona görə də aşağı olefinlərdən yalnız etilen birli-alkilbenzol, yəni etilbenzol, propilen-ikili (izopropilbenzol), izobutilen isə üçlü-butilbenzol əmələ gətirir:



Lakin alkilləşmə yüksək olefin və xlorlu törəmələrlə aparıldıqda, alkilləşmədən əvvəl alkil qrupunun izomerləşməsi müşahidə olunur. İzomerləşmə reaksiya mərkəzinin yerdəyişməsilə daha stabil karbokationun alınma istiqamətində gedir. Buna görə də düz zəncirli olefin və xlorlu törəmə ilə gedən reaksiya nəticəsində ikili-alkilbenzollar qarışığı alınır:



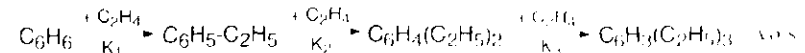
Alkillaşmə reaksiyaları zamanı aromatik birləşmələrin quruluşunun təsiri, aromatik həlqədə başqa elektrofil əvəzləmə prosesləri ilə ümumən eyni olur, amma alkillaşmə reaksiyaları özünəməxsus xüsusiyyətlərə malikdir. Alkillaşmə reaksiyaları halqada olan elektrodonor əvəzedicilərə həssaslığı (müqayisədə) ilə az fərqlənir. Deməli, alkil qruplarının və kondensləşmiş nüvənin aktivləşdirici təsiri alüminium-xlorid iştirakında aşağıdakı kimi dəyişəcək (benzol üçün qiymət vahid qəbul olunur):



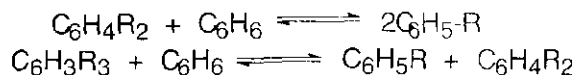
Elektroakseptor əvəzedicilər isə aromatik həlqənin aktivliyini kəskin azaldır. Benzola nisbətən xlorbenzol təxminən 10 dəfə zəif alkillaşır. Karboksi-, nitro-, karbonil- və sian qrupu saxlayan aromatik birləşmələr isə alkillaşmə qabiliyyətinə malik deyil.

Alkillaşmə zamanı orientasiya qaydası, aromatik həlqədə başqa elektrofil əvəzləmə reaksiyaları kimidir. Lakin katalizator və reaksiya şəraitindən asılı olaraq alınan maddənin quruluşu əsaslı surətdə dəyişə bilər. Belə ki, elektrodonor əvəzedicilər və halogen atomu elektrofil hissəciyi daha çox orto- və para-əvəzləmə istiqamətinə göndərir. Lakin daha sərt şəraitdə xüsusilə alüminium-xloridlə katalizdə, benzol homologlarında molekuldaxili alkil qruplarının yerdəyişməsi hesabına izomerləşmə reaksiyası gedir və nəticədə termodinamik cəhətdən daha davamlı izomerin üstünlüyü ilə tarazlıq qarışığı alınır. Bu reaksiyadan istifadə etməklə m-ksiloldan daha qiymətli o-, p-ksilollar almaq olar. Eyni zamanda naftalinin alkillaşmasında mülayim şəraitdə 1-alkil-, sərt şəraitdə isə 2-alkilnaftalin almaq olur.

Ardıcıl alkillaşmə. Aromatik birləşmələrin istənilən katalizator iştirakı ilə alkillaşması zamanı, hidrogen atomunun tədricən əvəzlənməsi baş verir və müxtəlif dərəcədə alkillaşma məhsullarının qarışığı alınır. Məsələn, benzolun metilləşmə və etilləşməsi reaksiyaları zamanı alkillaşma heksaalkilbenzola qədər davam edə bilər:

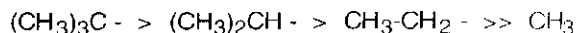


Reaksiyanın hər bir mərhələsi çox da yüksək olmayan temperaturda praktiki olaraq dönməyən prosesdir. Lakin alüminium-xlorid, eləcə də çox sərt şəraitdə alümosilikat və seolit iştirakı ilə alkil qrupunun molekullararası yenidən paylanması (disproporsionallaşma) gedir və 50%-ə qədər monoalkilbenzol saxlamaqla reaksiya kütləsində tərkib tarazlığı yaranır.



Həmin katalizatorlar iştirakı ilə alkil qrupunun molekul daxili izomerləşməsi də gedir və nəticədə alınan dialkilbenzollardan meta-izomer, trialkilbenzollardan isə 1'3'5-izomer üstünlük təşkil edir.

Alkil qruplarının yerdəyişmə qabiliyyətləri aşağıdakı ardıcılıqla dəyişir:

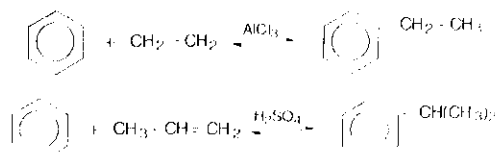


Bu reaksiyalar otaq temperaturunda aktiv alüminium-xlorid kompleks katalizatoru iştirakı ilə çox sürətlə gedir, lakin metilbenzol üçün uzun müddət qızdırmaq tələb olunur.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, alkilləşmə zamanı poli-alkilbenzollardan başqa, qatranlaşma, alkilqruplarının destruksiyası və olefinlərin polimerləşmə məhsullarının da alınması xoşagəlməyən hal hesab olunur.

Benzolun etilen və propilenlə alkilləşməsi. Benzolun alkilləşməsi üçün xammal kimi, adətən, 60-70% etilen, 40-dan 80%-dək propilen saxlayan propan-propilen, yaxud da etan-etilen fraksiyalarından istifadə olunur. Lakin bəzi MDB və xarici ölkələrdə daha yüksək etilen, propilen konsentrasiyaları işlədilir.

Benzolun etilen və propilenlə alkilləşməsindən uyğun olaraq etilbenzol və izopropilbenzol alınır:



Bu birləşmələrin istehsalı çoxtonnajlıdır.

Etilbenzoldan stiroulun, izopropilbenzoldan isə fenol və asetonun, eləcə də α -metilstiroulun istehsalında geniş istifadə olunur. İzopropilbenzoldan (kumol) əvvəllər yüksək oktan ədədli komponent kimi istifadə olunurdu.

Alkilləşmə sulfat, fosfat turşuları, alümosilikat, bor-flüorid və alüminium-xlorid iştirakı ilə aparıla bilər.

Etilbenzolun istehsalında katalizator kimi alüminium-xloriddən istifadə olunur. Sənaye miqyasında alüminium-xlorid iştirakı ilə benzolun etilənlə alkilləşmə prosesi, propilenlə alkilləşmə sxemi və texnologiyası üzrə aparılır.

Bununla yanaşı, *Monsanto* firması benzolun etilənlə yüksək temperaturda homogen alkilləşmə prosesini işləyib hazırlamışdır. Proses üçün xarakterik xüsusiyyət, katalizatorun az (1kq etilbenzola, 1.9q $AlCl_3$ + 0.6q HCl) sərfi və 150°C-dən yüksək temperaturda onun bir dəfə istifadə olunaraq sistemdən çıxarılmasıdır. Burada alkilləşdirici reaktorla yanaşı, ayrıca yenidən alkilləşdirici reaktordan da istifadə olunur. Prosesin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, qatranlaşma, katalizator kompleksinin itkisi və korroziya azalır.

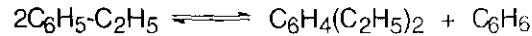
İzopropilbenzolun fosfat turşusu iştirakı ilə alınma prosesi daha geniş yayılmışdır. Proses kizelqur və ya silikogelə hopdurulmuş fosfat turşusu iştirakı ilə (200°C və 2'8-4'2 MPa təzyiqdə) aparılır. Katalizator 700-800 saat işlədikdən sonra yenisi ilə əvəz edilir. Bu katalizatorun çatışmayan cəhəti, əmələ gələn poli-alkilbenzolların yenidən alkilləşməyə məruz qalmaması və eləcə də alınan izopropilbenzolun tərkibində 0'5-1%-dək qalan olefinin sonrakı oksidləşmə mərhələsində (fenol və asetona) inhibitor rolunu oynamasıdır. Ona görə də bu üsulla alınmış izopropilbenzoldan fenol və aseton alarkən, əvvəlcə onun hidrotəmizlənməsi aparılmalıdır.

Lakin son vaxtlar MDB və xarici ölkələrdə fosfat turşusu alkilləşdirici katalizator kimi işləyib hazırlanmışdır. Bu katalizatorun əlavə məhsul kimi istifadə etdikdə, propilenin dimeri və az miqdar trimeri alınır, tetrameri isə alınmır. Buna görə də izopropilbenzolu rektifikasiya üsulu ilə təmizləmək olur. Hazırda dünyada miqyasında is-

tehsal olunan izopropilbenzolun 90%-i fosfat turşusundan istifadə olunmaqla alınır.

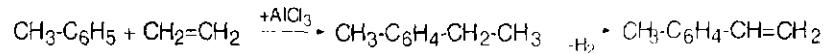
MDB ölkələrində neft-kimyə zavodlarında izopropilbenzolun istehsalında hələ də katalizator kimi daha çox alüminium-xloriddən istifadə olunur. Alüminium-xlorid katalizatorunun bəzi üstünlükləri vardır. Məsələn, alkilatda doymamış birləşmələr qalmır, alınan polialkilbenzolun dealkilləşməsi hesabına izopropilbenzolun çıxımı artır. Alkillaşdırıcı kimi 40-80% propilen saxlayan propan-propilen fraksiyasından istifadə olunur. Proses 0,5MPa təzyiqdə, 90-130°C-də, 8-10% alüminium-xlorid iştirakı ilə aparılır. Əslində alkillaşma 35-40°C-də lazımı sürətlə gedir. Prosesin yüksək temperaturda (90-130°C) aparılmasında məqsəd, polialkilbenzolun dealkilləşməsini təmin etməkdir. İzopropilbenzolun çıxımı 97% (propilənə görə) təşkil edir.

Dietilbenzol, əlavə məhsul kimi, benzolun etilenlə alkillaşmasından (m- və p-izomerlər), ən başlıcası isə alüminium-xlorid iştirakı ilə etilbenzolun yenidən alkillaşmasından alınır:

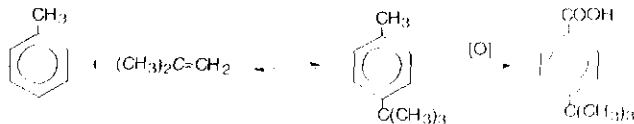


Dietilbenzolun dehidrogenləşməsindən çox qiymətli monomer hesab olunan divinilbenzol alınır.

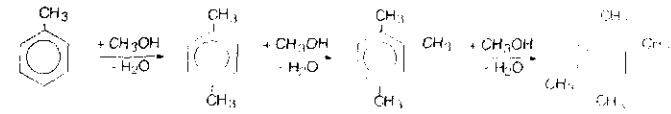
Etiltoluol toluolun etilenlə alkillaşması nəticəsində (etilbenzolun alınma üsulu ilə) istehsal olunur. Onun dehidrogenləşməsindən bəzən stirolun əvəzedicisi olan vinil-toluol alınır:



Sənaye miqyasında az da olsa, aromatik karbohidrogenlərin izobutilenlə alkillaşma reaksiyalarından da istifadə olunur. Məsələn, toluolun izobutilenlə alkillaşmasından p-üçlübutiltoluol alınır. Sonuncunun oksidləşməsindən alınan p-üçlübutilbenzoy turşusu isə sintetik kauçuk və lak örtüklərin istehsalında tətbiq olunur:



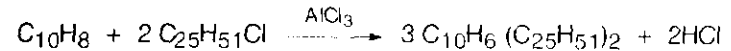
Tri- və tetrametilbenzollardan, 1,2,4-trimetilbenzol (pseudokumol) və 1,2,4,5-tetrametilbenzol (durol) daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bunlar toluol və metil spirti əsasında aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə alınır:



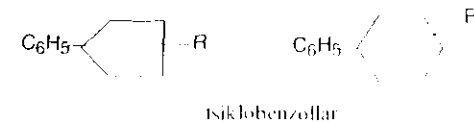
Reaksiya, 300-400°C-də turş xassəli (seolit, alüminosilikatlar) heterogen katalizatorlar üzərində gedir.

Aromatik karbohidrogenlərin alkillaşmasından alınan sürtkü yağları, aşqarlar, plastifikatorlar da az əhəmiyyət kəsb etmir. Sürtkü yağları alüminium-xlorid iştirakı ilə neft fraksiyalarının ekstraksiyasından ayrılan aromatik karbohidrogenlərin və ya naftalinin alkillaşmasından alınır.

Aromatik karbohidrogenlərin alkillaşması ilə müxtəlif funksiyaları yerinə yetirən yağlara əlavələr də alınır. Məsələn, naftalin və monoxlorparafin əsasında yağların donma temperaturunu aşağı salan «paraflov» - (depresator) alınır:



Xlorlaşmış kerosin fraksiyası ilə alkillaşma. Alkillaşdırıcı monoxlorparafinlər, aromatiksizləşdirilmiş kerosin fraksiyasının, yaxud sonuncudan bu və ya digər üsulla ayrılmış «yumuşaq» parafinlərin xlorlaşmasından alınır. Alüminium-xlorid kompleksi iştirakı ilə benzol, alınmış xlorparafinlə (keril-xlorid) alkillaşdırılır. Alkillaşma iki reaktorda aparılır. Birinci reaktorda temperatur 8-10°C, ikinci də isə 50°C saxlanır. Sonuncudan çıxan alkilatdan alkilbenzol ayrılaraq neytrallaşdırılır və reaksiyaya daxil olmayan benzol qovulur. Alkilbenzolun tərkibində müəyyən qədər tsikloalkillaşma məhsulları da olur. Məsələn:



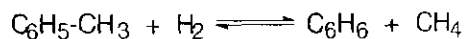
Alınmış alkilbenzol sulfolaşdırıldıqdan və neytrallaşdırıldıqdan sonra (alkilsulfonat) səthi-aktiv maddələr is-

tehsalında işlədilir.

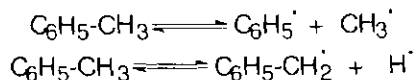
α -Olefinlərlə alkilləşmə. Benzolun yüksək α -olefinlərlə (180-240°C fraksiya) alkilləşməsi alüminium-xlorid iştirakı ilə 45-50°C-də aparılır. Məqsədyönlü alkilbenzol fraksiyasının (280-340°C) çıxımı (ilkın olefinə görə) 87-90% olur. Alınmış alkilbenzol əsasında sintetik yuyucu maddələr istehsal olunur.

9.2.3. Aromatik karbohidrogenlərin hidrdealkilləşməsi və disproporsionlaşması. Benzol dünya miqyasında sərfinə görə etiləndən sonra ikinci yeri tutur. İstər neftin tərkibində və istərsə də, neft fraksiyalarının destruktiv emalından (piroliz, katalitik riforminq) alınan məhsulların tərkibində toluolun miqdarı benzola nisbətən daha çox olur. Buna görə də, benzolun bir hissəsi toluolun dealkilləşməsi və disproporsionlaşması hesabına alınır. Sonuncu halda benzolla yanaşı müəyyən sənaye əhəmiyyətli ksilollar da əmələ gəlir. Bu prosesdən alkilnaftalinlərin dealkilləşməsində də istifadə olunur.

Dealkilləşmə prosesi akseptor iştirak etdikdə, alkil qrupunun qopması ilə gedir. Akseptor kimi hidrogendən istifadə olunur:

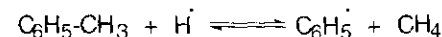
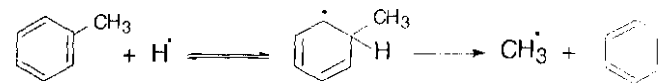
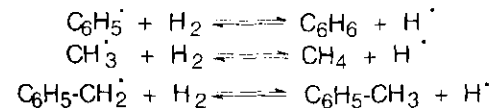


Proses yüksək təzyiqlik və temperaturda termiki və ya katalizator iştirakı ilə aparılır. Hər iki halda reaksiya zəncirvari-radikal mexanizmi üzrə gedir. Prosesin fəallaşma mərhələsi toluolun radikallara parçalanması ilə gedir:

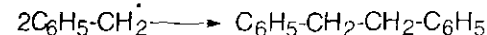
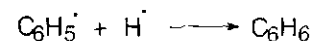


Bu reaksiyalardan ikinci istiqamət az ehtimallıdır. Çünki C-C əlaqəsi C-H əlaqəsindən zəifdir.

İkinci mərhələ, yəni zəncirin davamı aşağıdakı reaksiyalar üzrə gedir:



Nəhayət, prosesin üçüncü mərhələsi, yəni zəncirin qırılması aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir:

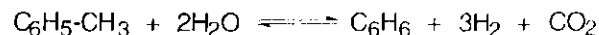
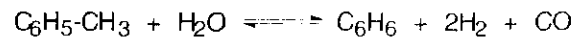


Termiki hidrdealkilləşmə 700-790°C-də, katalitik isə 650-700°C-də aparılır. Benzolun çıxımı 60-80%, prosesin selektivliyi isə 95% olur.

Hidrdealkilləşmə prosesində katalizator kimi keçid metalların oksidlərindən (Cr_2O_3 , Co_3O_3 , MoO_3 , Ni_3O_3) istifadə olunur. Proses zamanı katalizatorun səthinin kokslaşması və bir çox əlavə məhsulların da alınması müşahidə olunur. Əlavə reaksiyaların qarşısını almaq üçün su buxarından istifadə etmək məqsədəuyğun hesab olunur.

Ksilollar və benzolun daha yüksək homologlarının da hidrdealkilləşməyə uğratmaq olar.

Hidrdealkilləşmə üsulu ilə alınan benzol və naftalinin maya dəyərinin bir hissəsi də işlədilan hidrogenin payına düşür. Hidrogenin sərfini azaltmaqla prosesin səmərəliliyini artırmaq olar. Bu baxımdan nikel katalizatoru iştirakı ilə toluolun su buxarı ilə konversiyası istiqamətində aparılan işlər böyük əhəmiyyət kəsb edir. Konversiya aşağıdakı reaksiyalar üzrə gedir:



Beləliklə, proses zamanı demetilləşmə ilə yanaşı alkil qrupunun konversiyası da gedir. Proses metanın konver-

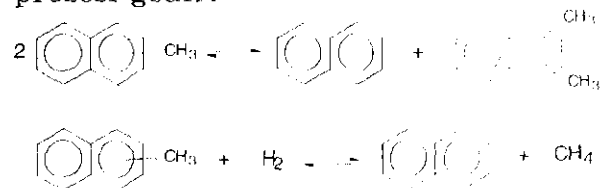
siyasında istifadə olunan katalizator üzərində aparılır. Toluolun su buxarı ilə konversiyası zamanı benzolun çıxımı 28% (buraxılmış toluola görə), çevrilmə dərəcəsi isə 75% təşkil edir. Reaksiya 500-550°C temperaturda, su : toluol = 3:1 (mol) götürülməklə (toluolun həcmi sürəti - 1s⁻¹) gedir.

Toluolun su buxarı ilə konversiyası üçün nikeldən daha səmərəli olan rodium katalizatorları da işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə işlədilər bütün katalizatorlar əvvəlcədən hidrogenlə reduksiya edilməklə aktivləşdirilir. Promotorlaşdırılmış rodium katalizatoru üzərində proses 400-520°C-də (su : toluol mol nisbəti 4-6:1, həcmi sürət 1-2s⁻¹, təzyiqlər 0.5-2 MPa) aparılır. Bu zaman, toluolun konversiyası 60% və selektivliyi 95% (mol) olur.

Alkilnaftalinlərin dealkilləşməsi. Neftin düz distilləsindən alınan distillatlarda alkilnaftalinlərin miqdarı cəmi 0.1-2% olduğu halda, katalitik krekinqdən alınan yüngül qazoyl fraksiyasında onların miqdarı 20-30%-ə çatır. Eyni zamanda riforminqdən alınan ağır fraksiyada və piroliz qatranlarında da alkilnaftalinlərin miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə olur. Ona görə də naftalinin alkilnaftalinlərin hidrodəalkilləşməsi üsulu ilə alınması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Yan zəncirdə karbon atomlarının sayı ikidən az olmadıqda, həmin alkilnaftalinlərin dealkilləşməsi asan gedir. Ancaq neft alkilnaftalinləri daha çox metiləvəzli olur və onların dealkilləşməsi sərt şərait tələb edir. α -Metilnaftalin, β -metilnaftalindən asan dealkilləşir.

Yan zəncirin dealkilləşməsi üçün akseptor olaraq aromatik həlqədən və ya hidrogendən istifadə edilir. Birinci halda disproporsionlaşma, ikinci halda isə hidrodəalkilləşmə prosesi gedir:



Naftalinin hidrodəalkilləşmə üsulu ilə alınması, istər

termiki və istərsə də toluolun katalitik hidrodəalkilləşməsi ilə eynidir. Lakin alkilnaftalinin hidrodəalkilləşməsi toluoldan aşağı temperaturda aparılır.

Hidrodəalkilləşmə prosesi 600-620°C temperaturda (5.3 MPa təzyiqdə) gedir və nəticədə naftalinin çıxımı 40% (ilk məhsula görə) olur. Prosesin selektivliyini artırmaq və koksun əmələ gəlməsinin qarşısını almaq məqsədilə reaksiya zonasına su buxarı verilir.

9.2.4. Aromatiklərin oksidləşməsi. Hazırda sənaye miqyasında aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən çoxtonnajlı müxtəlif məhsulların istehsalında istifadə olunur. Məsələn, fenol, krezollar, stiro, malein və ftal anhidridləri, aromatik ketonlar, mono-, di- və çoxəsash aromatik turşular.

Parafin və naften sırası karbohidrogenləri kimi, aromatiklərin də oksidləşməsi qaz və maye fazada aparılır. Qaz fazada katalitik oksidləşmə (destruktiv oksidləşmə) prosesindən əsasən malein, ftal və piromellit anhidridlərinin alınmasında istifadə olunur. Maye fazada oksidləşmədən isə müxtəlif funksional qruplar (karbonil, hidroperoksid, hidroksil) saxlayan birləşmələrin alınması məqsədi ilə etilbenzol və ikili-alkilbenzolların, metilbenzolların və n-alkilbenzolların oksidləşməsində istifadə olunur. Son vaxtlar alkilaromatik birləşmələrin oksidləşdirici ammonoliz reaksiyasından da geniş istifadə olunur. Belə ki, ammonoliz nəticəsində alınan mono- və dinitrillərin reduksiyasından uyğun aminlər alınır.

Benzol - oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı ən davamlı karbohidrogenlərdən biri hesab olunur. Ona görə də benzolun oksidləşməsi üçün yüksək temperatur və səmərəli katalizator tələb olunur.

Benzol və C₁ fraksiyası karbohidrogenlərinin qaz fazada oksidləşməsi vanadium-5-oksid iştirakı ilə 300-400°C temperaturda, (molibden-oksid iştirakı ilə isə 475°C-də), 0.5-1 MPa təzyiqdə aparılır. Benzol buxarlarının reaksiya zonasında qalma müddəti 0.01-dən 5.0 s⁻¹ qədərdir:

merləşmədə fəallaşdırıcı kimi, onların parçalanmasından isə qiymətli maddələrin alınmasında geniş istifadə olunur. Olefinlərin hidroperekssidlərlə epoksidləşdirilmə prosesi işləndikdən sonra isə onların əhəmiyyəti daha da artdı:



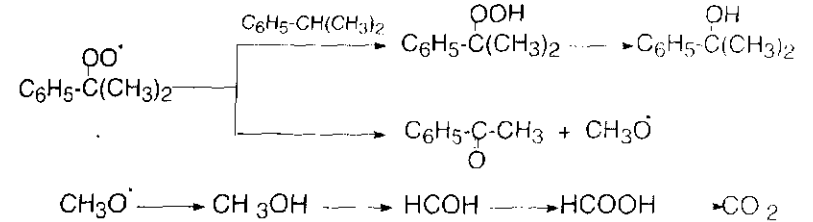
Sənaye miqyasında izopropilbenzolun (kumol) oksidləşməsindən onun hidroperekssidi alınır. Sonuncu isə polimerləşmə proseslərində fəallaşdırıcı və epoksidləşdirici kimi, eləcə də, fenol və aseton istehsalında istifadə olunur. Nisbətən kiçik miqyasda alınan m-, p-simolun (izopropiltoluol), maye fazada oksidləşməsindən uyğun olaraq krezollar, m-, p-diizopropilbenzollardan isə rezorsin və hidroxinon alınır.

Bu reaksiya əvvəllər çox çətin alınan fenolların istehsalı üçün yeni yol açdı. Olefinlərin epoksidləşməsində başlıca olaraq etilbenzolun hidroperekssidindən istifadə olunur. Göstərilən hidroperekssidlər, xüsusilə alındığı ilkin karbohidrogen məhlulunda nisbətən stabil birləşmələr hesab olunur. Ona görə də çox hallarda hidroperekssidlər həmin məhlulda sonrakı emal üçün işlədilir. Peroksid başqa məqsədlər üçün lazım olduqda isə onun qatı (80-95%-li) məhlulu alınır. Peroksidlərlə çox ehtiyatla davranmaq tələb olunur.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi zəncirvari-radikal mexanizmi üzrə gedir. İlkin karbohidrogenin tərkibində inhibitor xarakterli birləşmələr (fenol, olefinlər, kükürdlü birləşmələr) olduqda, prosesin sürəti çox kəskin zəifləyir, yəni induksiya dövrü artır. Ona görə də ilkin maddə göstərilən birləşmələrdən təmizlənməlidir. Bərk fosfat turşusu iştirakı ilə alınan izopropilbenzol oksidləşmə üçün yararsız hesab olunur. İnduksiya dövrünün yaranmaması və oksidləşmənin sürətlə getməsi üçün sistemə hidroperekssid əlavə edilir. Adətən, homogen oksidləşmə üçün katalizator hesab olunan dəyişkən valentli metalların duzlarından bu məqsədlə istifadə olunmur (hidroperekssidləri parçaladığı üçün).

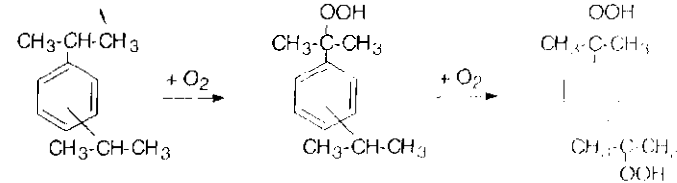
Hidroperekssidlərin alınmasında məqsədyönlü reaksiya məhsulu ilə yanaşı əlavə maddələr də (ən çox spirt, az miqdar keton) alınır. Məsələn, izopropilbenzolun oksidləşməsindən hidroperekssidlə yanaşı, dimetilfenilkarbinol və asetofenon da alınır. Kinetik əyrinin (şəkil 9.1) xarakteri

göstərir ki, spirt hidroperekssidin ardıcıl çevrilməsindən, keton isə peroksid radikalının onunla paralel çevrilməsindən alınır:

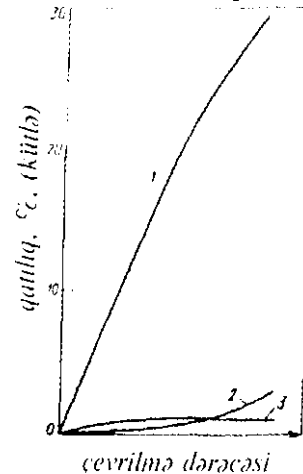


Eyni ilə etilbenzolun oksidləşməsindən də əlavə reaksiya məhsulu kimi metilfenilkarbinol və asetofenon alınır. m- və p-İzopropiltoluolun oksidləşməsindən məqsədyönlü üçlühidroperekssidlə yanaşı əlavə məhsul kimi birli hidroperekssid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OOH}$ və onun parçalanma məhsulları da alınır.

m- və ya p-diizopropilbenzolların oksidləşməsindən ardıcıl olaraq mono- və dihidroperekssidlər alınır:



Bu zaman spirt və diol, keton və diketon, oksiketon, oksivə ketohidroperekssid kimi əlavə maddələr də alınır.



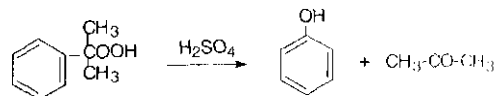
Şəkil 9.1. İzopropilbenzolun oksidləşmə məhsullarının qatılığının çevrilmə dərəcəsindən asılılığı:

1-izopropilbenzolun hidroperekssidi; 2-dimetilfenilkarbinol; 3-asetofenon.

Prosesin temperaturunu və çevrilmə dərəcəsini aşağı salmaqla hidroperoksida görə seçiciliyi artırmaq olar. Alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi 100-120°C temperaturda aparılır. Hidroperoksidin qatılığı artdıqda, onun parçalanmasının qarşısını almaq üçün sistemin temperaturunu aşağı salmaq məqsəduyğun hesab olunur. Belə ki, izopropilbenzolun hidroperoksidinin ardıcıl parçalanmasının qarşısını almaq üçün ilkin maddənin (kumol) çevrilməsi 30%, etilbenzolun çevrilməsi isə 10% -ə qədər olmalıdır. Diizopropilbenzolun dihidroperoksidinin alınmasında isə çevrilmə dərəcəsini 50-60%-ə çatdırmaq olar.

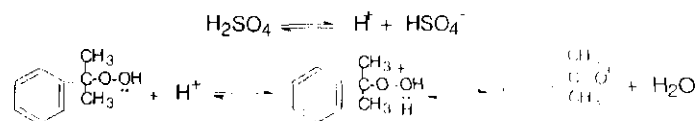
Proses zamanı alınan hidroperoksid və əlavə məhsulların ilkin karbohidrogendə qatılığını artırmaq üçün sonuncu dərin vakuumda qovulur.

İzopropilbenzolun hidroperoksidinin (hiperiz) parçalanması. İzopropilbenzolun hidroperoksidi sulfat turşusunun təsiri ilə əsasən fenol və asetona parçalanır:



Reaksiyanın aşağıda göstərilən mərhələlər üzrə getdiyi təsəvvür edilmişdir:

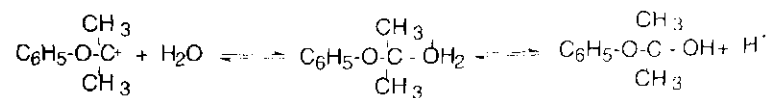
a) sulfat turşusunun protonu hesabına hidroksonium ionunun əmələ gəlməsi və onun dehidratlaşması:



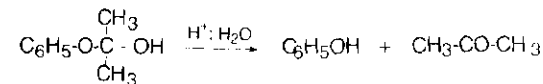
b) əmələ gəlmiş ionda fenil qrupunun oksigen atomuna yerdəyişməsi ilə qruplaşması:



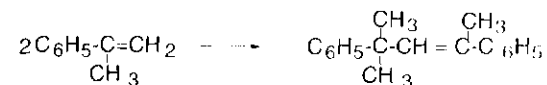
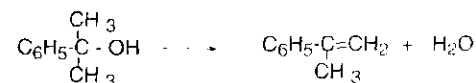
Fenil qrupunun yerdəyişməsi ilə suyun ayrılmasının sinxron baş verməsi istisna olunmur və yarımketal alınır:



Yarımketalın turşu və su iştirakı ilə hidrolizi gediş və nəticədə fenol və aseton alınır:



Texniki izopropilbenzolun hidroperoksidinin tərkibində az miqdar dimetilfenilkarbinol və asetofenon da olur. Bunlar hidroperoksidin termiki parçalanması nəticəsində alınır. Sonra dimetilfenilkarbinoldan mürəkkəb fenol (kumilfenol), α -metilstirol, sonuncunun dimeri və qatran maddələr də alınabilir:



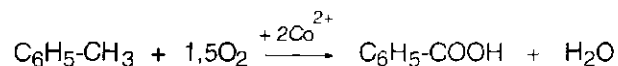
İzopropilbenzolun hidroperoksidinin zəif turşular (oksalat, metafosfat) iştirakı ilə parçalanmasından alınan fenol və asetonun çıxımı az olur. Bu məqsədlə sənaye miqyasında 98%-li sulfat turşusunun asetonda məhlulundan (hidroperoksida görə 0,07-0,1% H_2SO_4) istifadə olunur.

Hidroperoksidin parçalanmasına temperaturun da təsiri vardır. Temperaturun 50°C-dən 80°C-ə qədər artırılması asetonun çıxımının 98-99%-dən 89%-ə, fenolun isə 98-dən 80-82%-ə qədər azalmasına səbəb olur. Ona görə də parçalanma reaksiyası tapılmış optimal temperaturda (50-60°C-də) aparılır.

Toluolun fenola oksidləşməsi. Toluolun fenola oksidləşmə reaksiyası iki mərhələdə gediş: toluolun maye faza-

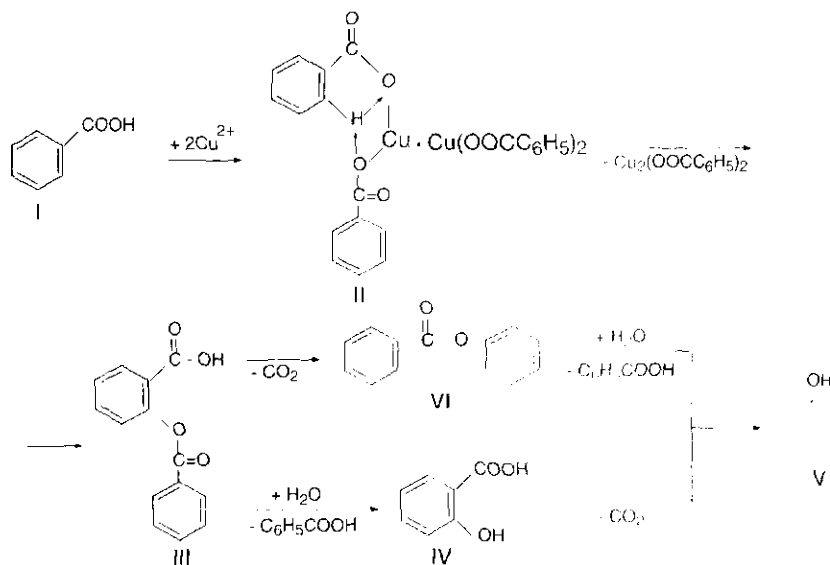
da benzoil turşusuna oksidləşməsi və sonuncunun maye və ya buxar fazada fenola oksidləşməsi.

Birinci mərhələdə oksidləşmə maye fazada hava qarışığında (160-280°C, 0,6 MPa təzyiqdə), katalizator (əsasən manqan-karbonat və ya kobaltın natrium-bromidlə qarışığı) iştirakı ilə aparılır. Bu zaman 90-95% (mol) çıxımla benzoil turşusu alınır:



Oksidləşmə prosesindən sonra alınan qarışıqdan reaksiyaya daxil olmayan toluol kənar edilir və rektifikasiya ilə benzoil turşusu ayrılır.

Misin həll olan duzlarının iştirakı ilə benzoil turşusunun fenola oksidləşmə reaksiyasının mexanizmi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, fenol prosesin ardıcıl gətməsi ilə alınır:

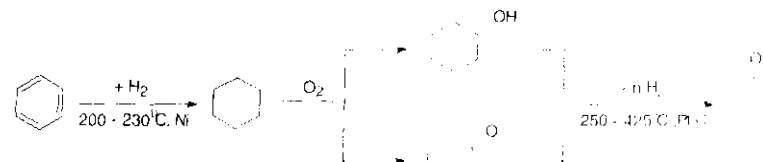


Əvvəlcə benzoil turşusundan (I) ikivalentli mis-benzoat kompleksi (II) alınır və sonra isə (II) salisil turşusunun benzoil efirinə (III) qruplaşır. (III)-nün hidrolizindən benzoil və salisil turşusu (IV), sonuncunun dekarboksil-

ləşməsindən isə fenol (V) alınır. (III)-nün dekarboksilləşməsindən fenilbenzoatın (VI) əmələ gəlməsi və sonuncunun hidrolizi nəticəsində fenol alınır.

Reaksiyada Cu^{2+} oksidləşdirici olub Cu^{1+} -ə qədər reduksiya olunur və sonra yenidən Cu^{2+} oksidləşir. Benzoil turşusunun fenola oksidləşməsi 0,14 MPa təzyiqdə, 220-246°C temperaturda aparılır. Fenolun toluola görə çıxımı 80% olur.

Tsikloheksanın fenola oksidləşməsi. Bu üsulla fenolun alınması üç mərhələdə yerinə yetirilir: benzolun hidrogenləşməsi, alınan tsikloheksanın oksidləşməsi və oksidləşmə məhsullarının fenola dehidrogenləşməsi.



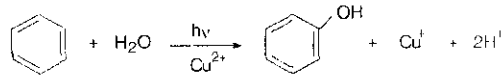
Prosesin birinci mərhələsində 99,9% çıxımla tsikloheksan alınır. İkinci mərhələdə tsikloheksan sıxılmış hava ilə qismən tsikloheksanona və tsikloheksanola oksidləşdirilir. Reaksiya məhsulu ayrılaraq dehidrogenləşmə prosesinə uğradılır. Fenolun çıxımı 80% (mol) təşkil edir.

Prosesin ən əhəmiyyətli əlamətlərindən biri əmtəə tsikloheksanonu və tsikloheksanolu istehsal etmə imkanının olmasıdır.

Benzolun birbaşa fenola oksidləşməsi. Benzolun oksidləşməsindən alınan fenolun bir hissəsi həmin şəraitdə hidroxinon, xiron və başqa məhsullara oksidləşir. Buna görə də fenolun çıxımı az olur. Fenolun çıxımını artırmaq məqsədilə benzolun çevrilmə dərəcəsini azaltmaq və onun əsas hissəsini resirkulyasiya etdirmək lazımdır. Benzolun çevrilməsini bir qədər artırmaq üçün ona 0,5-1% naften (tsikloheksan), olefin, parafin və ya efir əlavə olunur.

Oksidləşmə prosesi qaz fazada (0,049-0,19 MPa təzyiq, 600-700°C temperaturda) və maye fazada (100-500°C temperaturda) aparılır. Hər iki halda çevrilmiş benzola görə fenolun çıxımı 50% olur.

İkivalentli mis duzlarının iştirakı ilə benzolun suda emulsiyasına UB şüaların təsiri ilə fenola oksidləşmə üsulu da işlənmişdir:

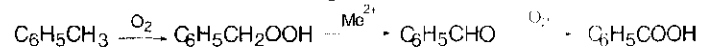


Benzoy turşusunun oksidləşdirici dekarboksilləşmə üsulu işlənmiş və sənaye miqyasında tətbiq olunmuşdur. Bu üsul krezolların alınması üçün də yararlı hesab olunur.

Aromatik sırası birləşmələrinin oksidləşməsindən çoxatomlu fenollar da alınır. Çoxatomlu fenollar sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur.

Metilbenzolların aromatik turşulara oksidləşməsi.

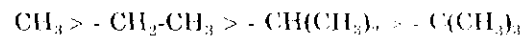
Sənaye miqyasında aromatik turşular uyğun mono-, di- və polialkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən alınır. Oksidləşmə hava və ya oksigenlə dəyişkən valentli metallar (kobalt və ya manqan-naftenat) iştirakı ilə, hidrogen-peroksidin əmələgəmə mərhələsini keçməklə gedir. Məsələn, metilbenzolun oksidləşməsindən alınan hidropereksid sürətlə aromatik turşuya oksidləşir:



Proses maye fazada 150-170°C temperaturda, 1 MPa təzyiqdə aparılır. Bu üsulun modifikasiya olunmuş növündə, oksidləşmə 70-80°C-də, sirkə turşusu mühitində, kobalt-asetat iştirakı ilə aparıldıqda benzoy turşusunun çıxımı 80-95% olur.

Benzoy turşusunu müxtəlif monoalkilbenzolların oksidləşməsindən də almaq olar. Lakin, bu məqsədlə toluol ən əlverişli ilkin maddə hesab olunur. Çünki toluolun ehtiyatı daha çoxdur, ən başlıcası isə metil qrupu daha asan oksidləşir.

Alkilbenzollarda alkil qruplarının turşulara oksidləşmə sürəti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



Buna görə də istər mono-, di- və istərsə də çoxəsəli aromatik turşuların alınmasında ən əlverişli ilkin maddə uyğun metilbenzollar hesab olunur.

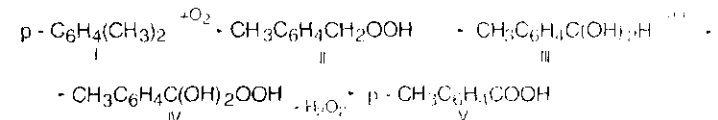
Benzoy turşusu 122°C-də əriyən kristallik maddədir. Son vaxtlar benzoy turşusu üzvi və neft-kimyəvi sintezdə daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Benzoy turşusu fenol, kaprolaktam, boyalar, benzoilxlorid, benzoilperoksid istehsa-

lunda, əzəçilik, ətriyyat sənayesində və həmçinin kond təsərrüfat məhsullarının saxlanması üçün istifadə olunur.

Benzoy turşusu maye fazada nəcib metallar üzərində tsikloheksanarbon turşusuna hidrogenləşdirilir və reaksiya məhsulu nitrozilsulfat turşusu (NO)HSO₄ ilə işlənərək kaprolaktam alınır.

Benzoy turşusunun 220-250°C-də oksidləşdirici dekarboksilləşməsindən 85% çıxımla fenol alınır.

Dimetilbenzolların (o-, m-, p-) oksidləşməsindən uyğun olaraq o-ftal-, izoftal-, tereftal turşuları alınır. p-Ksilolun (I) oksidləşməsi maye fazada zəncirvari radikal mexanizmi ilə hidropereksid (II) və aldehidhidratın (III) alınması ilə gedir. Burada hidropereksidin aldehidhidrata və sonuncunun p-toluil turşusuna (V) qruplaşmasında kobalt və manqanın həll olan duzları katalizator kimi əhəmiyyətli rol oynayır:



p-Ksilolun oksidləşməsi (maye fazada molekulyar oksigenlə kobalt- və manqan-naftenatlar iştirakı ilə, 120-200°C temperaturda, təzyiq altında) p-toluil turşusunun alınmasına qədər davam edir. Çünki karboksil qrupunun passivləşdirici təsiri ikinci metil qrupunun oksidləşməsinə imkan vermir. Ona görə də toluil turşusunu tereftal turşusuna oksidləşdirmək üçün çox sərt şərait (1-7 MPa təzyiq, 260-280°C temperatur) tələb olunur. p-Ksilol mülayim şəraitdə yüksək çıxımla (80-90%) p-toluil turşusuna, sonuncu isə sərt şəraitdə aşağı çıxımla (40-60%) tereftal turşusuna oksidləşir.

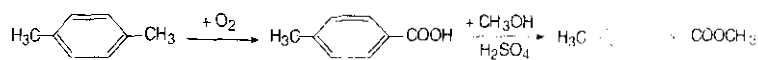
p-Ksilolun istənilən oksidləşdirici ilə oksidləşməsindən tereftal turşusundan başqa müəyyən qədər aralıq və əlavə məhsullar da alınır. Oksidləşmədən alınan xam tereftal turşusunun təmizlənməsi çox mürəkkəb və çətindir. Bu məqsədlə bir çox üsullardan istifadə olunmuşdur. Bunlardan ən əlverişli və səmərəli üsul p-toluil turşusunun metil efirinin tereftal turşusuna oksidləşdirilməsidir.

p-Toluil turşusunun metil efiri, 0.1% Co və Mn-nin suda həll olan duzlarının (benzoat, oleat, stearat) iştirakı

ilə 160-180°C temperaturda (1-1,5 MPa təzyiqdə) asanlıqla yüksək çıxımla (80%) monometiltereftalata oksidləşir. Sonuncunun metil spirti ilə işlənməsindən, rektifikasiya üsulu ilə asanlıqla təmizlənən dimetiltereftalat alınır.

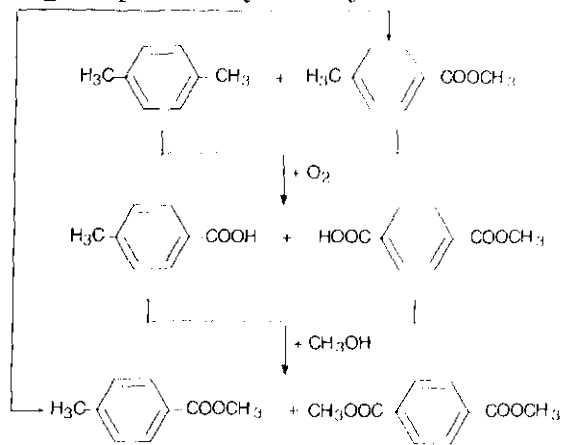
p-Toluil turşusunun metilefirinin oksidləşmə mexanizmi də p-ksilolda metil qrupunun oksidləşmə mexanizmi ilə eynidir.

Əvvəllər tereftalat sənayedə alınması dörd mərhələdə aparılırdı: birinci mərhələdə p-ksilolun hava ilə (120-200°C temperaturda, 1-1,5 MPa təzyiqdə) p-toluil turşusuna (80%) oksidləşdirilməsi; ikinci mərhələdə sulfat turşusu iştirakı ilə p-toluil turşusunun metil spirti ilə (200-250°C temperaturda və 2,5 MPa təzyiqdə) efirləşməsi;



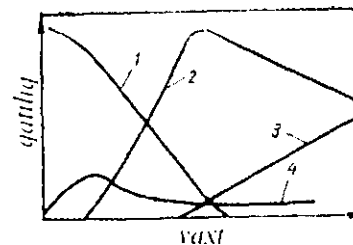
üçüncü mərhələdə p-toluil turşusunun metil efirinin (160-180°C temperaturda və 1-1,5 MPa təzyiqdə) monometiltereftal turşusuna oksidləşdirilməsi; nəhayət, dördüncü mərhələdə sonuncunun metil spirti ilə efirləşdirilməsi aparılaraq 80% çıxımla dimetilefiri alınır.

Sonralar sənayedə dimetiltereftalatın iki mərhələdə müasir alınma üsulu tətbiq olundu. Prosesin birinci və ikinci mərhələsi (p-ksilolun və p-metiltoluilatın oksidləşməsi) bir, p-toluil turşusu və monometiltereftalatın efirləşməsi isə digər aparatda yerinə yetirilir:



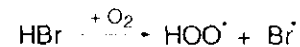
Yapon firması *Maruzen oil* p-ksilolun bir mərhələdə tereftal turşusuna oksidləşməsi prosesini işləyib hazırlamışdır. Burada p-ksilolun həlledici mühitində (sirkə turşusu) manqan və kobalt duzları əsasında hazırlanmış və bromla (NaBr, NH₄Br) promotorlaşdırılmış qarışıq katalizatoru və ya sirkə aldehidi, yaxud metilketon əlavə etməklə kobalt katalizatoru iştirakı ilə oksidləşməsi aparılır. İşlədilən əlavə (sirkə aldehidi və ya metiletilketon) oksidləşmənin başlanğıcında çox tez oksidləşərək başqa maddələrin oksidləşməsini sürətləndirir. Daha doğrusu onların rolu, aralıq əmələ gəlmiş turşu peroksidi ilə ikivalentli kobaltı aktiv üçvalentli vəziyyətə oksidləşdirməkdən ibarətdir.

Sənayedə metalbromid katalizatorlarından daha çox istifadə olunur. Göstərilən katalizatorların iştirakı ilə ksilolların oksidləşməsi göstərmişdir ki, proses iki mərhələni keçməklə gedir (şəkil 9.2.). Əvvəlcə yalnız bir metil qrupu monoturşuya oksidləşir (əyri 2), metil qrupunun biri tam oksidləşdikdən sonra isə monoturşu diturşuya oksidləşməyə başlayır (əyri 3).



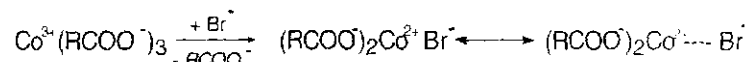
Şəkil 9.2. Kobalt-bromid katalizatoru iştirakında ksilolların oksidləşmə məhsullarının alınma ayrılırları: 1-ksilollar; 2-toluil turşusu; 3-ftal turşusu; 4-aldehidlər.

Metalbromid katalizatorunun təsir mexanizmi hələ də dəqiq öyrənilməmişdir. Belə təsəvvür olunur ki, bromid əvvəl HBr-a çevrilir, sonra isə uyğun radikallara oksidləşir:

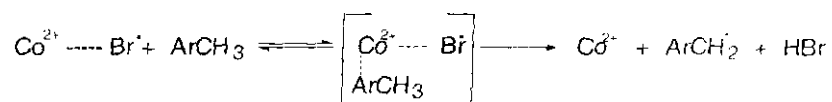


Başqa baxışlara görə brom radikal xassəsi kəsb etdik-

dən sonra kobaltın üçvalentli duzları katalizator kimi təsir edir:

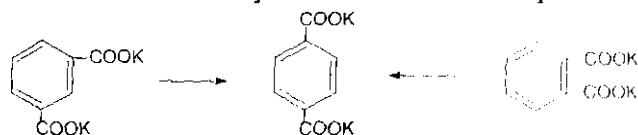


Bromid ionu vasitəsilə elektronun ötürülməsi hesabına karbohidrogen reaksiyaya cəlb olunur:



Bir mərhələdə oksidləşmə prosesi sənayedə artıq öz tətbiqini tapmışdır. *p*-Ksilolun oksidləşməsi hava ilə sirkə turşusu məhlulunda 125-275°C temperaturda (optimal temperatur 150°C), 3-4 MPa təzyiqdə aparılır. Prosesdə 1t tereftal turşusunun alınmasına 0,66 t *p*-ksilol sərf olunur. Tereftal turşusunun çıxımı 96% (mol) olur.

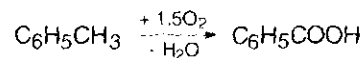
Tereftal turşusunu, ortaftal və izoftal turşularının kalium duzlarının izomerləşməsindən də almaq olar:



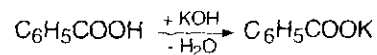
p-Ksilolun baha başa gəldiyini və onun ehtiyatının nisbətən az olduğunu nəzərə alaraq, toluol əsasında tereftal turşusu almaq üçün bir çox üsullar təklif olunmuşdur.

Toluolun benzoy turşusuna oksidləşməsi ilə tereftal turşusunun alınması. Proses kalium-benzoatın disproporsionlaşmasına əsaslanır və sənayedə dörd mərhələdə aparılır.

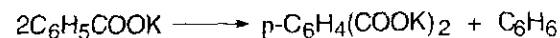
Birinci mərhələdə toluol benzoy turşusuna oksidləşdirilir:



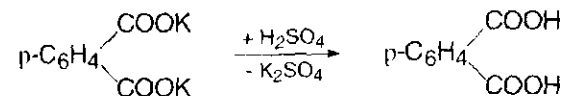
İkinci mərhələdə benzoy turşusunun kalium duzu alınır:



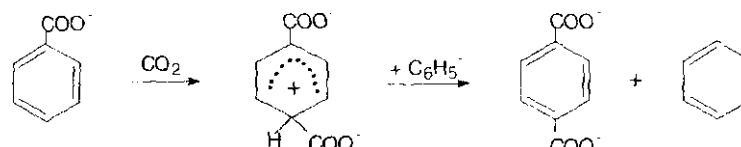
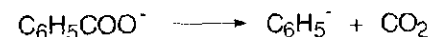
Üçüncü mərhələdə kalium-benzoatın disproporsionlaşması aparılır:



Nəhayət, dördüncü mərhələdə sərbəst tereftal turşusu ayrılır:

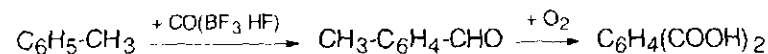


Prosesin əsas reaksiyası kalium-benzoatın disproporsionlaşması, yəni bir molekul benzoatdan karbon qazının (CO₂) qopması və ikinci benzoat molekulunun karboksilləşməsidir:



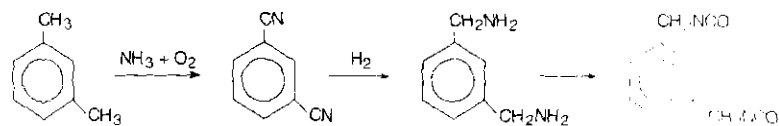
Reaksiya 5% kadmium və ya sirkonium saxlayan birləşmələr iştirakı ilə karbon qazı təzyiqi altında (1-1,5MPa) yüksək temperaturda (440-460°C) aparılır. Tereftal turşusunun çıxımı 90% (kütlə) olur.

Toluol əsasında tereftal turşusunun alınma üsullarından biri də *Mitsubishi Qas* firmasının işləyib hazırladığı yeni üsuldür. Üsulda, BF₃·HF iştirakı ilə toluol əvvəlcə *p*-toluolaldehidə karbonilləşdirilir. Sonuncu isə sirkə turşusu məhlulunda (200-210°C və 2MPa təzyiqdə) tereftal turşusuna oksidləşdirilir:

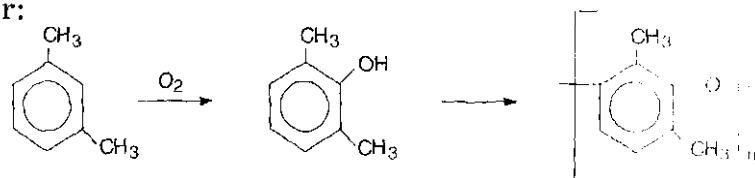


Ksilolların 16%-i yüksək oktan ədədli komponentlər kimi benzinə qatılır, 17%-i həlledici kimi işlənir və 67%-i isə fərdi izomerlərə ayrılır. *o*-Ksilolun hamısı ftal anhidridinin alınmasına sərf olunur. Ftal anhidridinin 75%-i *o*-ksiloldan, 25%-i isə naftalinin oksidləşməsindən alınır.

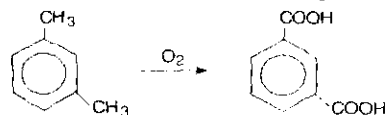
m-Ksilol əsasən o- və p-ksilollara izomerləşdirilir. Bununla yanaşı, onun oksidləşdirici ammonolizindən izofalonnitril və sonra m-ksililendiamin, m-ksililendiizosianat və onun əsasında isə poliuretan alınır:



m-Ksiloldan həmçinin 2`6-ksilenol, sonuncudan isə istiliyə davamlı poli-2`6-dimetil-1`4-fenilenoksid polimeri alınır:



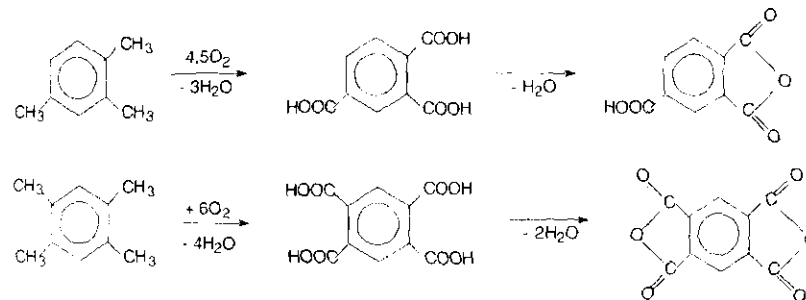
İzoftal (m-benzoldikarbon) turşusu poliefirlərin istehsalında istifadə olunur. O da eyni ilə tereftal turşusu kimi maye fazada m-ksilolun oksidləşməsindən alınır:



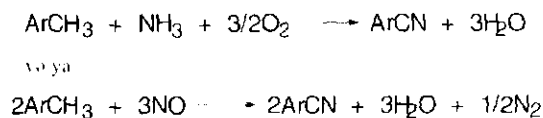
Tereftal turşusu və onun dimetil efiri (dimetiltereftalat) sintetik liflər istehsalında geniş istifadə olunur. Məsələn, tereftal turşusu və etilen qlikol əsasında sintetik lif olan lavsan (terlen) istehsal olunur.

Son illər polimetilbenzolların oksidləşməsindən aromatik polikarbon turşularının istehsalında geniş istifadə olunur. Bu turşular istiyə davamlı polimerlərin alınmasında ilkin maddə (monomer) kimi tətbiq olunur. Trimellit (1`2`4-benzoltrikarbon) turşusu və onun monoanhidridi, eyni ilə aromatik dikarbon turşular kimi, psevdokumolun (1`2,4-trimetilbenzol) oksidləşməsindən, həmçinin də durulun (1`2`4`5-tetrametilbenzol) maye fazada oksidləşməsindən piromellit (1`2`4`5-benzoltetrakarbon) turşusu və

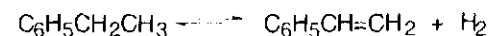
onun dianhidridi alınır.



Aromatik karbohidrogenlərin 400-450°C temperaturda buxar fazada oksidləşdirici ammonolizindən aromatik nitrillər alınır:



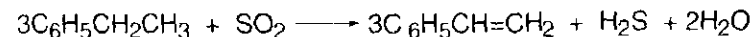
9.2.5. Alkilbenzolların dehidrogenləşməsi. Sənayedə etilbenzolun metal-oksid katalizatorları (Cr_2O_3 və qələvi ilə promotorlaşdırılmış Fe_2O_3) üzərində 600-630°C temperaturda dehidrogenləşməsindən stiroal alınır:



Bu məqsədlə etilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi işlənilib hazırlanaraq onun çevrilmə dərəcəsini artırmaq və eləcə də prosesin temperaturunu müəyyən qədər aşağı salmaq imkanı əldə edilmişdir:

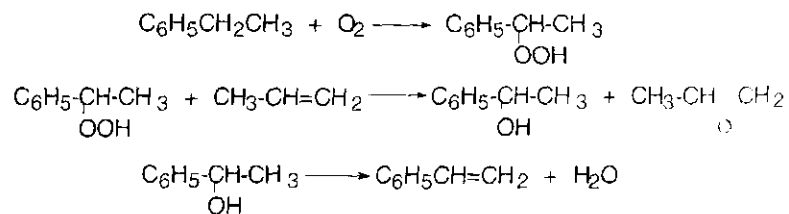


Etilbenzolun kükürd qazı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi daha perspektiv üsul hesab olunur:



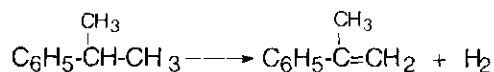
Bu halda, etilbenzolun katalizator üzərindən bir keçiddə stiroala çevrilməsi 60%-dən 90%-ə qədər artır.

Etilbenzoldan stirol və propilen-oksidin birgə alınma prosesi də sənayedə öz tətbiqini tapmışdır:



Yəqin ki, yaxın gələcəkdə stirolun vacib mənbələrinə biri pirokondensat olacaqdır. Məlumdur ki, neft karbohidrogenlərinin pirolizi (etilen və propilen almaq üçün) zamanı alınan maye məhsulun (pirokondensat) tərkibində müəyyən qədər stirol da olur. Onu həmin pirokondensatdan selektiv həlledicilərdən istifadə etməklə ekstraktiv rektifikasiya ilə ayırmaq olur.

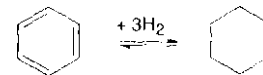
İzopropilbenzolin dehidrogenləşməsindən isə α -metilstirol alınır:



Dietilbenzolin dehidrogenləşməsindən əsasən etilvinilbenzol və divinilbenzol alınır. Onların nisbəti temperaturdan və həcmi sürətdən asılıdır. Temperaturun artması ilə divinilbenzolin çıxımı da artır. Həcmi sürət $0,5-0,7 \text{ s}^{-1}$, temperatur $520-550^\circ\text{C}$ olduqda etilvinilbenzolin çıxımı təqribən 30% olur, divinilbenzolin çıxımı isə 3-5%-dən çox olmur. Temperatur 620°C -ə qədər artırıldıqda isə etilvinilbenzolin çıxımı 20-22%-dək azalır. Divinilbenzolin çıxımı isə 30-36%-ə qədər artır. Dietilbenzolin dehidrogenləşdirilməsində əsas məqsəd divinilbenzolin almaqdır.

Göstərilən alkilbenzolin dehidrogenləşməsindən alınan alkenil aromatik birləşmələr müxtəlif məqsədlər üçün tətbiq olunan polimerlərin alınmasında monomer və ya somonomer kimi işlədilir. Məsələn, stirol-polistirolun, butadienstirol kauçukunun, stirol-akrilonitril sopolimerinin alınmasında geniş miqyasda tətbiq olunur. Stirol və divinilbenzol əsasında alınan tikili (üçölçülü) polimerlərin sulfolaşma məhsulu iondəyişdiricilər kimi işlədilir.

Aromatik birləşmələrin yüksək doymamışlığa malik olmalarına baxmayaraq onlar üçün birləşmə reaksiyaları az xarakterikdir. Məsələn, benzol olefinlərin hidrogenləşdiyi şəraitdə hidrogenləşmir. Bununla belə, aromatik birləşmələr müəyyən təzyiq altında, $180-200^\circ\text{C}$ temperaturda metal (Ni, Pt, Pd) katalizatorları üzərində uyğun tsikloalkanlara qədər hidrogenləşirlər:

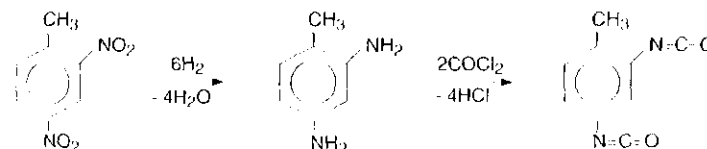


Benzol, tsikloheksen və stirolun nisbi hidrogenləşmə sürətləri uyğun olaraq 1, 150 və 900-ə bərabərdir

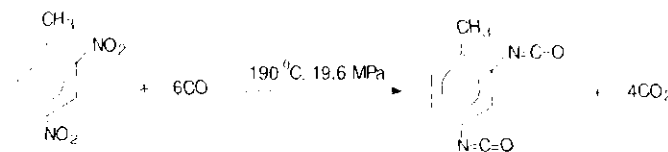
Sənayedə benzolin hidrogenləşmə reaksiyasından tsikloheksanın alınmasında istifadə olunur.

9.2.6. Aromatik karbohidrogenlərin digər çevrilmələri. Şəraitdən asılı olaraq toluolin nitrolaşmasından mono-, di- və polinitrobirləşmələr almaq olar. 2'4'6-Trinitrotoluol partlayıcı xassəyə malik olub, müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur.

2'4-Dinitrotoluol, poliuretanların istehsalında əsas monomer kimi işlədilən toluilendiizosianatın sintezində istifadə olunur:

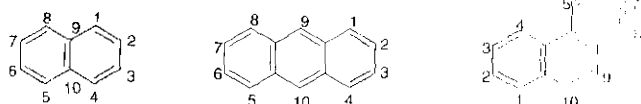


Toluilendiizosianatın birbaşa alınması daha səmərəli üsul hesab olunur. Proses maye fazada, metallik kompleks birləşmələr əsasında alınmış katalizatorlar iştirakı ilə, 2,4-dinitrotoluolin karbonilləşməsi ilə aparılır:

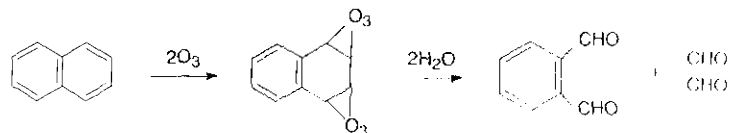


Benzol kimi, naftalin və politsiklik birləşmələr də (fenantren, antrasen, xrizen, piren) Hükkel $(4n+2)$ qaydasına tabe olurlar. Bu birləşmələr də koplana bilər, yəni bir müstəvi üzərində yerləşirlər və onlarda qoşulma yüksəkdir. Buna görə də kondensləşmiş aromatik birləşmələr də benzol kimi elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olurlar.

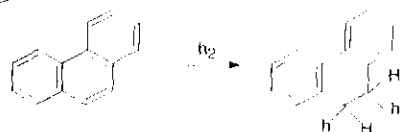
Bütün kondensləşmiş aromatik birləşmələr müəyyən dərəcədə doymamış birləşmələrə yaxınlaşır. Belə ki, naftalin benzola nisbətən az davamlı və daha yüksək reaksiya-yagirmə qabiliyyətinə malikdir. Benzol molekulunda bütün C-C əlaqələri eyni qiymətli olduğu halda, bundan fərqli olaraq, naftalin molekulunda və politsiklik aromatiklərdə əlaqələr eyni qiymətli deyildir. Məsələn, 6



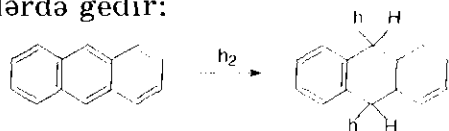
Naftalin molekulunda 2-3 və 6-7 əlaqələrinə nisbətən 1-2, 3-4, 5-6 və 7-8 C-C əlaqələrinin doymamışlığı daha çoxdur (rabitənin uzunluğu azdır):



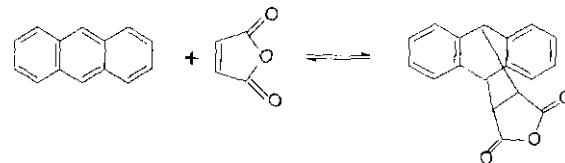
Fenantren molekulunda 9-10 C-C əlaqəsinin təbiəti ikiqat rabitəyə yaxınlaşır. Ona görə də bu əlaqə üzrə birləşmə reaksiyası (məs., hallogenləşmə) benzola nisbətən yüksək sürətlə gedir:



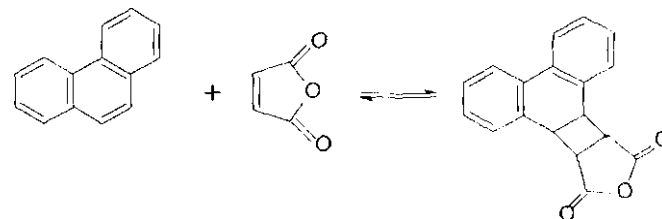
Antrasen molekulunda birləşmə reaksiyası 9 və 10 mezo-vəziyyətlərdə gedir:



Neft fraksiyalarından antrasen və fenantren sırası birləşmələrini ayırmaq üçün onların malein anhidridi ilə birləşmə reaksiyalarından geniş istifadə olunur. Malein anhidridinin antrasenə və ya onun törəmələrinə birləşməsi Dils-Alder reaksiyası üzrə gedir:



Fraksiyadan antrasen birləşmələri ayrıldıqdan sonra, fenantren və onun törəmələrini malein anhidridi ilə foto-kondensləşmə reaksiyası ilə ayırmaq olur:



Benzol və naftalin karbohidrogenləri isə malein anhidridi ilə göstərilən adduktu əmələ gətirmirlər.

Naftalin və onun mono- və polimetiləvəzli törəmələri pikrin turşusu ilə stabil kristallik π -kompleksi əmələ gətirir. Naftalin sırası karbohidrogenlərinin bu xassəsindən istifadə etməklə onları neft fraksiyalarından ayırmaq olar.

Aromatik karbohidrogenlər bifunksional katalizatorlar iştirakı ilə (riforminq şəraitində 493°C temperaturda, $4s^{-1}$ həcmi sürətlə, hidrogen təzyiqi altında) izomerləşmə prosesinə məruz qalır. Bifunksional katalizator kimi, Pt/ Al_2O_3 -dən istifadə olunur. Burada Pt-hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici funksiyamı, Al_2O_3 -isə aktiv turşu mərkəzlər saxlamaqla proton vermə funksiyasını yerinə yetirir. m-Ksilolun o- və p-ksilollara izomerləşmə reaksiyasının sxemini aşağıdakı kimi yazmaq olar.

NEFTİN HETEROATOMLU BİRLƏŞMƏLƏRİ
VƏ MİNERAL KOMPONENTLƏRİ

10.1. Ümumi məlumat

Bütün neftlərin tərkibində karbohidrogenlərlə (parafin, naften, aromatik) yanaşı xeyli miqdar oksigenli, kükürlü və azotlu birləşmələr də olur. Bunlara ümumi şəkildə neftin heteroatomlu birləşmələri də deyilir. Bu sinif birləşmələrin miqdarı neftin yaşı və mənşəyindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir.

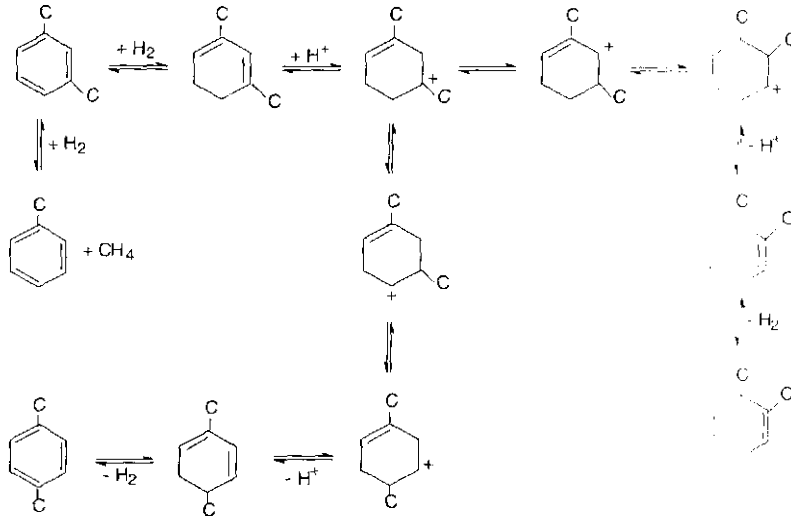
Neftin tərkibində kükürdün miqdarı 0'01-dən 5-7%-ə qədər olur, bu miqdar təxminən 0'1-70% kükürlü birləşmələrə uyğun gəlir. Az kükürlü neftlərə Markov mədənləri (İrkutsk vilayəti) – 0'004%, Suraxanı – 0'13%, Balaxanı – 0'19% neftlərini; kükürlü və çox kükürlülərə isə – Arlan – 3'04%, Uç-kızıl – 5-7% və s. neftlərini misal göstərmək olar.

Neftdə oksigenin miqdarı 0'05%-dən 3'6%-ə qədər olur ki, bu da 0'5-40% oksigenli birləşmələrə uyğun gəlir. Oksigenlə zəngin neftlərə Suraxanı – 0'52%, Balaxanı – 0'42%, Osinov (Perm vilayəti) – 0'97%, Dolinsk (Ukrayna) – 0'97% mədənləri neftlərini misal göstərmək olar.

Neftin tərkibində kükürd və oksigenə nisbətən azotun miqdarı az olur ($\leq 1'7\%$). MDB ölkələri neftlərində azotun miqdarı 0'01-dən (Markov neftləri) 0'4%-ə qədər olur. Uç-kızıl neftləri (0'82%) istisnaq təşkil edir.

Heteroatomlu birləşmələr neft fraksiyalarında bərabər paylanmur. Onların çox hissəsi əsasən ağır fraksiyaların, xüsusilə qatran-asfalt birləşmələrin tərkibinə daxil olur. 400-450°C-dən yuxarıda qovulan neft fraksiyasının növündən asılı olaraq tərkibi tam heteroatomlu birləşmələrdən ibarət ola bilər. Kükürd və oksigenin fraksiyalarda azotun isə müxtəlif neftlər üzrə paylanması 10.1-3 cədvəllərində verilir.

Cavan neftlərin tərkibində qatran-asfalt birləşmələrinin miqdarı çox olduğundan onların tərkibində kükürd,



p-Ksilolun oktan ədədi m-ksiloldan daha yüksəkdir, ən başlıcası isə o- və p-ksilollar daha qiymətli ikinci birləşmələr hesab olunurlar. o- və p-ksilolların tətbiq sahələri əvvəldə verilmişdir.

oksigen və azotun miqdarı da artıq olur.

Cədvəl 10.1
MDB ölkələrinin kükürlü və yüksək kükürlü neftlərində kükürdün fraksiyalarda paylanması, % (kütlə)

Region	Fraksiya, °C			
	Q.b. -120	120-200	200-250	250-300
Başqırdıstan	0`02-0`57	0`08-1`74	0`35-2`50	0`67-3`95
Tatarıstan	0`02-0`25	0`05-1`04	0`17-2`29	0`72-3`13
Kuybışev vilayəti	0`01-0`27	0`02-0`75	0`02-1`61	0`07-3`18
Orenburq vilayəti	0`01-0`18	0`11-0`67	0`38-1`17	1`18-2`40
Perm vilayəti	0`02-0`10	0`06-0`59	0`12-1`56	0`25-2`59
Sibir	0`01-0`05	0`02-0`36	0`16-0`72	0`43-1`56

Cədvəl 10.2
Neft fraksiyalarında naften turşularının miqdarı, % (kütlə)

Neft	Xam neft	Distillat				Silindir
		Solyar	Qazoyl	Veretyon	Maşın	
Balaxanı	1`76	2`48	1`60	2`98	2`68	1`90
Qrozmı	1`00	1`60	4`10	4`00	-	3`00
Suraxanı	0`20	0`15	0`15	0`16	0`17	0`26
Kalujsk	0`80	0`60	5`60	5`30	4`30	3`20
Dossor	0`80	-	0`8	1`10	2`70	1`60

Cədvəl 10.3
Müxtəlif neftlərdə azotun ümumi miqdarı

Neft	Azotun ümumi miqdarı
Əlcəzair	2`17
Tuymazi	0`14
Xaudağ	0.42
Ventura	0.01

Neftin tərkibində kükürdün miqdarı başqa heteroatomlu birləşmələrə nisbətən daha çox olur. MDB ölkələri neftlərinin bir qismi kükürd və azotlu birləşmələrlə zəngindir. Ural və Sibir neftlərinin tərkibində kükürd və azotun miqdarı daha çox olur. Bu elementlərin nisbətindən alınan orta qiymət, neftin mənşəyindən asılı olaraq - 6`8% təşkil edir.

Neftin heteroatomlu birləşmələri arasında müəyyən miqdarı asılılıq vardır. Kükürdün miqdarı 1%-dən 3%-ədək artdıqda əsasi xassəli birləşmələrə aid azotun miqdarı 0`025%-dən 0`07%-ədək artır. Qatran və asfalten maddələrin miqdarı 30%-ə qədər artdıqda ümumi azotun miqda-

rı 0`03%-dən 0`35%-ədək artır. Kükürdün ümumi miqdarı ilə, ümumi və əsasi azotun miqdarı arasında xətti asılılıq mövcuddur.

Ümumiyyətlə neftin çıxarılma yerindən (bəzi hallarda hətta eyni maddədən) və dərinliyindən asılı olaraq onların element və qrup tərkibləri, həmçinin fiziki-kimyəvi xassələri nəzərə çarpacaq dərəcədə fərqlənirlər.

Neftin mineral komponentlərinə, neftdə olan duzlar (turşuların metallarla əmələ gətirdiyi), metal kompleksləri, həmçinin kolloid dispers mineral maddələr aiddir. Bu maddələrin tərkibinə daxil olan elementlərə (10⁻⁸%-dən 10⁻²%-ə qədər) mikroelementlər də deyilir.

10.2. Neftin oksigenli birləşmələri

Neftin oksigenli birləşmələrinə - turşular, fenollar, ketonlar, efirlər və laktonlar, həmçinin furan və anhidrid birləşmələri aiddir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca, oksigenli birləşmələrin də miqdarı artır. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, oksigenin əsas hissəsi (Dobryanskiyin məlumatına görə 90-95%) qatran və asfaltenlərin tərkibində olur. Fraksiyaların istər saxlanması və istərsə də emalı zamanı oksigenli birləşmələrin tərkibində olan oksigenin miqdarının artması, qeyri-stabil birləşmələrin oksidləşməsi hesabına baş verə bilər.

Neftin oksigenli birləşmələrinin miqdarı onun geoloji yaşı və əlaqədə olduğu süxurun təbiəti ilə sıxı surətdə əlaqədardır. Belə ki, müxtəlif neftlərin analizindən alınan ümumiləşdirilmiş nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, oksigenin orta miqdarı (%-lə) 0`2-dən (paleozoy qalıqlarında) 0`40-ədək (kaynazoy) artır. Karbonat süxurları ilə əlaqəli neftlərdə isə oksigenin miqdarı neftin yaşı artdıqca azalır. Amma qumdaşı ilə əlaqəli neftlərə nisbətən eyni yaşlı karbonat süxurları ilə əlaqəli neftlərdə oksigenin miqdarı çox olur.

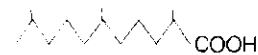
Neftin oksigenli birləşmələri içərisində turşular və fenollar miqdarca daha çox olur. Bu birləşmələr turşu xassəsinə malik olduqlarına görə istər neftdən və istərsə də neft fraksiyalarından qələvilərin köməyiylə ayrılabilir.

Onların ümumi miqdarı adətən turşu ədədi, yəni 1q neft məhsuluna sərf olunan KOH-ın mq-la miqdarı ilə müəyyən edilir. Bütün oksigenli birləşmələr kimi, turşu xassəli maddələrin miqdarı da neft yatağının dərinliyi və yaşı artdıqca azalır.

İndiki dövrə qədər turşu və fenolların analitik ayrılma çətinliyi, neftin tərkibində onların hansı nisbətə olması haqqında dəqiq məlumat verməyə imkan vermir. Turşuların fenollardan çox olması fikri (əvvəllər qəbul olunmuş) son məlumatlara görə yalnız qədim neftlərə (palezoy) aiddir. Qədim neftlərdə turşuların miqdarı (turşu məhsullarına görə hesablanmışdır) 52%-dən 80%-ə, fenolların miqdarı isə 20%-dən 48%-ədək dəyişir, orta yaşlı neftlərdə (mezazoy) turşuların miqdarı - 58%, cavan neftlərdə (kaynozoy) isə 30-32%-dən çox olmur.

Hələ də neytral oksigenli birləşmələrin (xüsusilə neftin ağır hissəsində) miqdarı haqqında dəqiq məlumat yoxdur. Çünki onların dəqiq ayrılma üsulu işlənib hazırlanmamışdır.

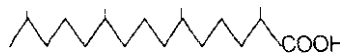
Oksigenli birləşmələrdən neft turşuları daha çox öyrənilmişdir. «Neft turşuları» dedikdə, neftin tərkibinə daxil olan bütün alifatik, alitsiklik (naften), aromatik, hibrid quruluşlu turşular nəzərdə tutulur. Benzin fraksiyasında yalnız alifatik turşulara rast gəlinir. Çünki aromatik və alitsiklik turşuların ən sadə nümayəndələrinin qaynama temperaturu 200°C-dən yuxarıdır. Bu turşular əsas etibarilə normal və ya az şaxələnməmiş quruluşda olurlar. Alifatik turşular, həmçinin yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyalarda da olur. Son illərə qədər neftdən molekulunda 25-ə qədər karbon atomu saxlayan bütün normal quruluşlu turşular ayrılmışdır. Nisbətən yüksək qaynama temperaturu neft fraksiyalarında iki və daha çox metil qrupu saxlayan şaxəli quruluşlu alifatik turşuların da olması müəyyən edilmişdir. Çox sayda metil qrupu saxlayan alifatik turşulardan ən maraqlıları izoprenoid quruluşa malik turşulardır:



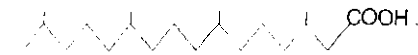
2, 6, 10- trimetilundekano turşusu



3, 7, 11- trimetildodekano turşusu



2, 6, 10, 14- tetrametilpentadekano turşusu



3, 7, 11, 15- tetrametilheptadekano turşusu

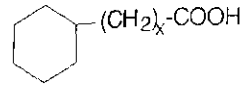
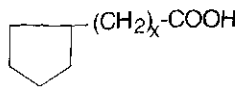
Alifatik sıra turşularının quruluşu həmin fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin quruluşu ilə sıxı surətdə əlaqədardır.

Alitsiklik turşuların miqdarı naften əsaslı neftlərdə daha çox, parafinli neftlərdə isə az olur. Kütkürlü neftlərdə isə onlar yox dərəcəsindədir. Bu turşuların miqdarı müxtəlif neftlərdə müxtəlif olub, 0,03-3,0% intervalında dəyişir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca alitsiklik turşuların miqdarı (müəyyən fraksiyaya qədər) artır. Maşın yağı fraksiyasından sonra isə onların miqdarı azalmağa başlayır. Bu hal distillə zamanı alitsiklik turşuların parçalanması ilə əlaqələndirilir. Neftin orta və yüksək fraksiyalarından ayrılan turşular əsasən naften turşularından ibarət olur.

Naften turşularını ilk dəfə 1874-cü ildə Eyxler kerosin fraksiyasını qələvilərlə təmizləyərkən müəyyən etmişdir. Uzun müddət «naften turşuları» termini «neft turşuları» termini ilə eyniləşdirilmişdir. Bu, müəyyən dərəcədə onunla izah olunmuşdur ki, əvvəllər neft çox da dərin olmayan laylardan çıxarıldı və belə neftlərdə əsasən cavan naften əsaslı neftlər olmuşdur. Həmin neftlərdə olan bütün turşuların ümumi cəminin 90-95%-i naften turşularının payına düşür. Buna görə də əvvəllər neftin tərkibində olan turşulara «naften turşuları» deyilmişdir.

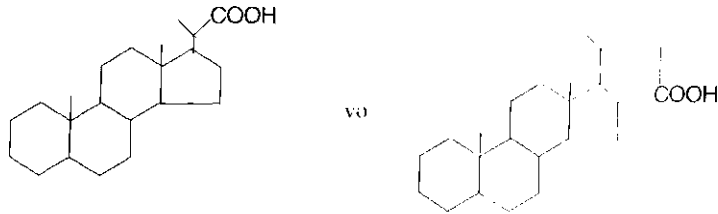
Neftin tərkibində beş və altıüzvlü həlqələrdən təşkil olunmuş (mono-, bi- və s. beş həlqəyə qədər) naften turşuları olur. Karboksil qrupu ola bilər ki, həlqəyə bilavasitə, yaxudda bir və ya bir neçə metilen qrupları ilə birləşsin:



X = 0, 1, 2 və s.

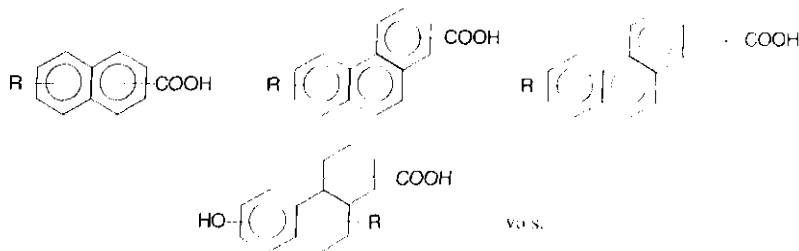
Polimetilen həlqəsi birdən üçə qədər metil qrupu saxlaya bilər. Həlqənin bir karbon atomuna iki metil qrupunun (hem-əvəzli) birləşməsi hallarına da təsadüf edilir.

Politsiklonaftən turşuları, molekulu təşkil edən bütün həlqələrin, əsas etibarilə altıüzvlü həlqələrin vahid bir sistemdə kondensləşməsi kimi qəbul olunur. Kondensləşməmiş polimetilen həlqəli turşuların olması barəsində isə hələ heç bir məlumat yoxdur. Neftin tərkibində üçhəlqəli naftən turşularının miqdarı (0,05%, neftə görə) iki- və birhəlqəliyə nisbətən az olur. Tetratsiklik naftən turşularının miqdarı 0,033%-dən az olur. Bu növ turşular (steroid quruluşlu) son vaxtlar identifikasiya edilmişdir:



Pentatsiklik turşuların hələlik bir nümayəndəsi ayrı-laraq identifikasiya edilməmişdir.

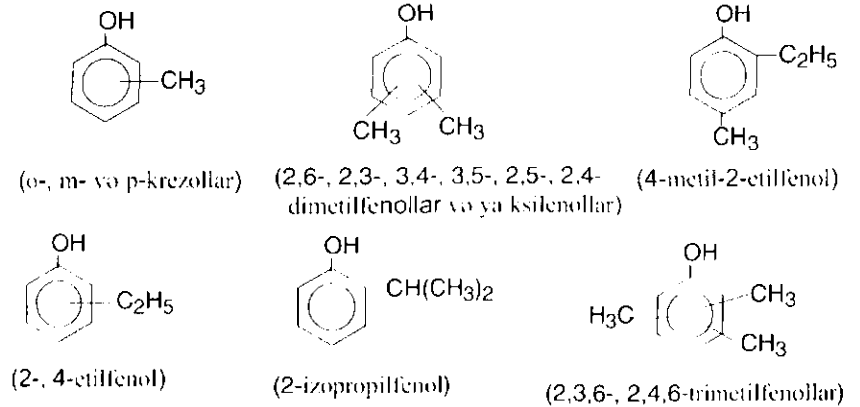
Neftin tərkibində alifatik və naftən turşularından başqa müxtəlif aromatik və qarışıq (hibrid) quruluşlu naftən-aromatik turşular da olur:



Bundan başqa neftin qatran-asfalt hissəsində oksigendən başqa kükürd və azot saxlayan asfaltogen turşuları da vardır. Hələ onların quruluşları dəqiq müəyyən edilməmişdir.

Neft fenolları. Neftin tərkibində xeyli miqdarda fenol birləşmələrinin olmasına baxmayaraq, onlar hələ lazımı qədər öyrənilməmişdir. Aşağı molekul kütləli fenollar (C₆-C₉) nisbətən yaxşı öyrənilmişdir.

Oksigenli birləşmələr içərisində fenollar neftin tərkibində miqdarına görə turşulardan sonra ikinci yeri tutur. Neftin tərkibində fenolun aşağıda göstərilən törəmələri aşkar edilmişdir:

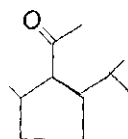


Yüksək neft fraksiyalarında altı kondensləşmiş nüvəli fenollar da iştirak edir. Lakin onların quruluşu hələ müəyyən edilməmişdir. Politsiklik fenolların alkil radikalı doymuş həlqə saxlaması da inkar edilmir. Fenol hidrok-sili saxlayan birləşmələrdə aromatik həlqələrin sayı art-dıqca, alkil qruplarının sayı azalır.

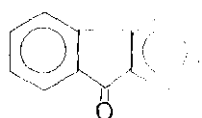
Fenol sırası birləşmələri, oksidləşdirici-reduksiyaedi-ci xassəli, yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik maddələr olub, neft məhsullarının istismar xassələrinə mənfi təsir göstərir. Digər tərəfdən isə onlar üzvi və neft-kimyəvi sintezdə böyük əhəmiyyət kəsb edirlər. Buna görə də neft emalı sənayesində fenol sırası birləşmələrinin su-dan və ya neft məhsullarından səmərəli ayrılma üsulunun işlənilməsi hazırlanması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu həm də ekoloji cəhətdən faydalıdır.

ABS-da neft emalında işlədilən sulardan min tonlarla fenol ayrılmışdır.

Neytral oksigenli birləşmələr. Bu sinif birləşmələr çox az öyrənilmişdir, çünki bunlarla əlaqədar sistemli tədqiqat işləri aparılmamışdır. Bunlardan daha çox nəzərə çarpmanı ketonlardır. Kaliforniya neftinin benzin fraksiyasından ketonun 6 fərdi nümayəndəsi ayrılmışdır: aseton, metiletil-, metilpropil-, metilizopropil-, metilbutil- və etilizopropil ketonlar. Bəzi neftlərdə ketonlar neytral alifatik oksigenli birləşmələrin əsas hissəsini təşkil edir. Orta və yüksək fraksiyaların tərkibində tsiklik ketonların olması da aşkar edilmişdir:

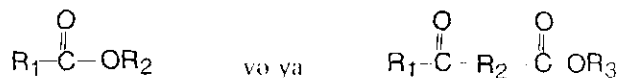


asetilizopropil-
metilsiklopentan

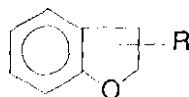


fluorenon

Neftin neytral oksigenli birləşmələrinə həmçinin mürəkkəb və sadə efirlər də daxildir. Mürəkkəb efirlərin çoxu yüksək fraksiyalara və ya neft qalıqlarının tərkibinə daxil olur. Onlardan çoxu bəzən daxili efirlər - laktonlar kimi təsəvvür olunan aromatik birləşmələrdir. Kaliforniya neftlərindən aşağıdakı növ doymuş efirlərin tapılması barəsində məlumat vardır:



Bir çox tədqiqatçıların fikrincə sadə efirlər furan tipli - tsiklik birləşmələrdir. Məs., Kaliforniya neftində alkildihidrobenzofuranlar (kumaronlar) aşkar edilmişdir:



Sibir neftlərində di- və tribenzofuranlar, həmçinin onların dinaftenon törəmələri tapılmışdır.

Yuxarıda baxılan neftin bütün oksigenli birləşmələrindən yalnız naften turşuları və onların duzları sənaye əhəmiyyətlidir. Hələ XX əsrin başlanğıcında neftin kerosin və dizel yanacaqlarının qələvi ilə təmizlənməsi zamanı çox tonnajlı məhsul alınmışdır. Həmin texniki məhsula «milonaft» adı verilmişdir. «Milonaft» kristallaşmayan vazelin şəkilli qatı məhsuldur.

Qələvi metallarla alınmış naftenatlardan («milonaft») uzun illərdən bəri yuyucu və təmizləyici vasitə kimi istifadə olunur. Qələvilərlə işləmə zamanı neft məhsullarından ayrılan neft turşularının duzlarını, mineral turşularla işlədikdə ilkin turşu qarışığı bərpa olunur. Bu qarışıqda isə «asidol» (texniki adı) deyilir. İstər milonaft və istərsə də asidol yüksək səthi aktivliyə malikdirlər.

Naften turşularının natrium və kalium duzları emulsiya yağlarının alınmasında emulqator, neftin susuzlaşdırılmasında deemulqator və yuyucu vasitə kimi işlədilir.

Kobalt-, manqan-, sink-, dəmir-, qurğuşun-naftenatlar lak boya sənayesində sikkativ (əlifin polimerləşməsini sürətləndirən), kalsium- və alüminium-naftenatlar konsistent yağlayıcıların alınmasında qatılaşdırıcı, kalsium və sink duzları motor yağlarına dispersləşdirici aşqar kimi işlədilir. Mis duzları ağac və parçaların bakteriyaların təsirinə qarşılaşdırılmasının qarşısını alır. Alüminium duzlarının skibidarda məhlulundan lak kimi istifadə olunur.

Neft turşularının natrium duzunun dixlorethanla qarşılıqlı təsirinə alınan mürəkkəb efirlər kauçuk və rezinlərə dibutilftalatı və dibutilsebasionatı əvəz edən plastifikator kimi əlavə edilir. Neft turşularının yağ spirtləri ilə əmələ gətirdiyi mürəkkəb efirlərdən sintetik baza yağı kimi istifadə olunur.

Neft turşularının ammoniyak və aminlərlə əmələ gətirdiyi duzlar, amidlər, dördlü ammonium duzları deemulqator, dispersləşdirici və yuyucu aşqarlar kimi istifadə oluna bilər.

Neft turşularından sərbəst halda, yeyilmənin qarşısını alan aşqar kimi reaktiv yanacaqlarına əlavə olunur. İşlədilən yağın turşu ədədi 270-dən artıq olmamalıdır:

$$\text{turşu ədədi} = 56,1 \cdot 10^3 / M.$$

Neft turşularının kobalt duzundan tsikloheksanın

tsikloheksanona oksidləşməsində katalizator kimi istifadə olunur.

10.3. Neftin kükürlü birləşmələri

Kükürlü birləşmələrə az və ya çox miqdarda bütün neftlərdə rast gəlinir. Karbonat süxurları ilə əlaqəli neftlərdə kükürlü birləşmələrin miqdarı daha çox olur. Qum daşı ilə əlaqəli neftlərdə isə kükürlü birləşmələrin miqdarı 2-3 dəfə az olur. 1500-2000 m dərinlikdə (neftin əsas əmələgəlmə təbəqəsində) yerləşən neftlərin tərkibində onların miqdarı maksimuma çatır.

Kükürdün miqdarına görə neftlər dörd yerə bölünür: kükürdsüz (0,2%-dək), az kükürlü (0,2-1,0%), kükürlü (1-3%), çox kükürlü (>3%). Dünyada çıxarılan kükürlü neftlərin miqdarı günü-gündən artmaqdadır. Hazırda kükürlü neftlər mineral yağların alınmasında demək olar ki, əsas xammaldır.

Neftin oksigenli birləşmələri kimi, kükürlü birləşmələr də fraksiyalar üzrə bərabər paylanır. Adətən fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı da artır. Kükürlü bir neftin dar fraksiyalarında kükürdün paylanmasına nəzər salaq: neftin özündə – 1,86%, 200°C-ə qədər qaynayan fraksiyasında – 0,25%, 200-300°C fraksiyasında – 1,33%, 300-350°C fraksiyasında – 1,84%, 350-450°C fraksiyasında – 2,57% (yağ fraksiyası). Başqa heteroatomlu birləşmələrin əsas hissəsinin qatran-asfalt qalıqlarının tərkibinə daxil olmasından fərqli olaraq, kükürlü birləşmələrin xeyli hissəsi distillat fraksiyalarının tərkibinə daxil olur. Məsələn, Volqa-Ural və Qərbi Sibir neftlərində kükürdün 60%-ə qədəri 450°C-ədək qaynayan fraksiyaların tərkibinə daxil olur.

Neftin tərkibinə kükürd, həll olmuş elementar kükürd, hidrogen-sulfid, merkaptanlar, sulfidlər, disulfidlər, tiofenin törəmələri və həmçinin də eyni molekulda kükürd-, oksigen-, azotsaxlayan mürəkkəb quruluşlu birləşmələr şəklində daxil olur.

Hazırda neftin yüngül və orta fraksiyalarından göstərilən sinif birləşmələrdən 250-ə qədəri ayrı-ayrı identifikasiya edilmişdir. Bu sahədə R.D.Obolentsev, S.Q.Qusinski, E.N.Korolyov, İ.A.Rubinşteyn, K.İ.Conson, D.Smit,

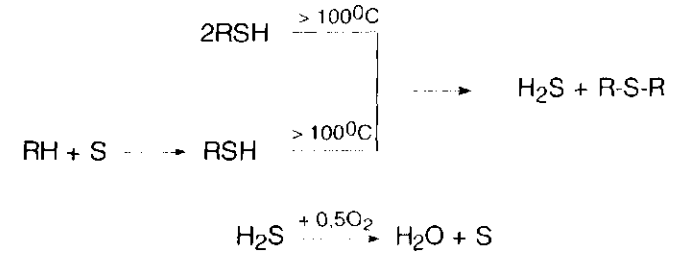
K.İ.Tomson və başqalarının işləri təqdirə layiqdir.

Neft və neft distillatlarında hələ də tərkibi müəyyən edilməmiş külli miqdar kükürlü birləşmələr vardır.

Kükürlü birləşmələri aktivliyinə və termiki stabilliklərinə görə üç qrupa bölmək olar: merkaptanlar, hidrogen-sulfid və elementar kükürd; sulfidlər və disulfidlər; həlqəvi quruluşlu kükürlü birləşmələr.

Elementar kükürd, hidrogen-sulfid və merkaptanlar.

Elementar kükürd neftin tərkibinə həll olmuş (0,0001-0,1%-ə qədər) şəkildə daxil olur. Hidrogen-sulfidə neftlərdə daha tez-tez təsadüf edilir. Onun miqdarı təyin edilərkən neftin 100°C-dən yüksək temperatura qədər qızdırılması zamanı az stabil olan kükürlü birləşmələrin parçalanmasından hidrogen-sulfidin alınması nəzərə alınmalıdır. Elementar kükürd və hidrogen-sulfid neftin bilavasitə kükürlü birləşmələri hesab olunmur. Neftdə olan sərbəst kükürdün hesabına da onun miqdarı arta bilər:



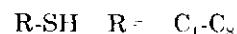
Sxemdən göründüyü kimi, sərbəst kükürd, hidrogen-sulfid və merkaptanlar müəyyən şəraitdə bir-birinə çevrilir. Obolentsev və başqaları müəyyən etmişlər ki, elementar kükürdə yalnız əhəng daşı və ya sulfat-dolomit çöküntüləri ilə əlaqəli neftlərdə rast gəlinir.

Neftin tərkibində sərbəst kükürd və hidrogen-sulfidin miqdarı çox az olduğundan onlar xammal kimi əhəmiyyət kəsb etmirlər. Lakin istər kükürd və istərsə də hidrogen-sulfidin metallara qarşı çox aqressiv (korroziya-edici kimi) olmaları, onların az miqdarının belə nəzərə alınmasını tələb edir.

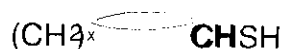
Merkaptanların (tiollar və ya tiospirtlər) miqdarına görə neftlər iki növə - merkaptanlı və merkaptansız neftlərə bölünür. Birinci neftlərə əhəng süzgəcləri ilə əlaqəli

parafinli neftlər, ikinci növ neftlərə qumdaşı kollektorlarında yığılan neftlər aiddir. Merkaptanlar distillə zamanı əsasən benzinin və az miqdarda kerosin fraksiyasının tərkibinə daxil olur. Fraksiyalarda olan kükürlü birləşmələrin miqdarının 40-50%-dən 70-75%-ədək merkaptanların payına düşür. Fraksiyaların qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı kəskin azalır, 300°C-dən yuxarıda qaynayan fraksiyalarda isə praktiki olaraq olmur. Ümumiyyətlə neftin tərkibində merkaptanların miqdarı az olur. Lakin elə neft və qaz kondensatlar vardır ki, onların tərkibində merkaptanların miqdarı daha çox olur. Məsələn, İrkutsk və Orenburq yataqlarından çıxarılan qaz kondensatlarının tərkibində olan 0,96-1,24% ümumi kükürdün 0,96-0,97%-i merkaptan kükürdüdür. Hazırda neftdən molekulunda 1-dən 8-ə qədər karbon atomu saxlayan 50-dən çox müxtəlif quruluşlu merkaptanlar ayrılmışdır. Onlardan 40-ı alkilmerkaptanlar, 6-sı tsiklomerkaptan və tiofenollardır. Alkilmerkaptanların quruluşunda olan maraqlı xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, SH-grupu əsas etibarilə ikili və üçlü karbon atomuna (çox az hallarda birli) birləşmiş olur:

Düz və şaxələnmiş alifatik sıra merkaptanları (tiollar):

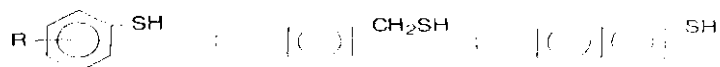


Beş və altıüzvlü tsiklik merkaptanları:



$$x = 4, 5$$

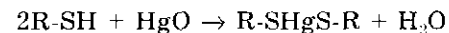
Aromatik sıra merkaptanları:



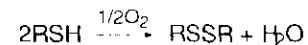
Daha müəkkəb qarışıq quruluşlu merkaptanlar. Bütün merkaptanlar, xüsusilə onların kiçik nüma-

yəndələri çox kəskin xoşa gəlməyən iyidirlər.

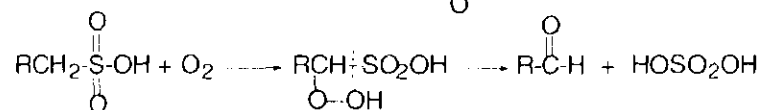
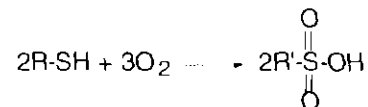
Merkaptanlar yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik birləşmələrdir. Onlar zəif turşu xassəsinə malik birləşmələr olduğuna görə ağır metalların oksidləri və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun merkaptidlərə çevrilirlər:



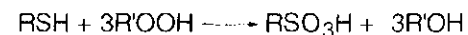
Merkaptanların molekul kütləsi artdıqca onların əmələ gətirdiyi merkaptidlərin suda hidrolizi asanlaşır. Buna görə də yüksək molekul kütləli merkaptanların neft və neft məhsullarından qələvilərin köməyiylə ayrılması çətinləşir. Merkaptanlar aşağı temperaturda (25°C) zəif oksidləşdiricilərin təsirinə məruz qalaraq disulfidlərə çevrilir.



Lakin qüvvətli oksidləşdiricilərin (HNO₃, KMnO₄, H₂SO₄) təsiri ilə merkaptanlar sulfoturşulara və hətta sulfat turşusuna qədər oksidləşir. Oksidləşmə dərinliyi C-S və S-H əlaqələrinin davamlılığı ilə əlaqədardır. Bu isə öz növbəsində radikalların quruluşundan asılıdır:



Merkaptanlar neft və neft məhsullarının tərkibində əmələ gələn hidroperoksidlərin təsiri ilə asanlıqla oksidləşir və nəticədə uyğun sulfoturşu və spirt alınır:



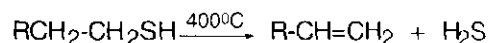
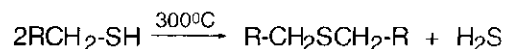
Reaksiyanın sxemindən görünür ki, merkaptanlar neft

karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin qarşısını alır. Digər tərəfdən isə alınan sulfoturşu metal səthlərini korroziyaya uğradır.

Müəyyən edilmişdir ki, merkaptan molekullarında olan karbohidrogen radikalının quruluşu hidroperoksidlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürətinə təsir etmir.

Arilmerkaptanlarda -SH qrupunda olan hidrogen daha mütəhərrik olduğundan onlar daha dərin oksidləşmə prosesinə məruz qalaraq aktiv korroziyaedici turşular əmələ gətirirlər

Merkaptanlar, xüsusilə onların yüksək molekullu homoloqları termiki cəhətdən davamlı birləşmələr deyil və 100°C temperatūra qədər parçalana bilir. Aşağı nümayəndələrini 300°C-ə qədər qızdırdıqda uyğun sulfidə və hidrogen-sulfidə, daha yüksək temperaturda isə uyğun olefin və hidrogen-sulfidə parçalanır:



Merkaptanlar kauçuk istehsalında polimerləşmə proseslərində tənzimləyici kimi tətbiq olunur. Onların bəzi törəmələri, o cümlədən amintiollar polimerlərin oksidləşməsinin qarşısını almaq üçün stabilizator kimi tətbiq olunur. 3,5-Ditretbutil-4-hidroksibenzilmerkaptan yüksək keyfiyyətli antioksidləşdirici kimi reaktiv yanacaqlarına əlavə olunur.

Sulfid və disulfidlər. Sulfidlər (tioefirlər) praktiki olaraq bütün neftlərdə, hətta az kükürlü Bakı neftlərində belə olur. Neftin benzin və orta fraksiyalarında sulfidlərin miqdarı daha çox olur. Neftin kükürlü birləşmələrinin ümumi miqdarının 50-70%-i göstərilən fraksiyaların tərkibinə daxil olur. Ağır qazoyl fraksiyasında isə aromatik kükürlü birləşmələrin peyda olması hesabına onların miqdarı xeyli azalır.

Neft sulfidləri iki qrupa bölünür: açıq zəncirdə kükürd atomu saxlayan sulfidlər (dialkilsulfidlər və ya tioalkanlar) və kükürd atomu polimetilen həlqəsinə daxil olan tsiklik sulfidlər və ya tiotsiklanlar. Dialkilsulfidlərə daha

çox parafin əsaslı, tsiklik sulfidlərə isə naften əsaslı və naften-aromatik neftlərdə rast gəlinir.

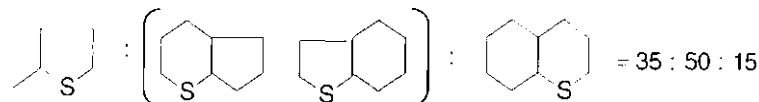
Dialkilsulfidlər (R-S-R') əsasən neftin benzin və kerosin fraksiyalarında aşkar edilmişdir və sulfidlərin əsas kütləsini təşkil edir. Fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı azalır, 300°C-dən yuxarıda isə demək olar ki, dialkilsulfidlər olmur. Q.D.Qalperin müəyyən etmişdir ki, karbon atomlarının sayı üçdən çox olan karbohidrogen radikalı daha çox ikili karbon atomları (birlilərlə müqayisədə) ilə kükürdə birləşir. Ona görə də kükürd atomuna nəzərən α -vəziyyətdə əvəzedicisi olan tioalkan izomeri üstünlük təşkil edir. Sulfidlərin 50-dən çox izomeri, o cümlədən C₂-C₆-nın bütün mümkün olan izomerləri identifikasiya edilmişdir. Alkilsikloalkilsulfid və alkilarilsulfidlər haqqında məlumatlar hələ azlıq təşkil edir. Bunlardan bəziləri Amerika neftlərindən ayrılaraq identifikasiya edilmişdir.

Dialkil-, alkilaril-, diaril- və ariltioalkilsulfidlər və onların törəmələrinin kimyəvi formulaları belədir:

- R-S-R', R, R' = C₂-C₈ normal və izoquruluşlu alifatik;
- C₆H₅-S-C₆H₅, C₆H₅-S-R, C₆H₅-R-S-C₆H₅ aromatik və alkilaromatik sıranın sulfidləri.

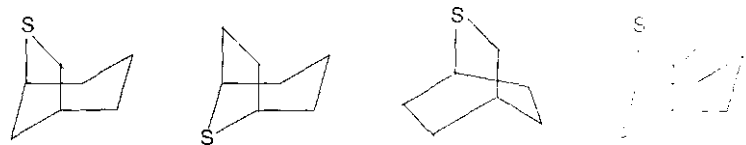
Tsiklik sulfidləri (tiotsiklan) termiki davamlılığına görə (III), başqa xassələrinə (fiziki-kimyəvi) görə isə (II) qrup kükürlü birləşmələrə daxil etmək olar.

Tsiklik sulfidlər, bir çox neftlərin orta fraksiyalarının sulfidlərinin çox hissəsini təşkil edir. Kükürd atomu saxlayan həlqə ola bilər ki, kondensləşmiş tsiklik (7 həlqəyə qədər) karbohidrogen sistemi ilə birləşməmiş olsun. Kükürd daxil olan tsiklin 60-70%-i tsiklopentanlardan, 30-40%-i isə tsikloheksanlardan ibarətdir. Kükürd saxlayan tsiklə birləşmiş karbohidrogen həlqəsi beş- və altıüzvlü ola bilər. Məsələn, Amerika neftlərində aşağıdakı nisbətlərdə bitsiklik quruluşlu sulfidlər aşkar edilmişdir:

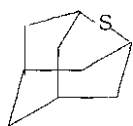


Bi- və politsiklik birləşmələrdə tsikldə olan kükürd

atomu qonşu tsiklə nəzərən α -vəziyyətdə olur. Kükürd daxil olmuş kondensləşmiş nüvəli naften quruluşdan başqa, neftdə körpü şəklində kükürd saxlayan politsiklik birləşmələrin də olması aşkar edilmişdir, məsələn, aşağıda göstərilən növ - tiobitsiklanlar:



və tioadamantan tipli birləşmələr



Ancaq neftin orta fraksiyalarında alkilvəzli bitsiklik sıranın birləşmələri daha çox yayılmışdır.



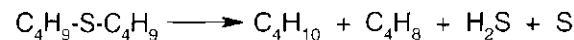
R_1 və $R_2 = CH_3$ və ya C_2H_5 ; $X = 2 - 6$

Neftdə aromatik həlqə saxlayan bi- və politsiklik kükürdlü birləşmələrin miqdarı az olur.

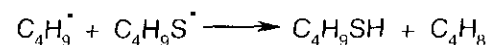
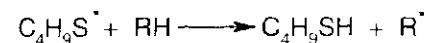
Neftin tərkibində disulfidlərin miqdarı isə çox azdır (fraksiyadakı bütün kükürdlü birləşmələrə görə 7-15%). Disulfidlər kimyəvi xassələrinə görə sulfidlərə çox oxşayır, ancaq onlardan daha aktivdirlər. Temperaturun təsiri ilə onlar asanlıqla uyğun merkaptanlara, karbohidrogen və hidrogen-sulfidə qədər parçalanır. Merkaptanlardan fərqli olaraq sulfidlər neytral xassəli birləşmələrdir. Onlar sulfat turşusunda yaxşı həll olur və bir sıra birləşmələrlə (alkil-, metalhalogenidlər, BF_3 və s.) karbohidrogenlərdə həll olmayan kompleks əmələ gətirirlər. Sulfidlər də bir çox kimyəvi çevrilmələrə məruz qalır. Ümumiyyətlə sulfidlərin xarakterik kimyəvi çevrilmələrə uğraması molekulda olan kükürd atomunun elektron quruluşu ilə əlaqə-

dardır.

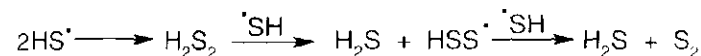
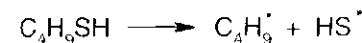
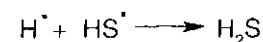
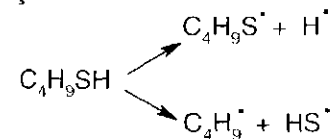
Sulfidlər termiki cəhətdən merkaptanlara nisbətən davamlı birləşmələrdir. Aromatik və tsiklik sulfidlər, alifatik sıra sulfidlərindən daha davamlıdır. Məsələn, alifatik sıra sulfidləri $400^\circ C$ temperaturda parçalandığı halda aromatik və tsiklik sulfidlər $400-450^\circ C$ və daha yüksək temperaturda parçalanır. Parçalanma nəticəsində doymuş və doymamış karbohidrogenlər, hidrogen-sulfid və sərbəst kükürd alınır:



Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi təsvir olunur. Temperaturun təsiri ilə C-S əlaqəsi parçalanır və radikallar əmələ gəlir:

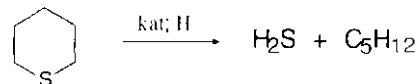


Həmin şəraitdə əmələ gələn merkaptan iki istiqamətdə radikallara parçalana bilər:

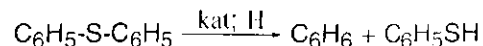


Katalitik krekinq prosesi zamanı katalizator kimi işlədilən alümosilikatların təsirindən sulfidlər hidrogen-sulfid, merkaptan və uyğun karbohidrogenlərə parçalanır. Normal quruluşlu alkilsulfidlərin termokatalitik davamlılığı şaxələnmiş quruluşlulardan yüksəkdir. Alifatik sıra sulfidlərdən fərqli olaraq tsiklik sulfidlər termokatalitik

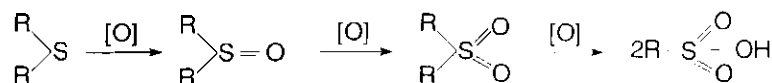
krəkinq şəraitində yalnız hidrogen-sulfid və uyğun karbohidrogenə çevrilir:



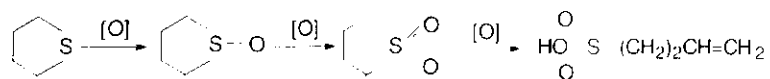
Aromatik sulfidlər isə benzol və tiofenola parçalanır:



Sulfidlər asanlıqla oksidləşmə prosesinə məruz qalır. Alifatik sıra sulfidləri oksigenin iştirakı ilə (150°C temperaturda 10 saat müddətində) dərin oksidləşmə məhsullarına qədər oksidləşə bilər. Oksidləşmə prosesi mərhələlərlə gedərək əvvəl sulfoksid, sonra sulfon və nəhayət sulfotursular əmələ gəlir:



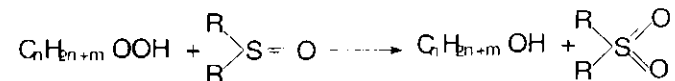
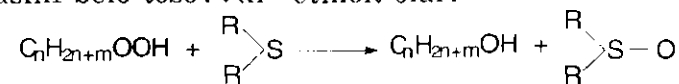
Bəzi alifatik sulfidlərin oksidləşməsindən göstərilən oksidləşmə məhsullarından başqa, doymamış birləşmələrin, aldehid və ketonların alınması da müşahidə edilmişdir. Tetrahidrotiofanın oksidləşməsindən aşağıdakı birləşmələr alınır:



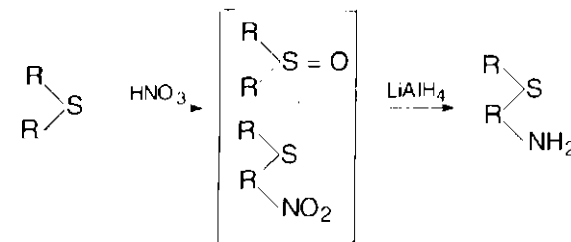
Neft və neft məhsullarının tərkibində elə sulfidlər də vardır ki, (məs., dibenzilsulfidlər) onların oksidləşməsindən çöküntü şəklində ayrılan yüksək molekullu birləşmələr əmələ gəlir.

Sulfidlərin asanlıqla oksidləşmə xassəsinə malik olmaları onların oksidləşmə prosesinin qarşısını alan inhibitor və ya stabilizator kimi istifadə edilmələrinə imkan verir. Nəzəri olaraq sulfidlər fərdi şəkildə oksidləşmə prosesinə qarşı zəif inhibitorlar hesab olunur. Lakin neft sulfidlərinin inhibitor kimi xassəsi daha yüksək olur. Bu əlamət sulfidlərin iştirakı ilə ardıcıl paralel gedən reaksiyalar zamanı alınan daha qüvvətli inhibitor xassəsinə malik olan sulfoksidlərin alınması ilə əlaqədardır.

Sulfidlərin oksidləşmə prosesinin qarşısını almasının kimyasını belə təsvir etmək olar:

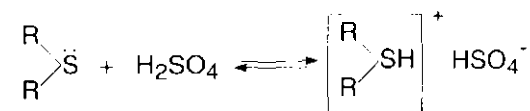


Sulfidlər nitrat turşusunun təsiri ilə aşağıda göstərilən sxem üzrə nitrolaşır və alınan nitrobirləşmələrə LiAlH₄-ün təsiri ilə aminosulfidlərə reduksiya olunur:



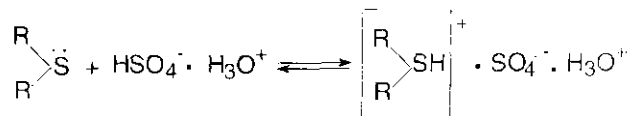
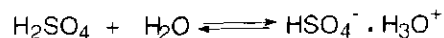
Neft sulfidləri, alkilhalogenlər və ağır metalların duzları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq donor-akseptor tipli sabit kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Kompleks, sulfid molekulunda olan kükürdün elektron cütü və akseptorun boş valent orbitalı hesabına əmələ gəlir. AlCl₃, TiCl₄, HgCl₂, gümüş-asetat, dəmir-karbonil daha əhəmiyyətli kompleks əmələ gətiriciləri hesab olunur. Nəzərə almaq lazımdır ki, yuxarıda göstərilən birləşmələr neft və neft fraksiyalarının tərkibində olan başqa heteroatomlu birləşmələrlə də kompleks əmələ gətirir. Buna baxmayaraq bu üsul başqa fiziki-kimyəvi üsullarla yanaşı, sulfidlərin tərkibinin və quruluşunun təyin olunmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Sulfidlər 86-91%-li sulfat turşusu ilə sulfoksonium birləşməsi əmələ gətirir:



Götürülən turşunun qatılığı 86% olduqda əvvəlcə

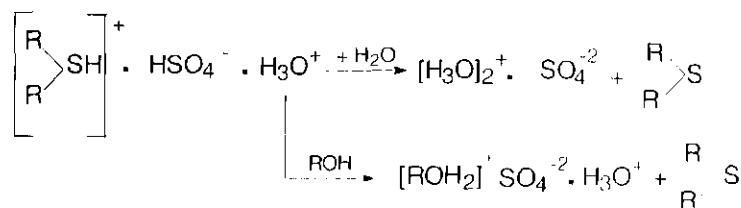
dissosiasiya prosesi gedir və sonra sistemdə ion cütü əmələ gəlir.



Alınan hidrosulfathidrooksonium Lüis turşusu xassəsi kəsb edir. Qatı sulfat turşusundan (91%) istifadə etdikdə isə reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Oksonium birləşmələrinin üzərinə 1 həcm su və ya spirt əlavə etdikdə sulfidlər asanlıqla öz əvvəlki vəziyyətinə bərpa olunur:



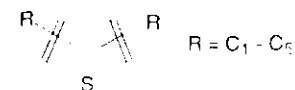
Göstərilən reaksiyalara əsaslanaraq sulfidlərin neft distillatlarından ayrılmasında sulfat turşusundan istifadə edilir.

Sulfidlər xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində işlədilir. Məsələn, sulfid və sulfooksidlər flotoreagent, səthi-aktiv maddələr, plastik kütlələr üçün plastifikatorlar, herbisid, insektisid, funqisid, boyaların və dərman maddələrinin sintezində ilkin maddələr kimi, oksidləşmə məhsulları olan sulfooksidlər, sulfonlar, sulfoturşular isə həlledici və bir çox metalların sulu məhlullardan ayrılmasında ekstragent kimi işlədilir. Sulfidlər və sulfooksidlər metalların korroziyasının və yağların oksidləşməsinin qarşısını alan effektiv antioksidləşdiricilər hesab olunurlar.

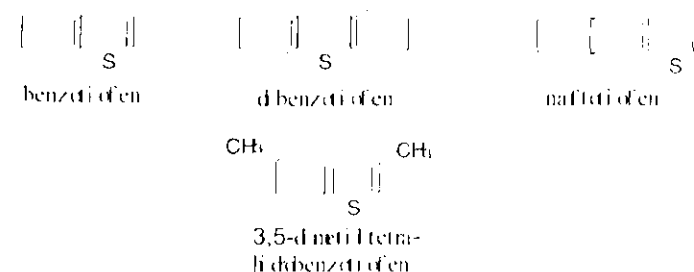
Həlqəvi quruluşlu kükürlü birləşmələr. Həlqəvi quruluşlu kükürlü birləşmələrə aid olan sulfidlər haqqında yuxarıda ətraflı məlumat verildi. Burada isə yalnız termiki cəhətdən daha stabil tiofen və onun törəmələri haqqında məlumat verilir.

Tiofen və onun törəmələri rəngsiz kəskin pis iyli birləşmələr olub, neftin distilləsi zamanı orta və xüsusilə daha yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların tərkibinə daxil olur. Tiofen həlqəsi saxlayan birləşmələr kimyəvi cəhətdən az aktiv birləşmələrdir. Tiofen həlqəsinə əvəzedicilər daxil olduqda onun termiki davamlılığı azalır.

Tiofen və onun törəmələri aşağıda göstərilən quruluşlarda neftin tərkibinə daxil olur:



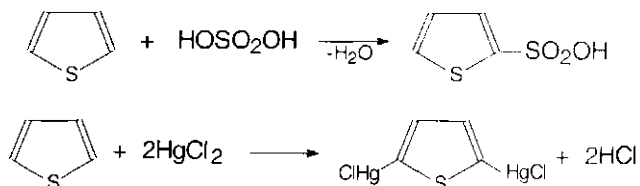
Alkil qrupları 2-, 3-, 2,3-, 2,4-, 2,5- və 3,4-vəziyyətlərdə ola bilər. Neftin tərkibində alkiltiofenlərin miqdarı az, benzo-, dibenzotiofenlər və hibrid quruluşlu tiofenlərin miqdarı isə çox olur:



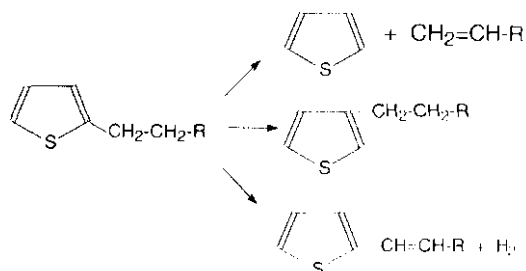
Tiofenlərin daha mürəkkəb quruluşlu törəmələri isə 350°C-dən yuxarı temperaturda qaynayan neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olur. Tiofen törəmələrinin 50-80%-i neftin orta və daha yüksək fraksiyalarının tərkibinə daxildir.

Tiofenlər fiziki və kimyəvi xassələrinə görə aromatik karbohidrogenlərə oxşayır. Tiofen molekulunda olan kükürd atomunun elektronları hesabına $4\pi+2$ aromatik sis-

tem ödənilir. Tiofen molekulunda β -vəziyyətlə müqayisədə α -vəziyyət daha yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də tiofen molekulunda aparılan əvəz etmə reaksiyalarının istiqamətini təyin etmək olur. Tiofenin ən əhəmiyyətli reaksiyaları elektrofil əvəz olunma və metallaşma reaksiyalarıdır:



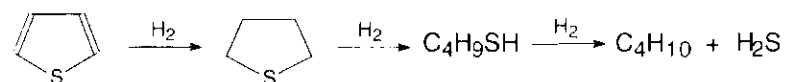
Alkiltiofenlər katalitik dealkilləşmə, izomerləşmə və dehidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalır:



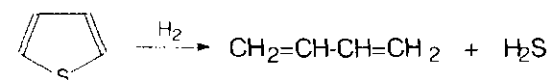
Tiofen və onun törəmələrindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur. Məsələn: mülayim şəraitdə üzvi və polimer maddələrin sintezində, yağlara və yanacaqlara əlavələr, bitkilər üçün boy maddələri, dərman maddələri kimi və s.

Tiofen və onun törəmələri, eləcə də başqa sinif kükürlü birləşmələr asanlıqla hidrogenləşmə prosesinə məruz qalır. Proses zamanı ilk növbədə C-S əlaqəsi parçalanır, çünki bu əlaqənin davamlılığı C-C əlaqəsinə nəzərən 1,5 dəfə azdır. Katalizatorlardan istifadə etdikdə (MoS_2) isə 10 dəfə az olur. Tiofen və onun törəmələri merkaptan və sulfidlərə nisbətən daha çətin hidrogenləşir. Katalitik hidrogenləşmə prosesi əsasən alüminokobaltmolibden katalizatoru üzərində $340-420^\circ\text{C}$ temperaturda təzyiqlə aparılır. Kükürlü birləşmələrin katalitik hidrogenləşməsi

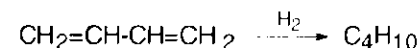
rılır. Kükürlü birləşmələrin katalitik hidrogenləşməsi aşağıda göstərilən reaksiya sxemləri üzrə gedir:



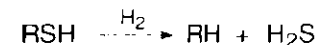
Son vaxtlar isə müəyyən edilmişdir ki, hidrogenləşmə ilk növbədə C-S əlaqəsi üzrə gedir:



Əmələ gələn butadien həmin şəraitdə butana qədər hidrogenləşir:



Merkaptanlar uyğun karbohidrogenlərə



sulfid və disulfidlər isə əvvəl tiollara, sonra isə uyğun karbohidrogen və hidrogen-sulfidə qədər hidrogenləşir.

Neft məhsullarının katalitik hidrogenləşməsi zamanı yuxarıda göstərilən şəraitdə aromatik karbohidrogenlər hidrogenləşmə prosesinə məruz qalmır. Lakin olefinlər isə asanlıqla uyğun parafinlərə hidrogenləşir. Hal-hazırda bu üsulla sənaye miqyasında neft məhsulları (benzin, dizel, reaktiv yanacaqları və bir sıra yağlar) kükürdsüzləşdirilir.

Hidrotəmizlənmə üsulunun əsas çatışmayan cəhəti odur ki, bütün qiymətli kükürlü birləşmələr destruksiya prosesinə məruz qalır.

Yuxarıda göstərilənlərdən aydın olur ki, kükürlü birləşmələrin neftin tərkibində olması, bir tərəfdən xoşagəlməz hal hesab olunmur. Belə ki, istər neft və neft məhsullarının saxlanması, termiki, katalitik emalı və eləcə də yanacaq kimi işlənməsi zamanı onlar metal səthlərini aşındırır, atmosferin çirklənməsinə səbəb olur və s. Digər tərəfdən isə kükürlü birləşmələr çox əhəmiyyətli komponentlər kimi, xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunur. Buna görə də kükürlü birləşmələrin neftin tərkibindən çıxarılması və tərkib hissələrinə ayrılması ən vacib məsələlərdən biri hesab olunur. Lakin hələ indiyə

qədər bu problem həll olunmamışdır.

Neftin oksigenli və əsasi xassəli azotlu birləşmələrindən fərqli olaraq, kükürlü birləşmələrin neftin tərkibindən ayrılması çox mürəkkəb bir prosesdir. Bu da kükürlü birləşmələrin əsas hissəsinin neytral xassəyə malik olması və eyni zamanda onların xassələrinin aromatik birləşmələrin xassələrilə çox yaxın olması ilə əlaqədardır. İstər laboratoriya, istərsə də sənayedə mövcud olan kimyəvi, fiziki-kimyəvi üsullar (sulfolaşma, ekstraksiya, adsorbsion-xromatoqrafiya, duz və kompleks əmələgətirmə, rektifikasiya) az səmərəli olduğundan, hələ də sənaye miqyasında geniş tətbiq olunmur.

Sulfolaşma üsulu ilə kükürlü birləşmələrin ayrılması zamanı işlədilən qatı sulfat turşusu ilə merkaptanlar, sulfidlər, tiolenlər sulfolaşaraq sulfat turşusunda həll olur. Həmin qarışıq turşu qudron adlanır. Proses zamanı əlavə reaksiyalar da gedir, o cümlədən aromatik karbohidrogenlərin bir hissəsi sulfolaşır, sulfid və merkaptanlar qismən oksidləşir. Alınan reaksiya məhsulları da turşu qudronunda həll olur. Bu üsulun çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

a) kükürlü birləşmələrin çox hissəsi qatrana qədər oksidləşmə və sıxlaşma reaksiyalarına məruz qalır;

b) ayrılmış konsentratda aromatik karbohidrogenlər də olduğuna görə kükürlü birləşmələrin ayrılması çox çətin olur;

v) turşu qudrondan kükürlü birləşmələrin ayrılması çox vaxt və zəhmət tələb edir.

Adsorbsion xromatoqrafiya üsulu ilə kükürlü birləşmələrlə yanaşı aromatik birləşmələr də ayrılır. Adsorbent kimi silikogeldən (KCM) və alüminium-oksiddən istifadə olunur. Bu üsuldən istifadə olunduqda parafin və tsikloparafin fraksiyasının tərkibində kükürlü birləşmələrin miqdarı 0,1-0,5%-dən artıq olur.

Sulfidləri neft fraksiyalarının tərkibindən tam ayırmaq üçün onlar əvvəlcə sulfoksidə və ya sulfonlara qədər oksidləşdirilir. Sonuncular xromatoqrafik adsorbsiya üsulu ilə ayrıldıqdan sonra ilkin sulfidlərə qədər reduksiya oluna bilər.

Adsorbsion xromatoqrafiya üsulu ilə neft fraksiyala-

rının tərkibindən kükürlü birləşmələri təmiz ayırmaq mümkün olur. Ayrılmış konsentratın tərkibində müəyyən qədər aromatik və başqa heteroatomlu birləşmələr də olur.

Ekstraksiya üsulu ilə ayrılan kükürlü birləşmələr ekstraktının tərkibində də aromatik birləşmələr olur. Ekstraksiya edici kimi anilin, kükürd anhidridi, furfural spirti, di- və trietilenqlikollar, sirkə anhidridi, fenol, etilenqlikoldiasetat, etilenqlikoll və başqa birləşmələrdən istifadə oluna bilər. Göstərilən maddələr kükürlü birləşmələrin ayrılması üçün selektiv ekstragent hesab olunur. Sulfidlərin neft fraksiyalarının tərkibindən ayrılması üçün sulfat turşusu (seçilmiş qatılıqda) yüksək selektivliyə malik ekstragent hesab olunur.

Kükürlü birləşmələrin duz və kompleks əmələgətirmə xassələrindən istifadə edərək, onları neft fraksiyalarının tərkibindən ayırmaq olar. Qələvilərin köməyi ilə isə yüngül və orta fraksiyaların tərkibində olan tiobirləşmələri ayırmaq mümkündür.

Lakin yuxarıda göstəriləni kimi tiolların molekulları artıqca onların bu üsulla ayrılması çətinləşir. Müxtəlif növ neft məhsullarının tərkibindən kükürlü birləşmələrin ağır metalların duzlarının köməyi ilə ayrılması nisbətən yaxşı nəticə verir. Aşağı molekullu tiol məhsulları, sulfidlər, civa-2-asetat və xloridlərlə karbohidrogenlərdə həll olmayan kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Sonuncular karbohidrogenlərdən təmizləndikdən sonra xlorid turşusunun təsiri ilə parçalanma prosesinə uğradılır. Bu üsulu başqa sıra kükürlü birləşmələrin ayrılmasına da tətbiq etmək olar. Dəmir-karbonil köməyi ilə sulfid və disulfidləri, merkaptanları, hidrogen-sulfidi və elementar kükürlü neftin orta fraksiyalarından ayırmaq olar. Bu üsul da çox seçici üsul hesab olunmur və sənaye əhəmiyyətli deyildir.

Demək olar ki, kükürlü birləşmələrin sənaye miqyasında ayrılması üçün hələ də tam qənaətbəxş bir üsul işlənilməmişdir.

Tiolların qələvilərlə, sulfid və disulfidlərin isə sulfat turşusu ilə ekstraksiyası sənaye üçün əhəmiyyətli üsul hesab olunur.

Yuxarıda baxdığımız üsullarından neftin heteroatomlu birləşmələrinin qrup və fərdi tərkibinin tədqiqində geniş istifadə olunur.

10.4. Neftin azotlu birləşmələri

Neftin tərkibində azotun miqdarı çox nadir hallarda 1%-dən çox olur. Neftin yerləşdiyi layın dərinliyi və yaşı artdıqca azotun miqdarı azalır və bu miqdar neftin təmasda olduğu süxurların təbiətindən az asılıdır.

Azotun miqdarı çox olan neftlər daha cavan hesab olunur. Heteroatomlu komponentlər içərisində azotlu birləşmələr az öyrənilmişdir. Bu birləşmələr iki qrupa bölünür: neytral və əsasi xassəli. Bunlardan əsasi xassəli azotlu birləşmələr mineral turşularla asanlıqla ayrıldığından (kompleks birləşmə şəkilində) daha yaxşı öyrənilmişdir. Azotlu birləşmələrin az hissəsini – əsasi, çox hissəsini isə neytral azotlu birləşmələr təşkil edir. Əsasi xassəli azotun ümumi azota olan nisbəti Azərbaycan neftlərində 29-32%-ə, Qərbi Sibir neftlərində 8-30%-ə, Saxalin neftlərində isə 44%-ə çatır. Azotlu birləşmələrin əsas hissəsi ağır fraksiyaların və xüsusilə ağır qalıqların tərkibinə daxil olur.

Yağ fraksiyalarında əsasi xassəli birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24-37%-ni təşkil edir. Lam Bankası yağına parafinli neftin 450°C temperatürə qədər qaynayan yağ fraksiyalarında azotun miqdarı 4-8%-ə qədər azalır. 450°C-dən yüksək temperatürdə qaynayan fraksiyalarda əsas etibarı ilə neytral azotlu birləşmələr toplanır ki, bunlar ümumi azotun 72-86%-ni təşkil edir.

Yağ fraksiyaları təmizlənərkən onun tərkibində olan azotlu birləşmələr də ayrılır. Əmtəə yağlarında onların yalnız izi qalır. Azotlu birləşmələrin yağların istismar xassələrinə təsiri demək olar ki, öyrənilməmişdir. Eyni zamanda bir çox azotlu birləşmələrin (aminlər) yağın oksidləşməsinin qarşısını alma xassəsi məlumdur.

Yanacaqların tərkibinə daxil olan azotlu birləşmələr başqa sinif birləşmələrlə birlikdə yanma prosesinə məruz qalır. Azotlu birləşmələr də yanarkən atmosferi çirkləndirir (azot oksidlərilə).

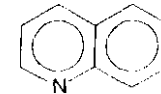
Hazırda neft və onun fraksiyalarından 50-dən çox əsasi xassəli fərdi azotlu birləşmələr ayrılmışdır. Bunlara

- mono-, di- və trimetilpiridinlər və ya metilxinolinlər, həmçinin onların metil qrupu ilə yanaşı etil-, propil-, həmçinin izopropil-, butil-, tsiklopentil və başqa törəmələri aiddir. Maraqlıdır ki, tapılmış bütün di-, tri- və tetraalkilxinolinlərdə əvəzedici 2-, 3-, 4- və 8-vəziyyətlərdə olur və metil qrupuna yalnız 2-, 3-vəziyyətlərdə rast gəlmək olur.

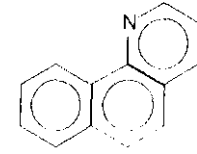
Anilinin homoloqlarına daha az təsadüf olunur. Məsələn, Arlan neftlərinin dizel fraksiyasında 34% mono- və dimetilanilinlər aşkar edilmişdir. Aşağıda piridindən sonra göstərilən əsasi xassəli azotlu birləşmələr onun homoloqlarıdır:



piridin

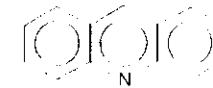


xinolin



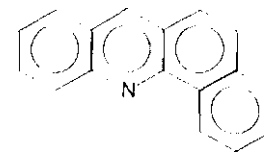
7,8-benzoxinolin

Akridin quruluşlu birləşmələrə çox az təsadüf edilir:

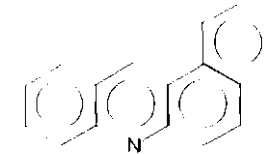


akridin

Kaliforniya neftlərində piridinin tetratsiklik törəmələri aşkar edilmişdir:



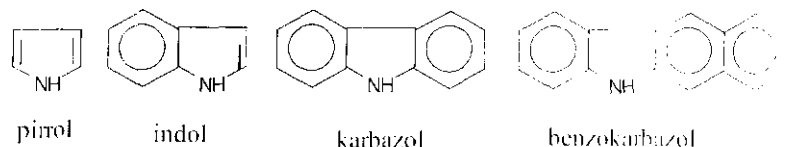
1,2-benzakridin



3,4-benzakridin

Saxalin neftlərində piridinin xalis aromatik homoloqlarından başqa onun beşüzvlü naften həlqəsi ilə kondensləşmiş törəmələri də tapılmışdır. Adətən naften həlqəsi bir və ya iki metil və bir uzun alkil (4-10 karbon atomu saxlayan) qrupuna malik olur. Neftin neytral azotlu birləşmələri pirrolun aril törəmələri və turşu amidləridir. Neft

distillatlarının əsas neytral azotlu birləşmələrinin indol, karbazol və benzokarbazolun alkiltörəmələrindən ibarət olması müəyyən edilmişdir.



Neftin tərkibində pirrolun özünün olması müəyyən edilmiş, lakin onun sadə alkil törəməli nümayəndələrinə isə hələ təsadüf edilməmişdir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca, neytral azotlu birləşmələrin miqdarı artır, əsasi xassələri-rinki isə azalır.

Qazoyl fraksiyasının turşu ilə ekstraksiyası zamanı onun tərkibində eyni molekulda iki azot atomu saxlayan birləşmələrin olması da aşkar edilmişdir. Adətən bunlardan biri əsasi, digəri isə neytral xassəyə malik olur. Məsələn, pirrol- və ya karbazolxinolinlər:



Hazırda daha ətraflı öyrənilən maraqlı növ azotlu birləşmələr neft porfirinləridir. Porfirin - dörd metin qrupu ilə birləşmiş dörd pirrol həlqəsindən ibarətdir. Porfirinlər neftin tərkibinə vanadil (VO_2) və nikel kompleksləri şəklində daxil olur. Bu kompleks neftdə daha çox monomolekulyar birləşmə formasında iştirak edir:

Bu birləşmələr bir-birindən R_1 - R_8 alkil əvəzediciləri ilə fərqlənirlər. Kənarlarda pirrolla kondensləşmiş və ya alkilsikloaften saxlayan başqa növ porfirinlərə də rast

gəlmək olur.

Neftin polyar həlledicilərlə (asetonitril, piridin, dimetilformamid, fenol və s.) ekstraksiyası ilə porfirinlər nisbətən asan ayrılır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, porfirinlər neftin tərkibinə yalnız vanadium və nikel kompleksləri şəklində daxil olurlar. Porfirinlər hemoqlobin və xlorofillərin tərkibində kompleks birləşmə kimi olur. Fərq ondan ibarətdir ki, neftdə olan porfirin komplekslərində vanadium və nikelin əvəzinə xlorofillərdə - maqnezium, hemoqlobində isə dəmir olur.

Neftin porfirin kompleksləri fotoaktiv olub, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını sürətləndirmə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də belə güman edilir ki, porfirin kompleksləri neftin əmələ gəlməsində və hidrogenin yenedən paylanması aktiv iştirak edir. Bu komplekslər əsasən neftin qatran-asfalt qalıqlarının tərkibinə daxil olur. Vanadilporfirin kompleksləri yağ və daha yüngül fraksiyaların tərkibində də olur.

Neftin tərkibində porfirinlərin və eləcə də azot saxlayan turşuların olması neftin bitki və heyvan qalıqlarından əmələ gəlməsi fikrini söyləməyə imkan verir.

Əsasi xassəyə malik olan azotlu birləşmələr turşularla uyğun duz əmələ gətirir. Kükürlü və oksigenli birləşmələrə nisbətən azotlu birləşmələr termiki stabil birləşmələrdir. Bunlar neft yanacaqlarının tərkibində oksigensiz mühitdə $475-500^\circ C$ temperaturadək davamlıdır. Yanacağın tərkibində olan azotlu birləşmələr havanın oksigeni ilə təmasda olduqda az davamlı kükürlü birləşmələrə kimi, qatran və daha çox sıxlaşmış maddələrə qədər oksidləşirlər.

Neft distillatlarının hidrotəmizlənməsi zamanı azotlu birləşmələr karbohidrogenlərə və azota qədər reduksiya olunur. Neytral azotlu birləşmələri tədqiq etmək lazım gəldikdə, mülayim şəraitdə reduksiya üsulundan istifadə edilir. Bu zaman neytral xassəli birləşmələr əsasən üçlü aminlərə qədər reduksiya olunur. Əsasi xassəli birləşmələr isə reduksiya olunmur. Azotlu birləşmələr də kükürd və oksigenli maddələr kimi, bəzi kompleksəmələgətiricilərlə kompleks əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də bu üsul azotlu birləşmələrin ayrılması üçün selektiv

üsul hesab olunmur. Buna baxmayaraq, bəzi hallarda bu üsulla emaldan əvvəl zərərli azotlu birləşmələri ayırmaq olur.

Ümumiyyətlə azotlu birləşmələrin sənaye miqyasında ayrılması üçün hələ də səmərəli üsul işlənib hazırlanmamışdır. Fenolla selektiv ekstraksiya - azotlu birləşmələrin ayrılma üsullarından biri hesab olunur. Azotlu birləşmələrin də neftin tərkibindən çıxarılması və öz tərkib hissələrinə ayrılması ən vacib məsələlərdən biri hesab olunur. Belə ki, azotlu birləşmələr xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan maddələrin alınmasında qiymətli xammaldır.

Neft porfirinlərindən polimerləşmə proseslərində tən-zimləyici kimi, onların kobalt duzları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərindən isə zəncirin ötürülməsində istifadə olunur.

Neft porfirinləri işığa qarşı həssasdır və örtük əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdir.

Piridin sırası birləşmələri korroziyaya qarşı effektiv əlavə kimi işlədilir. Bundan başqa yüksək küküürlü maddələr yandırılarkən göstərilən birləşmələr qurğuların korroziyasının qarşısını müəyyən qədər alır.

10.5. Qatran-asfalten maddələr

Qatran-asfalten maddələr (QAM) müəyyən üzvi birləşmələr sinfinə aid olmayan hibrid quruluşlu, mürəkkəb qarışıqdan ibarətdir. QAM-in molekullarının tərkibinə kükürd, azot, oksigen və hətta bəzi metallar da daxil ola bilər. Neftin distilləsi zamanı qalıq məhsullarından fraksiyaların çıxarılma dərəcəsi və neftin təbiətindən asılı olaraq ağır neft qalıqlarında QAM-in miqdarı 40%-dən 60-70%-ə qədər dəyişir. Aromatik, aromatik-naftən əsaslı cavan neftlər QAM-la daha zəngin olur (neftə görə 50%-ə qədər). Belə neftlərə Qazaxıstan, Orta Asiya, Komi, Başqırdıstan və s. kimi neftləri misal göstərmək olar. Qədim parafin əsaslı neftlərdə bir qayda olaraq qatranın miqdarı 0,1%-dən 2-4%-ədək olur. Belə neftlərə Suraxanı, Bibiheybət neftlərini və s. misal göstərmək olar. Bu neftlərin tərkibində asfaltenlərə təsadüf edilmir. Başqa parafin əsaslı neftlərin tərkibində isə onların miqdarı bir neçə faizdən artıq olur.

Distilləni 450-500°C temperatura qədər apardıqda qalıq-qudronun tərkibində olan birləşmələrin molekulların sayı minimum, yəni 30 olur. Neftin qalıq fraksiyalarından fərdi birləşmələrin ayrılması çox mürəkkəbdir. Ona görə də neft qalıqlarının kimyəvi tərkibi onun tərkibində olan qrup birləşmələrin miqdarı ilə müəyyən edilir.

Tədqiqatçıların çoxu belə hesab edirlər ki, qatranlar yalnız heteroatomlu birləşmələrdən ibarətdir və onların tərkibində karbohidrogenlərin iştirakı az ehtimallıdır. Lakin bunu sübut etmək çox çətindir. Belə ki, heteroatomlu birləşmələri və karbohidrogenləri adsorbsion xromatografiya ilə ayırmaq çətin məsələdir, hətta bir çox hallarda bəzi politsiklik aromatiklərlə, kükürd- və azotsaxlayan birləşmələrin sorbsiya xassəsinin yaxın olması onların bir-birindən ayrılmasına imkan vermir.

Müxtəlif maddələrdən çıxarılan neftlərin təbiətinin müxtəlif olmasına baxmayaraq, qatranlarda olan karbon və hidrogenin miqdarı kiçik intervalda dəyişir.

Müxtəlif maddələrdə qatranlarında heteroatomların miqdarı eyni olmur. Belə ki, oksigenin miqdarı 1%-dən 5-7%-ədək (kütlə), kükürd 0,1%-dən 7-10%-ə dək (kütlə), azot 0,01%-dən 2%-ədək (kütlə) və daha çox olur. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, neft qatranlarının tərkibinə çox hallarda metallar da daxil olur: Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co və s. Qatranların çox hissəsi neytral maddələrdir. Turşu xassəli maddələri əsas etibarilə asfaltogen turşularından ibarətdir.

Keçən əsrin əvvəllərində İ. Riçard bitumun (qudron) komponentlərə (qruplara) ayrılması üsulunu təklif etmiş, sonra bu iş İ. Markusson tərəfindən xeyli təkmilləşdirilərək cüzi dəyişilmə ilə bu günədək istifadə olunur.

Qatran-asfalten maddələr müxtəlif həlledicilərdə həll olmalarına görə dörd qrupa bölünür: 1) karboidlər – karbon-sulfiddə həll olmayan maddələr; 2) karbenlər – karbon-sulfiddə həll olan, lakin dördxlorlu karbondə həll olmayan maddələr; 3) asfaltenlər – göstərilən həlledicilərdə həll olan, lakin aşağı temperaturda qaynayan yüngül parafinlərdə həll olmayan maddələr; 4) maltenlər – aşağı temperaturda qaynayan parafinlərdə həll olan maddələr.

Karben və karboidlər neft və bitumun tərkibində ol-

mur. Onlar təbii asfaltitlərin tərkibində olurlar.

Maltenlər adsorbsion xromatoqrafda (silikogel və ya alüminium-oksit üzərində) yenidən 5 fraksiyaya ayrılır: parafin-naftən, mono-, bitsiklik aromatik birləşmələr, toluol və spirt-toluol qatranı. Bəzən birinci fraksiya (parafin-naftən) karbamid və tiokarbomidlə kompleks əmələ gətirmə qabiliyyətlərinə görə n-parafin, izoparafin və politsiklanlara ayrılır. İlk üç fraksiya yağ fraksiyalarının komponentləri olub, distillə zamanı qalıqın (qatran-asfalten) tərkibində qalır. Göstərilən fraksiyaların sıxlığı vahiddən kiçikdir, molekül kütlələri isə 400-600 intervalında dəyişir.

Qatran maddələr, yağ fraksiyasına daxil olan maddələrlə asfalten maddələri arasında aralıq yer tutur. Qatranlar əmtəə məhsulu kimi yaxşı öyrənilməmişdir. Son vaxtlar asfaltenlərlə əlaqədar kifayət qədər məlumat əldə edilmişdir, lakin qatranlar haqqında olan məlumatlar isə çox məhduddur. Bu, ola bilsin ki, onların çətin ayrılması ilə əlaqədardır. Qatranlar özlü maye və ya amorf bərk kütlə olub, rəngi tünd-qəhvəyidən tünd-boz rəngə qədər dəyişir, xüsusi kütləsi isə vahiddən bir az çoxdur. Qeyri-stabil maddələr olub, asanlıqla asfaltenlərə çevrilir. Ona görə qatran maddələrə protasfaltenlər (asfaltenlərin törədici-ləri) də deyilir. Qatranların dispersliyi asfaltenlərdən daha çoxdur. Qatran və asfaltenlər çətin ayrılan hibrid quruluşlu yüksək molekullu birləşmələrdən ibarətdir. Ona görə də molekulların keçid ölçüləri ilə əlaqədar «yüngül» asfaltenlər, «ağır» və «yüngül» qatranlar terminləri işlədilir. Ümumiyyətlə yüksək molekullu birləşmələr kimyasında molekül kütləsinə görə oliqomerlər ilə polimerlər arasında kəskin sərhəd qoymaq çətin olduğu kimi, qatranlar ilə asfaltenlər arasında da eyni kəskin sərhəd qoymaq olmur. Ancaq polimerlərdə polidisperslik yalnız kütləyə görə olduğu halda, qatran-asfaltenlərdə isə polidisperslik həm kütləyə, həm də manqaların element tərkibinə görədir.

Asfaltenlər üçün ən geniş yayılmış meyar, onların aşağı temperaturda qaynayan parafinlərdə həll olmamasıdır. İstifadə olunan C:H nisbəti və molekül kütləsi həlledici göstərici hesab edilə bilməz. Çünki element tərkibinə görə kənar çıxımlar müşahidə olunur. Hazırda QAM ilə əlaqədar əldə edilən nəticələr onlar üçün meyar götürməyə

imkan verir. Bununla əlaqədar ilk növbədə neftin yüksək molekullu heteroatomlu birləşmələrini (qatran və asfaltenləri) xarakterizə edən göstəriciləri nəzərdən keçirək:

	Qatran	Asfalten
Aşağı molekullu (C ₅ -C ₈) parafinlərdə həll olması	həll olur	həll olmur
Eynicinsli maddələrin dar fraksiyalara ayrılma imkanı	Var	yoxdur
Polidispersliyi	əhəmiyyətli dərəcədə	çox az
C:H nisbəti	7-9	9-11
Aromatiklik dərəcəsi	0,2-0,4	0,45-0,58
Molekül kütləsi	400-1800	1800-2500
Quruluş xassəsi	Amorf	metallaoxşar

Verilmiş müqayisədən göründüyü kimi, qatranlar üçün başlıca fərqləndirici cəhət onların parafinlərdə (həmçinin neft karbohidrogenlərində) həll olması, eyni növ qrup maddələrdən ibarət dar fraksiyalara ayrılma imkanı (məsələn, monotsiklik, bitsiklik və s.), aşağı aromatiklik dərəcəsi, polidispersliyinin olması və molekül düzümlü quruluşun olmamasıdır. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, qatranlar yağ karbohidrogenləri ilə asfaltenlər arasında olan səhəni əhatə edən maddələrdən ibarətdir. Məhz polidispersliyə, molekül kütləsinin geniş intervalda dəyişməsinə, ölçülərin o qədər böyük olmamasına, aromatiklik dərəcəsinin az olmasına görə onlarda molekullararası qarşılıqlı təsir həlledici rol oynamır. Ona görə də, onları eyni növ maddələrdən ibarət fraksiyalara ayırmaq olur. Bu göstərilənlərə görə asfalten və qatran anlayışını dəqiq təyin edən göstəricilər təklif olunmuşdur.

Eyni növ maddələrin dar fraksiyalara ayrılması mümkün olan və karbohidrogenlərdə həll olan neftin yüksək molekullu, heteroatomlu, polidispers, amorf maddələrini qatranlara aid etmək olar. Qeyd olunduğu kimi adsorbsion xromatoqraf ilə maltenlərdən ayrılan maddələrə qatranlar deyilməsi qəbul olunmuşdur. Molekulların müəyyən ölçüsündən başlayaraq və politsiklik molekullardan ibarət sistemlərdə yaranan molekullararası təsirdə aromatiklik dərəcəsi həlledici rol oynayır. Bu isə molekül düzümlü quruluşun

yanarına səbəb olur. Quruluşun nizamlanma dərəcəsi isə onların kimyəvi təbiətindən asılıdır.

Parafinlərdə (C₅-C₈) həll olmayan, neftin heteroatomlu birləşmələrindən təşkil olunan, molekullararası qarşılıqlı təsirin yaranmasında əhəmiyyət kəsb edən, lazımı molekul kütləsinə və molekul düzümlü quruluşun yaranmasına imkan verən və aromatiklik dərəcəsinə malik olan maddələr asfaltenlərə aid edilir.

Qatran molekullarının karbon skeleti kondensləşmiş sistemdən ibarətdir və ola bilsin ki, 5-6-ya qədər həlqədən 2-4-ü aromatik həlqənin, qalan hissəsi isə tsiklik parafinlərin payına düşsün.

Heteroatomların əsas kütləsi tsiklik quruluşa, az bir hissəsi isə körpü formasında molekulun ayrı-ayrı struktur fraqmentləri arasına daxil olur. Bu, müxtəlif neft qatranlarının seçici hidrogenləşməsi üsulu ilə sübut olunmuşdur. Hidrogenləşmə nəticəsində ikinci qatranın molekul kütləsinə yaxın məhsullar alınır.

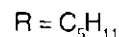
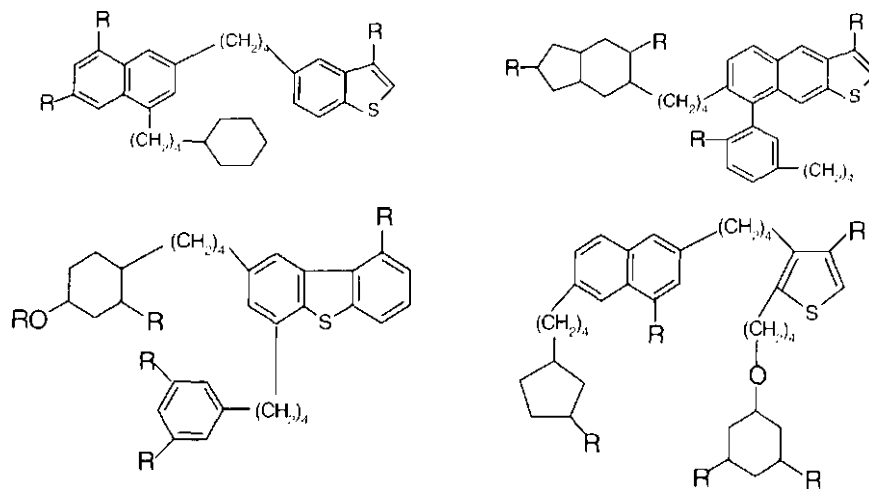
Spirt-toluol qatranının molekul kütləsi artdıqca onun tərkibində kükürd və azotun miqdarı azalır, oksigen isə artır.

Əksər tədqiqatçılar hesab edirlər ki, kükürd neft qatranlarının tərkibinə alitsiklik və aromatik həlqələrlə kondensləşmiş tiofen və tetrahidrotiofen həlqələri formasında daxil olur. Azot isə əsas etibarilə pirrol törəmələrinin tsiklik fraqmentlərlə kondensləşməsi və həmçinin porfirin kompleksləri şəklində qatran molekullarının tərkibinə daxil olur. Metalların neft qatranının tərkibinə daxil olmasında porfirinlər əsas rol oynayır. Neftin qatran birləşmələrinin əsas hissəsinin eyni zamanda iki müxtəlif heteroatom - oksigen və azot, oksigen və kükürd saxlaması təsəvvür olunur. Onların üç heteroatom saxlaması isə az ehtimallıdır.

Son vaxtlara qədər qatranların tərkibi və quruluşu lazımı qədər öyrənilməmişdir. Həllədicilərin polyarlığına görə qatranların ayrılması hələ onun tərkibi haqqında lazımı qədər məlumat əldə edilməsinə imkan vermir. Bunun üçün kompleks fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə olunması tələb olunur.

Hələ çoxdan qatran molekullarının "orta" quruluş

modelinin verilməsilə əlaqədar səylər göstərilmişdir. Belə ki, Sergienko 1964-cü ilə qədər aşağıda göstərilən məlum "orta" model variantını vermişdir:



Bu model, müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla ayrı-ayrı xarici neftlərin tədqiqindən alınmış nəticələrə əsaslanan müasir təsəvvürlərə uyğun gəlir.

Neftin qatranlı birləşmələrinin kimyəvi xassələri də ümumi şəkildə məlumdur. Qatranlar qeyri-stabil maddələr olub, havanın oksigeni ilə hətta normal temperaturda oksidləşərək sıxlaşma prosesinə məruz qalır və asfaltenlərə çevrilir. Proses hava daxil olmadan 260-300°C temperaturda da gedir. Bu vəziyyət neftin tərkibində olan həqiqi qatranın miqdarını təyin etməyi çətinləşdirir. Neftin ilk distilləsində kubda temperatur 300°C, çox hallarda isə daha yüksək olur. Bu zaman qatranın bir hissəsi tərkibi və quruluşu ilə ilkin qatrandan fərqlənən asfaltenlərə və ya aralıq maddələrə çevrilir.

Qatranlar asanlıqla sulfolaşaraq sulfat turşusunun tərkibinə keçir; yanacaq və yağların sulfat turşusu ilə təmizlənməsi üsulu və eyni zamanda qatranların analitik təyini onların asanlıqla sulfolaşmasına əsaslanır.

Qatranlar hələ sənayedə geniş tətbiq sahəsi tapma-

mışdır. Onların linoleum və azbest-qatran plitələrin hazırlanmasında əlaqələndirici komponent kimi, həmçinin soyuq bitum mastikaların hazırlanmasında səthi-aktiv maddələr kimi istifadə olunma imkanı barəsində məlumat vardır. Bituma qatran əlavə etdikdə onun yumşaqılıq və yapışqanlıq xassələri yaxşılaşır. Qatranların tərkibinə bir çox qüvvətli antiseptik xassəli maddələr daxildir. Buna görə də qatran maddələrdən hidroizolyasiya materiallarına əlavə etdikdə, onun bakteriyaların təsirindən parçalanması prosesi xeyli zəifləyir. Ən vacib məsələlərdən biri də qatranların tərkibindən porfirin komplekslərinin çıxarılmasıdır. Çünki belə komplekslər sənayedə yeni növ effektiv katalizator kimi istifadə oluna bilər.

Neftin tərkibində qatran maddələrin miqdarının çox olmasını və həmçinin ağır qatranlı neftlərin sənayedə istehsalə daxil edilməsini nəzərə alaraq, dünya alimləri (son illərdə) qatranların kimyəvi tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsinə xüsusi diqqət yetirirlər. Hələlik bununla əlaqədar əsas istiqamət daha çox hidrokrekinq prosesi ilə qatranın yüngül ənənəvi neft məhsullarına çevrilməsi hesab olunur. Lakin şübhəsiz ki, qatran maddələrin tərkibinin daha dərinə öyrənilməsi gələcəkdə onlardan daha səmərəli istifadə etməyə imkan yaradacaqdır.

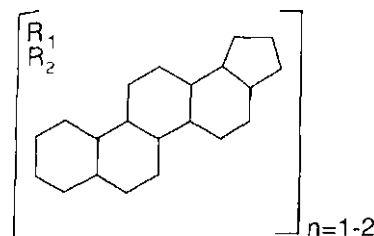
Son illər kompleks fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə olunması qudrun və bitumun tərkibinə daxil olan maddələrin kimyəvi quruluşu haqqında təsəvvürləri daha da genişləndirməyə imkan verdi. Xromatoqrafik və xromato-kütlə-spektrometrik birləşmə analiz üsullarından istifadə edərək neft qalıqlarında karbon skeletinə görə neftin qazoyl hissəsində olan karbohidrogenlərlə eyni quruluşlu karbohidrogenlər aşkar edilmişdir. Bunlar 30-dan 40-45-ə qədər karbon atomu saxlayan, normal- və izoquruluşlu parafinlər, steran (tetratsiklik) və qopan (pentatsiklik) tipli politsiklik birləşmələrdir. Politsiklik birləşmələr ola bilsin ki, tam doymuş olsun, yaxud bir və ya iki aromatik həlqə saxlasın. Belə karbohidrogenlərin çox həlqəli hissəsi metil əvəzediciləri və bir uzun şaxələnməmiş alkil qrupu (C₁-C₁₂) saxlayır.

Komponentlərin növündən və neftin xüsusiyyətindən asılı olaraq fraqmentlərin quruluşundakı fərq metil qrup-

larının sayından və vəziyyətindən, uzun yan zəncirin şaxələnməsindən, aromatik həlqələrin (heteroaromatiklik) sayından və həmçinin oksigen saxlayan funksional qrupların növündən və sayından asılıdır.

Ağır neft qalıqlarındakı komponentlərin integral quruluş analiz üsulu ilə hesablanmış ehtimal olunan molekulların orta statistik quruluş formulaları aşağıda verilmişdir:

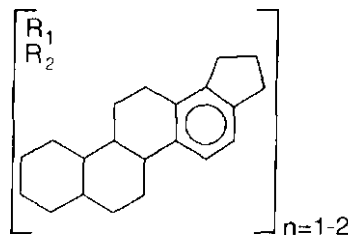
Politsiklonaften birləşmələri (PTNB)



$R_1=1-3CH_3$; $R_2=C_3H_7-C_{12}H_{25}$

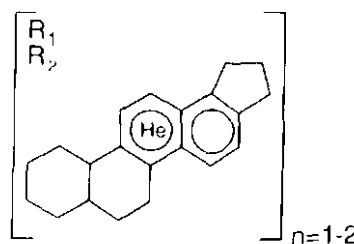
n-orta statistik molekuldə fraqmentlərin sayı

Monotsikloaromatik birləşmələr (MTAB)



R_1 və R_2 - PTNB birləşməsində olduğu kimi

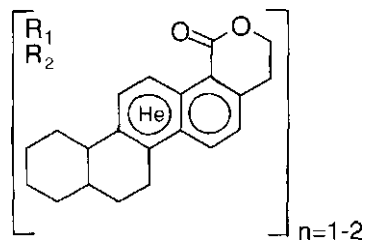
Bitsikloaromatik birləşmələr (BTAB)



$R_1 = 1-2 CH_3$;

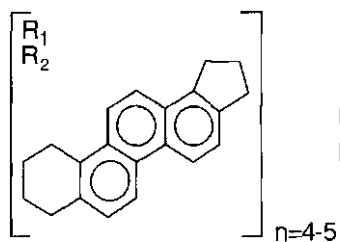
R_2 - əvvəlki komponentlərdəki kimi

Spirt-toluol qatranları (STQ)



$R_1 = 1-2 \text{ CH}_3$;
 R_2 - əvvəlki komponentlərdəki kimi

Asfaltenlər (A)



$R_1 = 0-1 \text{ CH}_3$;
 R_2 - həmçinin əvvəlki komponentlərdəki kimi

Verilmiş formullardan görünür ki, yağ və qatran fraksiyalarının tərkibinə bir və ya iki fraqment saxlayan molekullar daxil olur. Politsiklonafte və monotsikloaromatik birləşmələrdə monofraqmentar molekullar üstünlük təşkil edir. Monotsikloaromatik birləşmələrdə bir bifraqmentar molekulların payına 20-25% düşür. Bu halda bir fraqment aromatik həlqə, ikinci isə tam doymuş olur. Bit-sikloaromatik birləşmələrdə, monotsikloaromatik birləşmələrə nisbətən bifraqmentar molekulun payı bir qədər çox olur. Bu halda bir fraqment ola bilsin ki, iki kondensləşmiş aromatik həlqə, ikinci fraqment isə tam doymuş olsun, yaxud hər iki fraqmentin hərəsində bir aromatik həlqə olsun. Mono- və bifraqmentar molekulların və onların müxtəlif kombinasiyalarının olmasına görə bu fraksiyaların orta statistik molekul kütləsi 400-600 intervallında dəyişir.

Qatranların fərqləndirici əlamətlərindən biri, onun molekulunda (fraqmentdə) heteroatomun olmasıdır. Belə ki, kükürd atomu - tiofen, azot atomu - pirrol və ya piri-din formasında tsiklik aromatik quruluş vahidlərinə daxil olur. Fraqmentin həmin aromatik tsiklik hissəsi heteroa-

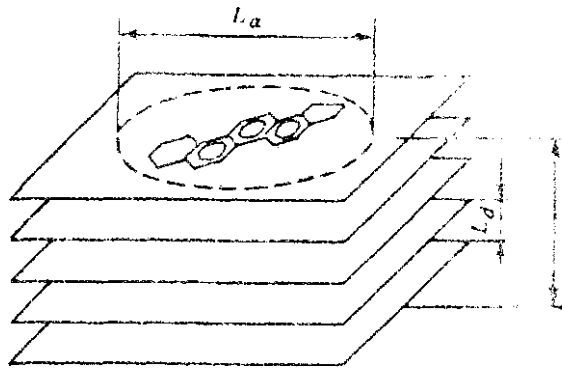
romatik olur. Qatran molekulları daha çox bifraqmentar olur, özü də hər fraqment iki kondensləşmiş aromatik həlqə saxlayır.

Spirt-toluol qatranı öz növbəsində kənarlarında oksigensaxlayan qrupların olması ilə fərqlənirlər. Spirt-toluol qatranları daha çox bifraqmentar olur. Oksigensaxlayan qrupların olmasına görə spirt-toluol qatranları çox assosiasiya etməyə meyilli olurlar, çox ehtimal ki, elə buna görə də bu qatranlar öz-özünə asfaltenlərə çevrilirlər. Qatranlardan bir çox metalların kompleks birləşmələri ayrılmışdır.

Asfaltenlər - amorf, bərk, tünd-boz və ya qara rəngli maddələrdir. Qızdırıldıqda ərimir, 300°C temperaturda plastik kütləyə çevrilir, daha yüksək temperaturda isə qaz, maye məhsullar, bərk qalıq (koks) əmələ gətirməklə parçalanır. Asfaltenlərin xüsusi kütləsi vahiddən yüksəkdir. Asfaltenlər kimyəvi tərkiblə əlaqədar assosiasiya etməyə meyillidir. Buna görə də onların molekul kütlələri təyin üsulundan asılı olaraq bir neçə tərtibdə (2000-dən 140000-ə qədər) dəyişə bilər. Hazırda asfaltenlərin molekul kütləsini təyin etmək üçün ümumi qəbul olunmuş üsullardan - naftalində krioskopiyadan və çox durulaşdırılmış məhlulda osmometriyadan istifadə olunur. Asfaltenlərin bu üsullarla təyin olunmuş molekul kütləsi -2000 olur.

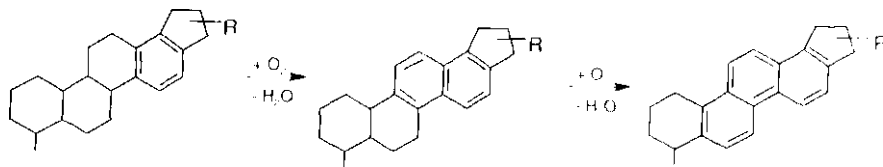
Asfaltenlər başqa komponentlərdən kəskin fərqlənirlər. Belə ki, onların fraqmentləri üç aromatik və ya heteroaromatik həlqəyə malik olub, molekulu 4-5 fraqmentdən ibarətdir.

Asfalten molekulunda üç kondensləşmiş aromatik həlqə olduğuna görə onların quruluş fraqmenti praktiki olaraq müstəvi fəza quruluşunda olur. π -Elektron buludu və fraqmentlərdə olan polyar qruplar hesabına asfalten molekulları paralel müstəvi təbəqələr şəklində paçkalarda yığılır. Rentgen quruluş analizi vasitəsilə paçkaların müstəviyə perpendikulyar oxa nisbətən qeyri-müntəzəm 4-5 paralel təbəqələrdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir.



Şəkil 10.1. Asfaltin hissəciklərinin quruluşu
Təbəqələrin diametri (L_a) və paçkaların qalınlığı (L_d) 1,2-1,8 nm, təbəqələr arasında məsafə (L_0) 0,35-0,37 nm-dir.

Belə psevdosferik hissəciklər kolloid ölçülü bərk fazalardan ibarətdir. Asfaltinlər qatran və yağların aromatik molekulları ilə solvatlaşdığına görə neftdə və onun ağır qalıqlarında davamlı dispers sistemlər əmələ gətirir. Bu dispers sistemlər n-parafinlərlə durulaşdırıldıqda onun davamlılığı azalır və asfaltinlər bərk faza şəklində ayrılır. Qudron və ya bitumlarda olan asfaltinlər kimyəvi cəhətdən az aktivdir və termiki davamlıdır. Asfaltinlər asanlıqla qudrunun 180-200°C temperaturda havanın oksigeni ilə oksidləşməsindən alınır. Bu şəraitdə əsasən yağ və qatranın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası gedir. Oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasına aromatik həlqə ilə kondensləşmiş doymuş həlqələr məruz qalır və nəticədə tsiklik sistemdə əvvəl bir, sonra iki və üç aromatik həlqə əmələ gəlir:



Aromatik həlqələrin sayı üçə çatdıqda fraqmentlər paçkalarda toplaşır və dispers asfaltin hissəcikləri əmələ gəlir. Yağ və qatranın yaratdığı solvat təbəqə asfaltinlərin oksidləşməsinin qarşısını alır və beləliklə asfaltinlərin oksidləşməsinin son məhsulu kimi toplanır. Oksidləşmiş qudrunun tərkibində asfaltinlərin miqdarı artdıqca onun özlüklüyü də artır və o, tədricən kül və gel quruluşlu bituma çevrilir.

Neftdə və onun qalıqlarında n-parafinlərlə ayrılmış, molekul kütləsi nisbətən aşağı, başqa növ asfaltinlərə də təsadüf edilir. Bu maddələr üç aromatik həlqə (quruluş fraqmenti) deyil, daha çox heteroatom və polyar qruplar saxlayır (məsələn, asfaltogen turşuları).

Kimyəvi xassələri. Əvvəllər, qatran-asfaltinlərin inert maddələr olması qəbul olunsada, son illər aparılan tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, onlar yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik maddələrdir. Onlar reaksiyaya qabil bir neçə mərkəz saxlayır. Bunlara əvəz olunmamış və fəza çətinliyi olmayan, əlverişli vəziyyətə malik aromatik tsikloparafin həlqələr və heterotsiklik fraqmentlər, alkil əvəzədicilər aiddir. Göstərilən mərkəzlər üzrə əvəzolma reaksiyaları gedir. Hazırda asfaltinlərin xlərləşmə, sulfolaşma, sulfooksidləşmə, xlormetilləşmə, kondensləşmə kimi reaksiyaları öyrənilmişdir. QAM-da aromatik və heterotsiklik fraqmentlərin çoxəvəzli və kondensləşmiş formada olması, onların göstərilən reaksiyalara daxil olmasına son dərəcə kömək edir.

Sulfolaşma. Bu reaksiya əhəmiyyətli məhsul almaq üçün asfaltin və qatranların aparılmış ilk kimyəvi modifikasiyasıdır. QAM-ın 100-110°C temperaturda oleum ilə sulfolaşmasından statik həcmi 2,5-3,5 mE/q olan toz və ya kiçik dənəvər şəkilli sulfokationit alınır. Reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq, zəif və ya güclü turşu kationit və ya polifunksional kationdəyişdirici maddələr alınır. Sulfolaşma ilə paralel destruktiv oksidləşmə reaksiyası da gedir və nəticədə yan alkil əvəzədicilərində və tsikloparafin fraqmentlərində karboksil və hidrksil funksional qrupları alınır. Həllədicidə (CCl_4) isə əlavə olaraq oksidləşdirici dehidrogenləşmə (tsikloparafin həlqələri aromatikləşməklə) və sulfolaşmış QAM-ın oksidləşdirici kon-

densləşmə reaksiyaları da gedir.

Sulfooksidləşmə. QAM-ın kükürd-oksidi (IV) ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əsasən oksidləşmə reaksiyaları gedir. Bu zaman QAM-da karboksil, onların anhidridləri, karbonil, aldehid, hidrokسيد (fenol) və efir kimi funksional qruplar əmələ gəlir. Sulfoqrup isə demək olar ki alınmır, yalnız sulfoksid qrupu əmələ gəlir. Reaksiya müxtəlif həlledicilərdə (21-80°C temperaturda, 8-72 saat müddətində) aparılır. Sulfooksidləşmə zamanı qatranın miqdarının artması və asfaltenlərin miqdarının isə dəyişmədiyini müəyyən olunmuşdur. Asfaltenlərin miqdarının dəyişməməsi gözlənilməz hal hesab olunur. Başqa oksidləşdiricilərdən istifadə etdikdə isə bitumda olan asfaltenlərin miqdarı artır.

Halogenləşmə. QAM-ın halogenləşməsi molekulyar və əlaqəli halogenlərlə aparıla bilər.

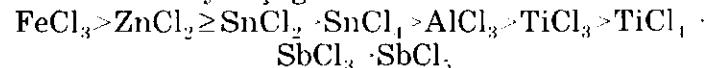
Molekulyar xlorla xlorlaşma dördxlorkarbonada 0,5-8 saat müddətində xlor axınında aparılır. Bu zaman xlorun sürətlə birləşmə reaksiyası ilk yarım saat müddətində baş verir və bu müddətdə xlorun 30%-i QAM-la reaksiyaya daxil olur. Proses zamanı alkil qrupunun hidrogeni xlorla əvəz olunur. Xlorlanmış QAM-ın hidrolizindən məlum olur ki, 80-85% xlorlaşma alkil əvəzedicilərdə, 5-25% isə kondensləşmiş quruluşlarda gedir. Xlorlaşma, həll olmanın itməsinə, dehidroxlorlaşma və sıxlaşma məhsullarının alınmasına səbəb olur. Bu reaksiyadan süni asfaltenlərin alınmasında istifadə olunur.

QAM-ın aromatik həlqələrində məqsədyönlü xlorlaşma (98%-ə qədər) yalnız katalizator, məs., dəmir-xlorid (III) iştirakı ilə gedə bilər. Metal xloridlər əsas reaksiyadan başqa dehidrogenləşmə, molekul daxili və molekullararası kondensləşmə, uzun alkil əvəzedicilərinin qopması, disproporsiyalaşma kimi əlavə reaksiyaların gətməsinə imkan yaradır.

Xlormetilləşmə. Bu, QAM-ın ən əhəmiyyətli modifikasiyalarından biri hesab olunur. Çünki xlormetilləşmə prosesində ilkin maddənin bütün əhəmiyyətli xassələri saxlanılmaqla polifunksional QAM alınır. Asfalten konsentrasiyasının xlormetilləşməsi maye fazada aparılmışdır. Reaksiya çox mülayim şəraitdə, əlavə proseslər gətmədən, reaksiya-yagirmə qabiliyyətinə malik - CH₂Cl qrupları saxlayan QAM-ın alınması ilə gedir. Reaksiya üçün ən əlverişli şə-

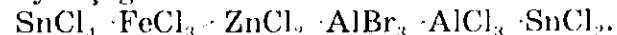
rait: asfaltenin katalizatora nisbəti 1:0,48; temperatur 50-55°C; reaksiyanın aparılma müddəti 1-1,5 saat; xlor efinin 10 dəfə artığı. Göstərilən şəraitdə 16-30% çıxımla QAM-ın xlor saxlayan xlormetil törəməsi alınır. İqspektrlərin köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, xlormetilləşmə əsasən aromatik həlqələrdə gedir.

QAM-ın xlormetilləşmə reaksiyasında işlədilən katalizatorların aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:



Xlormetilləşmə reaksiyasında alınan qismən həll olan maddələrin miqdarı, katalizatorun təbiətindən, reaksiya müddətindən, həlledicinin polyarlığından, asfaltenin molekül kütləsindən və təbiətindən asılıdır.

Xlormetilləşmə məhsulundan (XMM) müxtəlif məqsədlər üçün bilavasitə və ya müxtəlif sintezlərdə ilkin maddə kimi istifadə oluna bilər. Məs., XMM-in fosforlaşdırılmasından fosfat qrupu saxlayan maddənin alınmasında. Reaksiya XMM: metal xlorid - 1:2 nisbətində və fosfor-xloridin (III) on dəfə artığında yaxşı gedir. Reaksiyanın başlanğıcında (15 dəqiqə müddətində) fosforlaşma dərəcəsi 70-85%-ə çatır. Reaksiyada istifadə olunan katalizatorların aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır:



Fosfor-xloriddə(III) həll olmalarına görə isə (alüminium-xlorid istisna olmaqla) bu sıra əksinə olur.

XMM-in birli-, ikili- və üçlüaminlərlə və ya aminturşularla aminləşməsindən uyğun aminli törəmələr alınır. Alınmış törəmələr anionit (əsas və ya amfolit) kimi istifadə oluna bilər.

XMM-də olan xlor atomunu epoksi qrupla əvəz etmək olar. Bu məqsədlə qlisidoldan istifadə etməklə reaksiya (80°C temperaturda, 2 saat müddətində) 30%-li qələvi məhlulu iştirakı ilə aparılır. Nəticədə xlorhidrin, epoksid, benzil, reaksiyaya daxil olmayan xlormetilli polifunksional qruplar saxlayan XMM alınır. Bu məhsul epoksid qatranları üçün tikici komponent kimi buraxılır.

Poli- və sopolikondensləşmə. QAM, tərkibində olan aromatik və heterotsiklik fraqmentlər hesabına turş mühitdə aromatik birləşmələrlə və onların törəmələri ilə kon-

densləşmə və sopolikondensləşmə reaksiyalarına daxil olur. Alınmış sopolikondensatlar yeni məhsul mənbəi kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunlar əsasında bir çox qiymətli törəmələr alınır. Məs., formalitdən xlorometilləşmə, sonra isə aminləşmə nəticəsində makroməsaməli anionit, fosforlaşma ilə fosfat kationiti alınmışdır. Formalitin su-spirt mühitində (pH=1,5) γ -şüaların təsiri ilə oksidləşməsindən fenol, karboksil və karbonil qrupları saxlayan məhsul alınmışdır. Fenol və formalitlərin oleumla sulfolaşmasından qiymətli turşu kationiti əmələ gəlir. Furan-formaldehiddən yüksəkkeyfiyyətli karbon adsorbentləri almaq üçün xammal kimi istifadə olunmuşdur. **Oksidləşmə.** Bu reaksiya iki məqsədlə: asfaltların quruluşunu öyrənmək və praktiki əhəmiyyətli məhsullar almaq üçün aparılmışdır. Oksidləşmə müxtəlif oksidləşdiricilərin (azot turşusu, natrium-peroksid, kalium-bixromat, hava və s.) təsiri ilə aparılır. Bütün hallarda destruktiv oksidləşmə gedir. Prosesin getmə dərinliyi bir çox faktorlardan asılıdır.

Oksidləşməyə ilk növbədə alkil zənciri və tsikloparafin həlqələri məruz qalır və nəticədə oksigen saxlayan funksional qruplar alınır. Sonra aromatik həlqələrin açılması istiqamətində quruluş mənzərəsinin destruktiv oksidləşməsi dərinləşir və oksigen saxlayan birləşmələr alınır. Oksidləşmə davam etdirildikdə oksigen saxlayan birləşmələr qismən dekarboksilləşməyə məruz qalır və oksigen saxlayan qruplarla birgə zəncir qopur. Sonuncu isə öz növbəsində alifatik dikarbon turşularına oksidləşir.

QAM-ın quruluşunu analiz etmək üsullarından biri də ozonolizdir. Üsul, makromolekulda müəyyən növ əlaqələrin parçalanması ilə alınmış kiçik molekullu birləşmələrin ayrılaraq identifikasiya olunmasına əsaslanır. Asfaltların ozonolizi 20°C temperaturda gedərək, suda həll olan və həll olmayan məhsulların alınması ilə nəticələnir. Həll olan hissə (30-40%) qopmuş alkil əvəzedicilərinin oksidləşməsindən alınan karbon turşularından (qarışqa, sirkə, propion, oksalat, kapron turşuları və s.) ibarətdir.

QAM-a γ -şüalar ilə təsir etdikdə, daha çox fenol hidroksonu saxlayan, asfaltol adlanan maddələr alınır və bu zaman destruksiya prosesi getmir.

QAM əsasında alınan məhsulların fərqləndirici xüsusiyyətləri ondan ibarətdir ki, quruluşları ilə əlaqədar onlar şüalanmaya qarşı çox davamlı olurlar. Məs., asfaltlardan alınan anionitin şüalanmaya qarşı davamlı olması matrisin təsiri ilə əlaqədardır. Onların qoruyucu təsiri aşağıda göstərilənlərlə təmin olunur. Yüksək kondensləşmiş aromatik və tsikloparafin həlqələrindən təşkil olunmuş yığcam sistem, həyəcanlanmış enerjinin təbəqə müstəvilərində və həcmdə səmərəli paylanmasına imkan yaradır ki, bu da «süngər» şəklində müdafiəni təmin edir.

Kükürdsaxlayan birləşmələr müdafiə effektini artırır. Asfaltlar, mülayim şəraitdə ionogen qrupların daxil edilməsi üçün lazımı qədər reaksiya mərkəzləri saxlayan və təsirin müdafiəsini təmin edən quruluşu özündə cəmləşdirən ən əlverişli materiallardır. QAM əsasında alınan polikondensləşmə məhsullarında müdafiə xassəsi kondensləşmiş nüvəli sistemlərin olması ilə əlaqədardır.

QAM və onların birgə polikondensləşmə məhsulları şüaların təsiri ilə kimyəvi oksidləşməyə məruz qalaraq, müdafiəni təmin edən funksional qruplar əmələ gətirir. Bu zaman həyəcanlanmış enerjisi ilkin ionogen qrupların parçalanmasına deyil, yeni belə qrupların yaranmasına sərf olunur.

QAM-ın termiki işlənməsi zamanı sıx quruluşda destruktiv kondensləşmə prosesi gedir və nəticədə kondensləşmiş aromatik və heterotsiklik həlqələrdən ibarət, sərbəst radikallar və qoşulmuş sistem saxlayan koks qalıq alınır ki, bu da karbon adsorbentlərinin alınmasında əsas komponent kimi istifadə oluna bilər.

Asfaltların şüalanması zamanı dekarboksilləşmə nəticəsində aktiv radikallar əmələ gəlir. Bu radikallar polimerləşmə prosesində fəallaşdırıcı kimi istifadə oluna bilər.

Aparılmış kimyəvi çevrilmələrə əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, QAM qiymətli xassəyə malik yeni təbii üzvi məhsul mənbəi kimi istifadə oluna bilər.

10.6. Neftin mineral komponentləri

Hazırda müxtəlif mədənlərdən çıxarılan neftlərin tərkibində 30-dan çox metal, 20-yə yaxın qeyri-metal elementlərinin olması aşkar edilmişdir. Neftin tərkibində olan elementləri belə qruplaşdırmaq olar: qələvi və qələvi-torpaq

metalları - Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg; mis yarımqrupu metalları - Cu, Ag, Au; sink yarımqrupu metalları - Zn, Cd, Hg; bor yarımqrupu metalları - B, Al, Ga, Jn, Tl; vanadium yarımqrupu metalları - V, Nb, Ta; dəyişkən valentli metallar - Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn və s.; tipik qeyri-metallar - Si, P, As, Cl, Br, J və s. Keçmiş SSRİ neftlərində olan bəzi elementlərin miqdarı cədvəl 10.4-də verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, bu elementlərin miqdarı neftin tərkibində son dərəcə azdır. Ona görə hələ müasir analiz texnikasının səviyyəsi həmin elementlərin daxil olduğu maddələri ayırmaq və identifikasiya etmək imkanına malik deyil.

Elementlərin cüzi miqdarının neftin tərkibində aşağıda göstərilən formalarda olmaları qəbul olunmuşdur: duzların suda məhlullarının xırda dispers hissəcikləri şəklində; mineral süxurların xırda asılqan dispers hissəcikləri formasında; üzvi maddələrlə kompleks və ya molekulyar birləşmələr şəklində. Sonuncunun özü də Kamyanovun verdiyi məlumata görə aşağıda göstərilən qruplara bölünür:

- 1) elementüzvi birləşmələr, yəni karbon-element əlaqəsi saxlayanlar;
- 2) turşunun funksional qruplarındakı protonu əvəz etmiş metal duzları;
- 3) xelatlar, yəni molekul daxili metal kompleksləri;
- 4) bir çox eynicinsli və ya qarışıq liqand kompleksləri;
- 5) heteroatomlarla və ya π -sistemli poliaromatik asfalten quruluşu ilə komplekslər.

Neftin tərkibində element-üzvi birləşmələrin olması hələ dəqiq müəyyən edilməmişdir. Lakin dolayı yolla alınan məlumatlara görə neftin tərkibində qurğuşun, qalay, stibium, civə, germanium, tallium həmçinin silisium, fosfor, selen, tellur və halogenli birləşmələr vardır. Bu birləşmələrə həm fraksiyalarda, həm də ağır qalıqlarda təsadüf edilir.

Neftin tərkibində metal duzlarının, xüsusilə fərdi birləşmələrin olması da hələ tam sübut olunmamışdır. Mədən sularında xeyli miqdarda olan qələvi və qələvi-torpaq metalların duzları ilə neft turşuları arasında gedən kation dəyişməsi nəticəsində əmələ gəlməsi daha çox ehtimal olunur. Neftin qatran-asfalten hissəsinin daha mürəkkəb po-

lifunksional qruplarının dəmir, molibden, manqan və s. ilə duzlar əmələ gətirməsi ehtimal olunan fikirlər də səslənir. Lakin neftin turşu funksiyası və metalların qatılığı arasında korrelyasiyanın olmaması duzların əmələ gəlmə mexanizmini izah etməyə imkan vermir.

Molekul daxili komplekslər, vanadium (VO^{2+}) və nikel porfirin kompleksləri misalında nisbətən yaxşı öyrənilmişdir. Lakin, neftin tərkibində nə üçün yalnız vanadil- və nikel-porfirinlərin olması hələ də izah olunmamış qalır. Neftdə porfirinlərdən başqa psevdoporfirinlərin və başqa mürəkkəb molekul daxili komplekslərin də olması aşkar edilmişdir. Psevdoporfirin birləşmələr - porfirin quruluşunun dəyişilməsi ilə əmələ gələn maddələrə deyilir. Bu dəyişilmə ona daxil olan tsiklin ya qismən hidrogenləşməsi, ya da əksinə porfirin quruluşun əlavə aromatik həlqə ilə kondensləşməsi nəticəsində baş verir.

Daha mürəkkəb molekul daxili komplekslərə qatran və asfaltenlərdə təsadüf edilir.

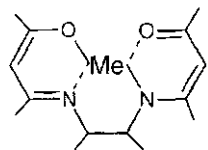
Cədvəl 10.4

Keçmiş SSRİ neftlərinin külündə olan müxtəlif elementlərin neftə görə hesablanmış miqdarı (%-lə)

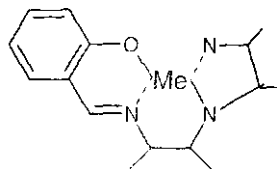
Element	Taçica-lin nefti 0,95%	Kararlin nefti 2,75%	Uzen nefti	Atov nefti 0,04%	Povarkov Nefti	Belozyor nefti 1,8%
Na	-	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Fe	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-1}$
Ca	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
V	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
Si	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Al	$7,9 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-1}$	-	-	$7,2 \cdot 10^{-1}$	-	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Co	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	-	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Sr	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Pb	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	-	$6,6 \cdot 10^{-3}$	izi	-
Sn	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-	$1,8 \cdot 10^{-3}$	-	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Cu	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Ti	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-	$9,7 \cdot 10^{-7}$

Kompleks əmələ gəlmədə azotla yanaşı oksigen və kükürd atomları və bunların müxtəlif kombinasiyaları (4N, 2N

2O, 1S 3O, 4S, 3S 1N, 2S 2N) iştirak edir. Məsələn:

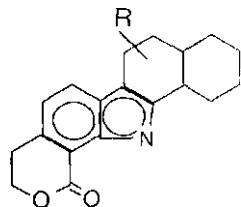


və ya



quruluşların olduğu fərz olunur.

Son vaxtlar qatranlardan dimetilformamidlə ekstraksiya etməklə dəmir, kobalt, mis, manqan və başqa elementlərlə kompleks əmələ gətirən fraksiya ayrılmışdır. Onları aşağıdakı ehtimal olunan quruluşla təsvir etmək olar:



Pirrol həlqəsində azot atomunun və lakton qrupunda karbonil oksigeninin belə yerləşməsi hesabına bu birləşmələrin molekulları xelat əmələ gətirmə xassəsinə malikdir.

Poliliqand kompleksləri xelat birləşmələrlə demək olar ki, eynidir. Onlar əsasən neftin qatran hissəsinin tərkibinə daxil olur və turş mühitdə hidrolizə uğramırlar. Lakin bütün bu birləşmələr molekulların fəza quruluşlarına görə böyük və mürəkkəbdirlər. Ona görə də bu birləşmələrdə fəza çətinliyi ilə əlaqədar poliliqandların alınma ehtimalı azdır.

Asfaltenlərin metallarla əmələ gətirdiyi komplekslər, qatranların əmələ gətirdiyi komplekslərə çox oxşardır. Lakin asfaltenlərin quruluşu ilə əlaqədar kifayət qədər məlumatların olmaması onun metallarla əmələ gətirdiyi kompleksin quruluşu haqqında tam fikir söyləməyə imkan vermir. Ona görə bu müəyyən olunmuş ümumi qanunauyğunluqlarla məhdudlaşdırılır: asfaltenlərin molekul kütləsi artdıqca, mikroelementlərin çoxunun qatılığı artır; mikroelementlərlə zəngin asfalten fraksiyası həmişə yüksək miqdarda azot, kükürd və oksigen saxlayır; aromatik-

lik dərəcəsi yüksək olan asfalten fraksiyası mikroelementlərlə daha zəngin olur. Belə təsəvvür olunur ki, metal atomları asfaltenlərin heteroatomları ilə donor-akseptor tipli kompleks əmələ gətirir. Bu halda asfalten fraqmentlərinin təbəqəli-blok quruluşları ətrafı üzrə kompleks əmələ gələ bilər. Ancaq metalların bu quruluşdakı təbəqələr arasına daxil olması da inkar olunmur. Gel-xromatografik tədqiqatlara əsasən belə hesab edilir ki, Fe, Co, Cr, Zn, Cu, Hg asfaltenlərin təbəqəli-blok hissəciklərinin müstəviləri arasındakı boşluqlara daxil olur. Çox maraqlıdır ki, mikroelementlər asfaltenlərin kompleks əmələgətirmə qabiliyyətinə malik mərkəzlərini heç vaxt tam doyurmur. Çox saylı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, asfaltenlər sulu və eləcə də üzvi mühitdən özü ilə əlavə miqdar metalları çıxarma qabiliyyətinə malikdir. Neftin qatran-asfalten maddələrinin kompleks əmələgətirməsi və eləcə də neft turşuları ilə kationdəyişmə xassələrinin reallaşması öz həllini tapmamışdır və bununla əlaqədar ətraflı tədqiqat işlərinin aparılması tələb olunur.

Son vaxtlara qədər neftdə olan mikroelementlərin miqdarı və tərkibi yalnız onun külünün spektral analizi ilə təyin edilirdi. Bu üsulla alınmış nəticələrdə, xüsusilə külün alınması zamanı uçucu maddələrin ayrılması hesabına, ola bilsin ki, xeyli kənara çıxmalar olurdu. Məs., əvvəllər belə hesab olunurdu ki, bər elementinin miqdarı küldə 0,3%-dən (külə görə) çox olur. Lakin qapalı sistemdə alınmış küldə onun və eləcə də başqa elementlərin miqdarı daha çox olur. Hazırda neftin tərkibində olan metalların miqdarı atom-adsorbsion üsulla daha dəqiq təyin edilir.

Neftin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onun tərkibində nikel və vanadiumun qatılığı başqa elementlərə nisbətən xeyli yüksək olur. Adətən kükürdlü neftlərdə vanadiumun, az kükürdlü neftlərdə (azotun miqdarı çox olan) isə nikelin qatılığı daha çox olur. Bu metalların daha çox öyrənilmiş birləşmələri porfirin kompleksləridir.

Mikroelementlərin neftin tərkibində miqdarının hədsiz dərəcədə az olmasına baxmayaraq, onların neftin emalı prosesinə və neft məhsullarının istismarına mühüm təsiri vardır. Neftin tərkibində mikroelementlərin cüzi miqdarı

katalizator zəhəri hesab olunur və neft emalı sənayesində işlədilən katalizatorları qısa müddətdə dezaktivləşdirir. Ona görə də texnoloji prosesləri düzgün təşkil etmək və səmərəli katalizator seçmək üçün mikroelementlər miqdarı və vəsfi təyin olunmalıdır. Onların əsas hissəsi neft qalıqlarında cəmləşir. Mazutun yandırılmasından alınan vanadium-5-oksidi avadanlıqları korroziyaya uğradır və ətraf mühiti zəhərləyir. Kükürlü mazutla işləyən müasir elektrik stansiyalarından atmosfərə sutkada tüstü ilə birlikdə 1000 kq-a qədər V_2O_5 buraxılır.

Mikroelementlərin miqdarı və tərkibi haqqında olan məlumat yalnız neft-kimya sənayesi üçün deyil, eyni zamanda geologiya elmi üçün də çox faydalıdır.

FƏSİL 11

NEFT MƏHSULLARINDA DOYMAMIŞ KARBODİROGENLƏR VƏ ONLARIN İSTEHSALI

Neftin emalı prosesləri zamanı əmələ gələn doymamış karbohidrogenlər dedikdə alkenlər, di-, tri-, və polienlər, alkinlər nəzərdə tutulur. Məlum olduğu kimi, xam neftdə və təbii qazlarda doymamış karbohidrogenlər olur.

Doymamış karbohidrogenlərin alınması ilə əlaqədar olan prosesləri iki qrupa bölmək olar: doymamış birləşmələr əlavə məhsul kimi alınan proseslər və onların bilavasitə alınması üçün istifadə olunan proseslər. Birinci qrupa termiki və katalitik krekinq, riforminq və neft qalıqlarının koklaşması aiddir. Burada əsas məqsəd yanacaq və koks istehsalıdır. İkinci qrupa isə piroliz, parafinlərin dehidrogenləşməsi, kiçik molekullu olefinlərin polimerləşməsi və metalüzvi katalizatorların iştirakı ilə yüksək α -olefinlərin alınması prosesləri aiddir.

Maye fazada (470-520°C temperaturda, 2-5 MPa təzyiqdə) termiki krekinq prosesində alınan qazın tərkibində olefinlərin miqdarı təxminən 10%, piroliz (670-900°C, 0,1 MPa) qazlarında isə 30-50% olur. İstər termiki və istərsə də termokatalitik proseslər zamanı əmələ gələn qazların tərkibi cədvəl 11.1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi termiki proseslərdən alınan olefinlər içərisində etilen və propilenin miqdarı üstünlük təşkil edir. Butenlər və butadienin miqdarı isə az olur. Lakin katalitik krekinq qazlarının tərkibində olan olefinlərdən isə əsas yeri propilen və butenlər tutur.

Neftin termiki və katalitik emalından alınan maye məhsulun tərkibində də doymamış birləşmələr olur. Məsələn, maye fazada termiki krekinqdən alınan benzinin tərkibində 30-35%, buxar fazada termiki krekinq benzinində 40-45%, katalitik krekinq benzinində isə 10%-ədək doymamış birləşmələr olur.

11.1. Kiçik molekullu olefinlərin istehsalı

Hazırda etilenin istehsalı məqsədilə aparılan piroliz

prosesi kiçik olefinlərin alınma mənbəyi hesab olunur. Piroliz prosesi zamanı tərkibində çox qiymətli maddələr (butadien, izopren, benzol, toluol, ksilollar, naftalin, tsiklopentadien, stirol və s.) saxlayan maye məhsullar da alınır.

Cədvəl 11.1

Neft məhsullarının termiki və termokatalitik emalından alınan qazların həcmli tərkibi (%-lə)

Komponentlər	Termiki krekinq	Katalitik krekinq	Piroliz	Kokslaşma
H ₂	0,4	1,0-1,5	10	1-2
Parafinlər				
CH ₄	16-20	8-12	10-15	20-30
C ₂ H ₆	19-20	8-10	6-10	15-20
C ₃ H ₈	25-28	10-15	1-2	5-10
izo-C ₄ H ₁₀	5-7	20-25	1-2	3-5
C ₄ H ₁₀	9-10	8-12	1-2	10-15
Olefinlər				
C ₂ H ₄	2-3	2-3	20-30	10-15
C ₃ H ₆	9-10		12-15	20-25
C ₄ H ₈	9-10	15-20	1-20	10-15
C ₄ H ₆	1-5	-	3-10	-

Piroliz prosesi termiki krekinqin bir növüdür. Termiki krekinqdən fərqli olaraq bu proses daha yüksək temperaturda aparılır və buna görə də karbohidrogen məhsulları daha dərin çevrilmələrə məruz qalır. Piroliz prosesi üçün xammal kimi qaz və ya maye, yüngül və ya ağır neft məhsullarından istifadə olunur. Bütün hallarda prosesin məqsədi yüksək çıxımla etilen almaqdır.

Piroliz prosesi xeyli müddətdir ki, mövcuddur. Benzol, toluol və neft koksuna olan tələbatla əlaqədar ilk dəfə olaraq piroliz prosesindən istifadə olunmuşdur. İlk xammal kimi, kerosin fraksiyasından istifadə olunmuş və bu zaman alınan qaz əlavə məhsul hesab edilmişdir. Neft emalının inkişafı ilə əlaqədar aromatik karbohidrogenlərin daha səmərəli alınma üsulu - platforminq (indiki riforminq) işləndikdən sonra piroliz prosesi aromatik birləşmələrin alınması üçün öz əhəmiyyətini itirdi. Lakin neft-kimya sənayesinin inkişafı etilen və digər qaz olefinlərin istifadə sahələrini aşkar etdi. Bununla əlaqədar piroliz prosesinin təkmilləşmiş formasından və yeni növ ilkin xammaldan istifadə olundu. Nəticədə pirolizdən alınan qazlar, xüsusilə etilen, məqsədyönlü məhsula çevrildi.

Hazırda piroliz neft kimyasının əsas prosesi hesab olunur və neft-kimya məhsullarının 75%-i onun əsasında alınır. Əvvəllər butadienin əsas alınma mənbəyi, n-butan və n-butenlərin dehidrogenləşməsi, benzolun alınma mənbəyi isə aşağı oktanlı benzin fraksiyasının katalitik riforminqi hesab olunurdu. Lakin hazırda butadienin ən əlverişli alınma mənbəyi piroliz qazından ayrılan C₁- fraksiyası hesab olunur. Benzol isə piroliz qatranından alınır. Piroliz prosesi üçün əlavə məhsul hesab olunan maddələrin (butadien, stirol və s.) ayrılması, ənənəvi üsullarla alınanlardan ucuz başa gəlir, onların ayrılması isə etilen və propilenin maye dəyərini aşağı salır. ABŞ-da etilenin istehsal həcminin 15mln tondan çox olması, əlavə məhsulların istifadə olunmasına imkan yaradır. 1980-ci ildə etilenin dünyada istehsalı 60 mln ton olmuşdur. Etilenin istifadə olunduğu istiqamətlər cədvəl 11.2-də verilmişdir.

Cədvəl 11.2

1985-ci ildə etilenin istifadə istiqamətləri (%-lə)

Məhsullar	Kəmi SSRİ-də	Başqa ölkələrdə
Poli-etilen	38,4	50,1
Polivinilxlorid və etilenin başqa xlorlu törəmələri	14,9	18,5
Etilbenzol (stirol üçün)	7,6	8,0
Etilen-oksid və etilenqlikol	13,7	12,3
Etil spirti	17,4	
Asetaldehid	2,7	
Vinilasetat		11,1
Propion aldehidi (və ya turşusu)	5,3	
Başqa məhsullar		

1980-ci ildə ABŞ-da etilenin təxminən yarısı polietilenin istehsalına, 20%-i etilenoksidin, 12%-ə qədər vinilxlorid və dixloremanın, qalan hissəsi isə etil spirti, asetaldehid, vinilasetat və α-olefinlərin istehsalına sərf olunmuşdur.

Dünyada (1988-ci ildə) propilen istehsalı ildə 30 mln t olmuşdur. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, propilenin də əsas istehsalı piroliz prosesi hesabınadır.

Propilenə olan tələbatın miqyası və tətbiq sahələri günü-gündən artmaqdadır. Propilenin istifadə istiqamətləri cədvəl 11.3-də verilmişdir.

Etilenin alınması üçün piroliz prosesində xammal kimi etan, propan və butandan, neftlə birlikdə çıxan və neft emalı zavodlarından alınan qazlardan, qaz benzinindən, neftin düz distilləsindən alınan aşağı oktanlı benzindən, həmçinin aromatik karbohidrogenlər ayrıldıqdan sonra qalan katalitik riforminq rafinatından istifadə olunur. Son vaxtlar benzin fraksiyasının maya dəyərinin yüksək olması və çatışmazlığı ilə əlaqədar piroliz üçün xammal kimi, orta və ağır neft fraksiyalarından və eləcə də xam neftdən də istifadə olunur.

Cədvəl 11.3
1985-ci ildə propilenin istifadə istiqamətləri (%-lə)

Məhsullar	Keçmiş SSRİ-də	Başqa ölkələrdə
Polipropilen	13,7	31,3
Akrilnitril	20,6	15,4
Propilen-oksit və propilenqlitok		11,5
İzopropilbenzol (fenol və aseton)	20,7	8,4
2-Etilheksanol		
Oliqomerlər		
İzopropil spirti	6,5	
Oksispirtlər	16,7	3,3
Allilasetat		
qliserin		
Başqa məhsullar	13,6	

Göstərilən növ məhsulların pirolizi yalnız etilenin alınması üçün deyil, eyni zamanda propilen, butadien-1,3 üçün də alınma mənbəyi hesab olunur. Belə ki, proses zamanı propilenin çıxımı 13%-dən 18%-ədək (kütlə), butadienin çıxımı 2%-dən 4,5%-ədək (kütlə) olur. Benzin və qazoylun pirolizindən 20-40% (kütlə) çox qiymətli aromatik karbohidrogenlər saxlayan qatran (maye məhsullar) alınır. Piroliz qazlarının tərkibində xeyli miqdarda hidrogen, metan, az miqdar etan, propan və butan da olur. Müxtəlif növ karbohidrogen məhsullarının pirolizi prosesində, xüsusilə daha yüksək temperaturda aparılan proseslərdə qarışıq kimi dəm qazı, karbon-4-oksit, allen (propadien) və asetilen karbohidrogenləri də alınır. Piroliz prosesindən alınan qazların sonrakı emalı üçün göstərilən maddələrin ayrılması vacibdir.

Piroliz qazları çox aşağı temperaturda qaynadığına görə onları öz tərkib hissələrinə yalnız aşağı temperaturda və yüksək təzyiqdə rektifikasiya etməklə ayırırlar.

Etilen və başqa olefinlərin ayrılması prosesi piroliz qazlarının sıxılması, ağır karbohidrogenlərin ayrılması, qazların qurudulması, qazfraksiyalaşdırma, hidrogen-sulfidin, karbon-4-oksitin və asetilenin ayrılması mərhələləri ilə aparılır.

Piroliz qazlarını ayırmaq üçün piroliz məhsulları ikinci fraksiyalaşdırmaya uğradılır. Ayrılmış qazlar sıxılmaya (təzyiq altında) verilir. Bu mərhələdə piroliz qazları hidrogen-sulfiddən və karbon-4-oksiddən təmizlənir. Eyni zamanda ağır fraksiya da (yəni C₅ və daha yüksək karbohidrogenlər) ayrılır. Sonra isə piroliz qazları qurudularaq ayrılma prosesinə uğradılır. Müasir sistemdə hidrogen və metanı ayırmaq üçün əvvəl qaz qarışığı kəskin soyudulur. Metanın qalan hissəsi ayrılma prosesində kənarlaşdırılır. Etan-etilen fraksiyası selektiv hidrogenləmə və ya absorpsiya üsulu ilə asetilendən təmizlənir və nəticədə 99,9% təmizlikdə etilen və etan fraksiyası ayrılır. Sonuncu yənidən pirolizə qaytarılır. Propan-propilen fraksiyası propilen və propana ayrılır. Əgər propilen polipropilenin, akrilnitrilin və propilen oksitin istehsalı üçün işlədilsə, onda propilenin ayrılması tələb olunur. Başqa məqsədlər üçün propan-propilen fraksiyasından qarışıq halda istifadə olunur. Məsələn alkiləşmə proseslərində daha çox propan-propilen fraksiyasından istifadə olunur. C₄-fraksiyası isə, butadieni ayırmaq üçün xüsusi qurğuda fraksiyalaşdırılır. Piroliz prosesindən alınan məhsulların tərkibi, ilkin məhsulun kimyəvi tərkibindən və prosesin aparılma şəraitindən asılıdır.

11.2. Piroliz prosesindən alınan maye məhsulların tərkibi və emalı haqqında məlumat

Piroliz üçün istifadə olunan xammalın tərkibinin dəyişməsi maye piroliz məhsulunun (piroliz qatranı) çıxımına xeyli təsir edir. Xammal kimi qaz karbohidrogenlərindən istifadə etdikdə 2-8%-ədək, benzindən 20-30%-dək, qazoyldan isə 40-50%-ədək (kütlə) maye məhsul alınır. İldə 300 min ton gücü ilə etilen istehsal edən qurğuda

250-300 min tona qədər maye məhsul alınır. Ona görə də maye piroliz məhsullarına tullantı kimi baxmaq olmaz. Bu miqdar məhsulun səmərəli emalı tələb olunur. Hazırda pirolizə benzol, ksilollar, tsiklopenten, tsiklopentadien, izopren, stirol, naftalin, neft polimer qatranı, texniki karbonun istehsalı üçün xammal, həlledicilər və xüsusi yağların əsas alınma mənbələrindən biri kimi baxılır. Bir sıra kimyəvi məhsulların piroliz qatranından alınması üsulu ənənəvi üsullardan daha səmərəlidir. Məsələn, qatrandan alınan benzolun maya dəyəri katalitik reforminqdən alınan benzola nisbətən 1,3-1,5 dəfə aşağıdır. Bu da etilenin maya dəyərini 20-30% aşağı salır.

Benzinin pirolizindən alınan yüngül qatrandan ilkin məhsula görə 6-7%-ədək ksilollar, 1%-ədək benzol, 4-4,5%-ədək toluol, 2%-ədək stirol (kütlə) olur. Qazoyl fraksiyasının pirolizində göstərilən maddələrin miqdarı bir qədər az olur. Piroliz qatranının C₅-fraksiyasında xammala görə (dimer də daxil olmaqla) 30%-ə qədər tsiklopentadien və təqribən 10% izopren olur. Qaynama temperaturu 200°C-dən yüksək olan ağır qatrandan naftalin, həmçinin az miqdar tetralin və onların homoloqları və kondensləşmiş nüvəli aromatik karbohidrogenlər olur. Bundan başqa qatranın tərkibində müəyyən miqdar qeyri-aromatik karbohidrogenlər də (olefinlər və dienlər daxil olmaqla) olur. Buna görə də piroliz qatranının səmərəli emalı çox çətin bir prosesdir.

Piroliz qatranının emalı ilə əlaqədar keçmiş SSRİ-nin bir çox respublikalarının alimləri, o cümlədən Azərbaycan EA-nın Neft kimya Prosesləri institutunda akademik S.M. Əliyev, Ümumittifaq Olefinlər institutunda Azərbaycan EA-nın müxbir üzvü Y.Qəmbərov və prof. R.Əliyev xeyli səmərəli işlər görmüşlər.

Piroliz qatranını emal etmək üçün o, əvvəlcə fraksiyalara ayrılır, sonra isə fraksiyaların hər biri ayrı-ayrılıqda emal olunur. C₅ fraksiyasından izopren və tsiklopentadien ayrılır; 70-130°C fraksiyası hidrogenləşdirildikdən sonra ondan benzol, o cümlədən toluolun dealkilləşməsindən alınan benzol ayrılır. 130-195°C fraksiyası ilkin hidrogenləşdirildikdən sonra ondan ksilollar və solvent ayrılır. Bu fraksiyadan eyni zamanda polimer qatranı da

alınır. Ağır qatrandan naftalin ayırmaq olar, eyni zamanda ondan rezin üçün yumşaldıcı - polimer qatranı almaq mümkündür.

Maye piroliz məhsullarının başqa emal sxemləri də işlənib hazırlanmışdır. Bu vacib məsələ hələ də öz həllini tapmamışdır.

11.3. Asetilen istehsalı

Asetilen bir çox kimyəvi məhsulların istehsalında işlədilən ən vacib ilkin maddələrdən biridir. Hazırda asetilen daha ucuz olan etilen və propilenlə əvəz edilir. Bununla yanaşı asetilendən müəyyən məqsədlər üçün hələ də istifadə olunur.

Asetilen təmiz halda zəif efir iyi verən, mənfə 83,8°C temperaturda (0,102 MPa təzyiqdə) kondensləşən rəngsiz qazdır. Böhran temperaturu +35,5°C; böhran təzyiqi 6,04 MPa-dır. Onun hava ilə qarışığının partlayış həddi çox genişdir. Elementlərinə parçalanmasının ekzotermik olması onun partlayış təhlükəsini daha da artırır:

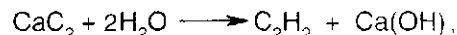


Parçalanma, oksigen iştirak etmədən, uyğun fəallaşdırıcılar (qığılcım, sürtülmədən qızma) olduqda baş verir və 0,2 MPa təzyiqə qədər parçalanma yerli xarakter daşıyır və təhlükəli hesab olunmur. Daha yüksək təzyiqdə isə parçalanma, 1000m/san-dən artıq sürətlə yayılan detonasiya dalğası xarakterli partlayış verir. Lakin, asetileni inert qazlarla və ya buxarla durulaşdırdıqda onun partlama təhlükəsi azalır. Onun asetilenid əmələ gətirən metallar iştirakı ilə partlama təhlükəsi də böyükdür. Başqa vacib texniki göstəricilərindən biri də onun başqa qaz karbohidrogenlərinə nisbətən daha yaxşı həll olmasıdır. Belə ki, bir həcmdə 20°C temperaturda adi atmosfer təzyiqində həll olması (həcmə): metanolda - 11,2, asetonda - 23, dimetilformamidə 32, N-metilpirrolidonda - 37, suda - 1-dir. Asetilenin belə yaxşı həll olması onun istehsalında və başqa qazlardan ayrılmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

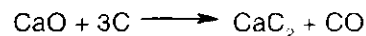
Asetilenin alınması üçün iki üsul mövcuddur: daha qədim üsul - kalsium-karbidədən və yeni üsul - karbohid-

rogenlərdən alınması.

Asetilenin karbid üsulu ilə istehsalı. Üsul kalsium-karbidin su ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır:



Kalsium-karbid özü isə elektrik sobasında 2500-3000°C temperaturda kalsium-oksüd və köksdən alınır:



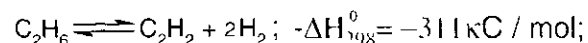
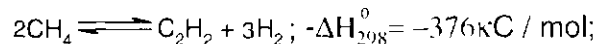
Karbid üsulunun «quru» və «yaş» növləri mövcuddur. «Yaş» üsulda tullantı kimi prosesi çox mürəkkəbləşdirən əhəng südü alınır. «Quru» üsul iqtisadi cəhətdən daha əlverişli hesab olunur. Çünki proses zamanı quru əhəng alınır.

Karbid üsulunun əsas çatışmazlıqları enerji sərfinin çox olması (1 ton asetilenin alınmasına 10-11 min kVt/saat), nəhəng qurğudan istifadə edilməsi, çoxmərhələli çevrilmələr ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$) və yararsız tullantının alınmasıdır. Buna baxmayaraq bu üsul öz əhəmiyyətini itirməmişdir, MDB və başqa ölkələrdə hələ də istifadə olunur. Çünki bu üsulla alınan asetilenin təmizliyi daha yüksək olur.

Asetilenin karbohidrogen xammalından alınması.

Asetilenin alınması üçün karbohidrogen xammalı kimi əsasən təbii qazdan – metandan istifadə olunur. Asetilənlə yanaşı etilən də almaq üçün bəzi hallarda propan və benzindən də istifadə olunur.

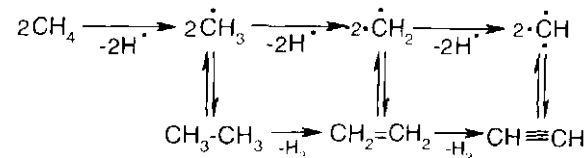
Təbii qazın pirolizindən asetilenin alınmasında ən başlıca çətinlik lazım olan yüksək temperaturun alınması və eyni zamanda həmin istiliyin saxlanmasıdır (asetilenin metandan alınmasının endotermik reaksiyasında):



Qeyd olunduğu kimi, bu reaksiyalar endotermikdir. tarazlıq yalnız 1000-1300°C temperaturda soldan sağa istiqamətlənir. Lakin prosesi təcrübi təmin etmək, yəni onun sürətini artırmaq üçün daha yüksək temperatur tələb olunur: metan üçün 1500-1600°C, maye karbohidrog-

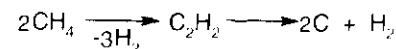
enlər üçün isə 1200°C.

Karbohidrogenlərin olefinlərə pirolizinə uyğun olaraq, bu üsulla asetilenin alınması da zəncirvari-radikal mexanizm üzrə gedir. Metan və etanın asetilenə çevrilmə sxemi aşağıdakı kimidir:



Piroliz zamanı aşağı parafin və olefinlərdən başqa, az miqdar benzol, metilasetilen və həmçinin vinilasetilen, diasetilen və s. alınır.

Bu üsulda əlavə reaksiya kimi, asetilenin karbon və hidrogenə parçalanması onun alınmasını mürəkkəbləşdirir:



Asetilenin çıxımı, xammalın kontakt müddətinin azaldılması ilə tənzim edilir. Kontakt müddəti 0,01s olduqda, ilkin karbohidrogenin çevrilmə dərəcəsi 50% olmaqla, asetilenin çıxımı da xeyli artır və bu halda qurum (his) az alınır. Proses zamanı asetilenin parçalanmasının qarşısını almaq üçün əmələ gələn qaz qarışığı su ilə kəskin soyudulur.

Karbohidrogenlərin asetilenə pirolizi prosesində istiliyin sistemə verilməsi ilə əlaqədar bir-birindən fərqlənən aşağıdakı üsullardan istifadə olunur: regenerativ piroliz, elektrokrekinq, homogen piroliz, oksidləşdirici piroliz. Göstərilən üsullardan sənayedə istifadə olunur. Bunlardan iqtisadi cəhətdən ən əlverişlisi oksidləşdirici piroliz üsulu hesab olunur. Oksidləşdirici piroliz normal şəraitdə aparıldıqda metanın 55%-i yanmasına, 23-25%-i asetilenin təqribən 4%-i hisin (qurumun) alınmasına sərf olunur; metanın çevrilmə dərəcəsi 90%-ə çatır, oksigenin çevrilmə dərəcəsi 99%-dən artıq olur.

Pirolizdən alınan qazın tərkibi mürəkkəb olub, oksidləşdirici və homogen pirolizdən 7-9%, elektrokrekinq və regenerativ pirolizdən isə 11-14% (həcmə) asetilen alınır. Qazın əsas komponentlərinin tərkibi belədir: H_2

[45-55% (həcmə)] və CH_4 [5-25% (həcmə)], oksidləşdirici və homogen pirolizdə isə CO [26-27% (həcmə)] və CO_2 [3-4% (həcmə)]. Oksidləşdirici pirolizdə asetilenin homoloqlarının miqdarı 0,2-0,3% -ə (həcmə) və başqa hallarda 1,0-1,5% -ə (həcmə) çatır.

Asetilenin ayrılması və təmizlənməsi onun müxtəlif həlledicilərdə həll olmasına əsasən aparılır. Adətən qaz əvvəlcə hissən, sonra aromatik karbohidrogenlərdən və asetilenin homoloqlarından (forabsorbsiya) təmizlənir, bundan sonra isə asetilen həlledicidə udulur. Asetilenin təmizlənməsi mərhələsi desorbsiya üsulu ilə aparılır. Metanın oksidləşdirici pirolizindən alınan asetileni bu yolla təmizləməklə onun təmizlik dərəcəsini 99,0-99,5% -ə çatdırmaq olur. Təmizlənmiş asetilenin tərkibində əsas qarışıqların, metilasetilen, propadien və karbon-4-oksidin miqdarı 0,1-0,3% təşkil edir.

Piroliz üsulu ilə asetilenin alınmasının üstün cəhəti prosesin bir mərhələdə getməsidir. Bu zaman kapital qoyuluşu az tələb olunur və az enerji sərf olunur (elektrokrekinqdən başqa). Lakin alınan qaz qarışığının tərkibində asetilenin qatılığı çox aşağı olur. Onun ayrılması və təmizlənməsi çox mürəkkəb prosesdir.

İstər karbid və istərsə də piroliz üsulu ilə asetilenin alınmasının iqtisadi səmərəliliyi ilə əlaqədar baxışlar müxtəlifdir. Ola bilsin ki, gələcəkdə neft və təbii qazın çatışmazlığı problemi bu üsula təsir edəcəkdir. Hazırda dünyada istehsal edilən asetilenin yarısından çoxu karbid üsulunun payına düşür.

11.4. Yüksək molekullu kütləli olefinlərin istehsalı

Neft-kimyəvi sintezdə qaz halında olan kiçik olefinlərlə yanaşı, yüksək maye olefinlər də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Maye olefinləri üç qrupa bölmək olar: xətti quruluşlu α -olefinlər, ikiqat rabitə molekullu daxilində olan xətti olefinlər, şaxəli quruluşlu olefinlər.

Maye α -olefinlərdən (C_8 - C_{20}) sintetik yuyucu maddələrin istehsalında istifadə olunur. Şaxəli olefinlər də (propilen və butenlərin dimer, trimer və tetramerləri) yuyucu maddələrin alınmasında tətbiq olunur. İkiqat rabitə daxil-

də olan xətti olefinlər əsas oksosintez üsulu ilə aldehid və spirtlərin, qismən sintetik yuyucu maddələrin alınmasında istifadə olunur.

Düz xətti quruluşlu α -olefinlər parafinlərin termiki krekinqindən və həmçinin etilenin Tsiqler katalizatoru üzərində oliqomerləşməsindən, şaxəli quruluşlu olefinlər isə fosfat turşusu iştirakı ilə propilen və butenlərin poli-merləşməsindən alınır.

Termiki krekinqdən sənaye miqyasında bütün dünyada geniş istifadə olunur. Proses adi termiki krekinq aparılan borulu sobada aparılır. Başqa sözlə, yeni texnologiyadan istifadə olunmur. Termiki krekinqlə α -olefinlərin alınmasında yumşaq və bərk parafinlərdən istifadə olunur. İlk xammalın seçilməsində parafinin yağlardan təmizlənmə dərəcəsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, parafinlərə nisbətən qaz və ya petrolatumun termiki krekinqindən alınan α -olefinlərin çıxımı xeyli aşağı olur. Proses 550°C temperaturda buxar fazada, su buxarı iştirakı ilə, çox da yüksək olmayan təzyiqdə aparılır. Bir keçiddə krekinq dərinliyi 25-30% -dən yüksək olmur. Çevrilməyə məruz qalmayan parafinlər yenidən sistemə qaytarılır. Çevrilmə daha dərin getdikdə əlavə reaksiyaların getməsi hesabına mono-olefinlərin və qismən α -olefinlərin çıxımı azalır. Yüngül və bərk parafinlərin termiki krekinq məhsullarının tərkibi (% , kütlə) aşağıda verilir:

	Yüngül parafin (fr. $260-370^\circ\text{C}$; mol. küt.-255; $T_{\text{don}} +23^\circ\text{C}$)	Bərk parafin (fr. $400-500^\circ\text{C}$; mol. küt.-468; $T_{\text{don}} 62,2^\circ\text{C}$)
Qaz (C_2 -ə qədər)	22,4	22,1
Fraksiya, °C		
Q.b.: -40	3,4	1
40-140	18,5	13,7
140-180	12	7,5
180-240	13,3	10,8
240-320	-	15,1
Krekinq-qalıq	28,5	29
Koks + itki	1,9	1

Parafinlərin təqribən 70% -i qaz və maye məhsullara çevrilir. Koklaşma çox az gedir. Bərk və yumşaq parafin-

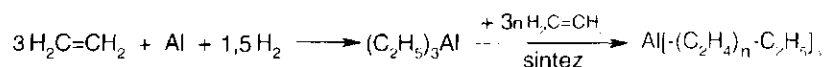
lərin krekinqindən ayrılan fraksiyalarda α -olefinlərin miqdarı 92-96,5%-ə (monoolefinlərə görə) çatır.

Benzolun alkiləşməsi üçün istifadə olunan 180-240°C fraksiyasında α -olefinlər 75-83%, parafinlər 8-14%, qoşulmuş dienlər 1%, qoşulmamış dienlər 2-7%, tsiklik karbohidrogenlər 1,5-2,5% və aromatiklərin miqdarı 1-4% olur.

Olefin saxlayan 180-240°C fraksiyasının fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda verilir:

	Bərk parafindən	Maye parafindən
n_{d}^{20}	1,4330	1,4360
ρ_{4}^{20}	0,7653	0,7670
Molekul kütləsi	166	167
Miqdarı, (% kütlə)		
Olefinlər	80-85	80-85
Quruluş qrupu (olefinlərin miqdarına görə):		
RHC=CH ₂	91,7	95,6
RHC=CHR	5,5	2,2
RR'C=CH ₂	2,8	2,2
Kükürd	0,026	0,090

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, α -olefinlər etilenin Siqler katalizatoru üzərində oliqomerləşməsindən də alınır. Bu zaman alınan α -olefinlər qarışıq halında olur. Qarışıqın $\approx 50\%$ -ni məqsədyönlü olefinlər C₁₀-C₁₁ təşkil edir. Bu üsulla olefinlərin alınma reaksiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Sintez (zəncirin böyümə reaksiyası) 10MPa təzyiqdə, 100-120°C temperaturda aparılır. Trietilalüminium etilə qarışığı 250-320°C temperatura qədər qızdırılır və təzyiq 1MPa-dan aşağı olduqda əvəzetmə reaksiyası gedir. Katalitik sistemə nikel əlavə etdikdə sonuncu reaksiyanın sürəti artır. Trietilalüminium, alınan yüksək α -olefinlər qarışığından distillə yolu ilə ayrılaraq yenidən prosesə qaytarılır.

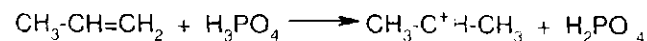
Etilenin oliqomerləşməsi zamanı α -olefinlərlə yanaşı, eyni məqsəd üçün geniş istifadə olunan daxili ikiqat rabitəli olefinlər də alınır. Belə olefinlər seolitlər üzərində ayrılmış və oleumla aromatik və kükürlü birləşmələrdən təmizlənmiş uyğun parafin fraksiyasının (C₈-C₁₀, C₁₁-C₁₁ və C₁₅-C₁₈) platin katalizatoru üzərində dehidrogenləşməsindən də alınır. Prosesdə litium, kalium və germanium ilə promotorlaşdırılmış, turşu xassəsinə malik olmayan alüminoplatin katalizatorundan istifadə olunur. Dehidrogenləşmə aşağıdakı şəraitdə aparılır: prosesin temperaturu 450-500°C; təzyiq 0,3-0,4MPa; həcmi sürəti 20-40saat⁻¹; hidrogen : xammal (mol nisbəti) – 6-8:1; dövrün davamı 30 sutka. Bu zaman bir keçiddə xammalın çevrilməsi 10%, monoolefinə görə seçiciliyi 90% (kütlə) olur. Alınmış qarışıqda ikiqat rabitəsi molekulunun mərkəzində olan xətti monoolefinlər üstünlük təşkil edir. Proses zamanı qiymətli əlavə məhsul kimi 95%-ə qədər hidrogen saxlayan qaz alınır. Əgər alınan məhsul alkiləşmə prosesində istifadə olunursa, onda olefinlər dehidrogenizatsiyadan ayrılmadan, qarışıq şəklində alkiləşmə prosesinə verilir. Reaksiyaya daxil olmayan hissə yenidən prosesə qaytarılır. Olefin oksosintez üçün istifadə edildikdə isə, onlar adsorbsiya ilə qarışıqdan ayrılır.

Hazırda səthi-aktiv və sintetik yuyucu maddələrin istehsalında propilenin tetramerindən demək olar ki, istifadə olunmur. Onun əsasında alınan səthi-aktiv maddələrin bioloji parçalanması aşağıdır. Buna görə də propilenin tetramerinin bu məqsədlə tətbiqi məhdudlaşdırılmışdır.

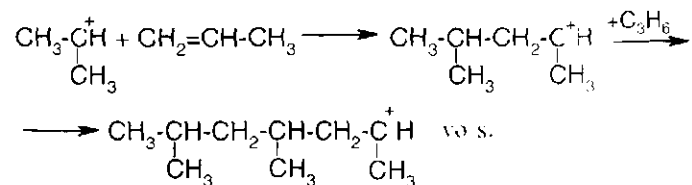
Alkiləşmə üçün istifadə olunan şaxəli olefinlər, neft emalı zavodlarında alınan propan-propilen fraksiyasının oliqomerləşməsindən də alınır.

Propilenin tetramerini almaq üçün onun fosfat turşusu üzərində oliqomerləşməsi və ya propilenin dimer və trimer ilə sooliqomerləşməsi aparılır. Katalizator kimi təbii mineral – kizelqur (SiO₂) üzərinə hopdurulmuş fosfat turşusundan və daha səmərəli pirofosfatdan – H₂P₂O₇ istifadə olunur.

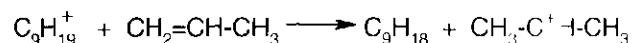
Propilenin göstərilən katalizator üzərində oliqomerləşməsi ion mexanizmi üzrə gedir:



Sonra isə propilen molekulu birləşmə reaksiyasına girərək saxəli quruluşlu oliqomer alınır:



Reaksiyanın müəyyən mərhələsində proton ilkin olefinə ötürülür:



Oliqomerləşmə prosesində əsasən C₆-dan C₁₈-ə qədər karbon atomu saxlayan oliqomer alınır, bununla yanaşı izomerləşmə və başqa əlavə reaksiyalar da gedə bilər. Proses, girişində temperatur 180-210°C və çıxışında isə 225-230 °C olan katalizator doldurulmuş reaktorda 7-8 MPa təzyiqdə aparılır. Alınan dimer və trimer yenidən prosesə qaytarılır.

Məqsədyönlü fraksiyanın (175-260°C) reaksiyaya daxil olan propilene görə çıxımı 75-80% olur. Benzolun alkiləşməsi üçün işlədilən bu fraksiyanın tərkibi (% , kütlə) belədir:

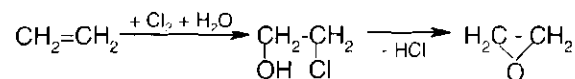
C ₁₀	-----	7	C ₁₃	-----	5
C ₁₁	-----	17	C ₁₁	-----	1
C ₁₂	-----	70			

Fraksiyanın əsas tərkibini dodesilen (C₁₂) təşkil edir.

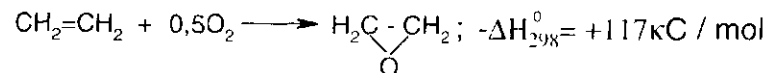
11.5. Etilen və propilen oksidlərinin istehsalı və tətbiq sahələri

Etilen əsasında istehsal olunan etilen-oksid neft-kimyəvi sintezdə çoxtonnalı məhsullardan biri hesab olur. 1984-cü ildə dünyada 7,6 mln t etilen-oksid istehsal olunmuşdur.

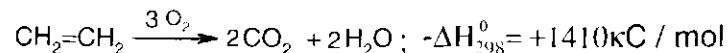
Etilen-oksid əvvəllər aşağıda göstərilən xlorhidrin üsulu ilə alınır:



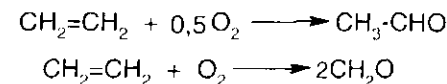
Artıq bu üsul öz əhəmiyyətini itirmişdir. Hazırda etilenin birbaşa oksigenlə oksidləşməsi ən əlverişli üsul hesab olunur. Oksidləşmə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Bu zaman yüksək istiliyin ayrılması ilə etilenin karbon-4-oksidə qədər dərin oksidləşməsi praktiki olaraq yeganə əlavə reaksiya hesab olunur:



Reaksiya məhsullarında az miqdar (< 0,2%) asetaldehid və formaldehidin olması da müşahidə olunmuşdur:



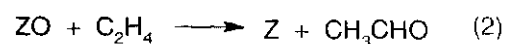
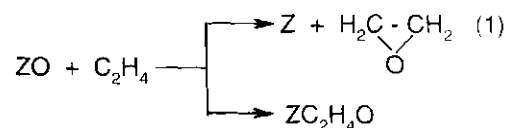
Etilenin α-oksida oksidləşmə prosesinin seçiciliyini yüksəldən və onun oksidləşmə dərinliyinin qarşısını alan katalizatorlardan istifadə olunur. Sənaye miqyasında bu proses üçün müxtəlif modifikasiyalı gümüş yeganə əvəzolunmaz katalizator hesab olunur. Başqa katalizatorlar (platin və palladium) etileni yalnız karbon-4-oksida qədər oksidləşdirir. Gümüş katalizatorunun aktivliyi və seçiciliyi daha çox onun hazırlanma üsulundan və həmçinin əlavə olunmuş az miqdar promotordan və kristal növündən də asılıdır. Gümüş müxtəlif daşıyıcılar üzərinə hopdurulur. Promotor kimi, daha çox müxtəlif xlor törəməli birləşmələrdən (bundan başqa ilkin xammala az miqdar xlorlu törəmə daxil edilir), kükürd birləşmələri, selen, uyğun anionlar formasında fosfor, həmçinin barium, kalsium, ribidiumdan istifadə olunur. Promotor katalizatorun aktivliyinə və həmçinin seçiciliyinə təsir edə bilər. Deməli promoturun təbiətini (növünü) və miqdarını tənzim etməklə, gümüş katalizatorunun aktivliyi və seçiciliyinə müsbət təsir göstərmək olar.

Proses 200-300°C temperatur intervalında aparılır. Optimal şəraitdə (250-270°C temperatur, 0,3-2MPa təzyiq) eti-

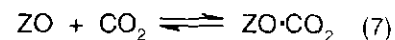
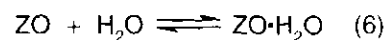
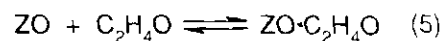
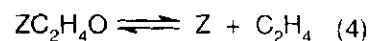
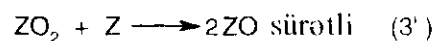
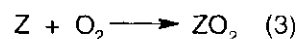
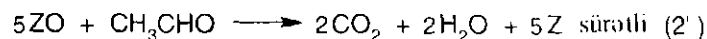
lenin konversiyası 30-50%, selektivliyi isə 60-75% olur.

Etilenin gümüş katalizatoru üzərində oksidləşmə mexanizminin bir neçə izahı verilmişdir. M.İ. Temkin və A.B. Kul-kova müəyyən etmişlər ki, gümüşün səthində xemosorbsiya olunmuş oksigenin müxtəlif formaları əmələ gələ bilər. Xüsusən aşağı $Ag_2^{(S)}O$ və yüksək oksidlər $Ag_2^{(S)}O_2$. Burada gümüş bir valentli (Ag_2O) və ya üç valentli ($Ag^I Ag^{III} O_2$ yəni $Ag-Ag=O$) həcmi gümüş oksidlərinə bənzəyir.

Təcrübi müşahidələrdən əldə edilən qanunauyğunluqlara əsasən müəlliflər belə nəticəyə gəlmişlər ki, etilenin etilen-oksida (1) və daha dərin yəni karbon-2-oksida qədər oksidləşməsində (2¹) yeni oksid, yəni $Ag_2^{(S)}O_2$ iştirak edir. Buna əsasən aşağıda göstərilən mexanizm təklif olunmuşdur:



Karbon-4-oksidi aralıq məhsul - asetaldehidin oksidləşməsi nəticəsində əmələ gəlir:



* $Ag^{(S)}$ gümüşün səth birləşmələrini göstərir.

Z - katalizatorun səthində olan boş (vakant) yerləri. bu halda $Ag_2^{(S)}O$ səth birləşməsinin hissələrini göstərir. ZO aralıq birləşməsi $Ag_2^{(S)}O_2$ -dən ibarət olub (1) mərhələsində, yəni etilen-oksidi əmələ gəlməsi və eləcə də (2¹) mərhələ-

sində CO_2 və H_2O -nun alınmasında iştirak edir. (2) mürəkkəb mərhələdir və həqiqətən də sürətlə gedən bir neçə mərhələdən ibarətdir. ZO (3) və (3¹) mərhələlərində alınır. Z üzərində O_2 -nin adsorbsiyası gedərək (3) ZO_2 əmələ gəlir, yəni $Ag_2^{(S)}O_3$, sonuncu isə anı olaraq ZO-ya çevrilir (3¹). Tarazlıqda olan (4)-(7) mərhələləri isə bütün reaksiya məhsullarının katalizatorun aktiv mərkəzlərində adsorbsiya olunmasını (ehtimalını) göstərir bu isə ümumi prosesin getməsinə ləngidir.

Etilen-oksidi istehsalında oksidləşdirici kimi oksigen və ya havadan istifadə etmək olar. Sonuncudan istifadə etmək daha təhlükəsizdir, lakin bu halda reaksiyaya daxil olmayan etilenin böyük həcmli qazdan ayrılması problemi meydana çıxır. Oksigendən istifadə etdikdə göstərilən problem yaranmır. Buna görə də oksigendən istifadə iqtisadi cəhətdən daha səmərəli hesab olunur. Bununla yanaşı, reaktorun çıxışında etilen-oksidi qatılığı bir neçə dəfə artır.

Etilenin oksidləşməsi üçün istifadə olunan gümüş katalizatoru müxtəlif qarışıqlarla (kükürlü birləşmələr, asetilen, turşu, əsas, yağ və s.) asanlıqla zəhərlənir. Ona görə də istər etilen, istərsə də oksigen (hava) kimyəvi və mexaniki qarışıqlardan ciddi təmizlənməlidir.

Etilen-oksidi qaz qarışığından təzyiqlik altında su ilə adsorbsiya olunmaqla ayrılır. Sonra doymuş absorbent buxarlanmağa verilir. Buxarlanma zamanı qovulan etilen-oksidi karbon-4-oksidi qarışığı rektifikasiya edilir və nəticədə təmiz etilen-oksidi alınır.

Etilen-oksiddən sənaye miqyasında əsas etilenqlikolum alınmasında istifadə olunur. Etilenqlikolum da öz növbəsində antifriz kimi, poliefir qatranların, liflər və örtüklərin istehsalında tətbiq olunur. Etilenqlikoldan səthi-aktiv maddələr, əsasən də qeyri-ionogen qlikol efirləri, etanolamin, müxtəlif növ kauçuklar və s. alınır.

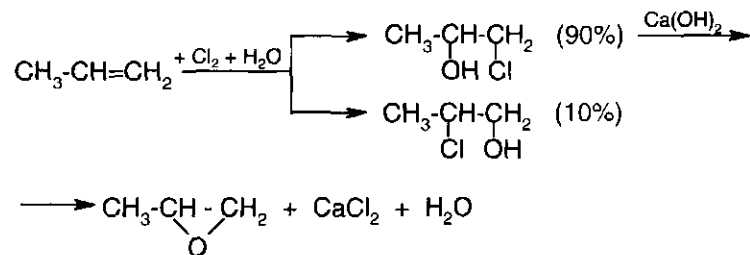
Hazırda propilen-oksidi ağır üzvi sintezdə çoxtonnajlı məhsul hesab olunur. 1983-cü ildə təkcə ABŞ-da 717 min ton propilen-oksidi istehsal olunmuşdur.

Propilen-oksidi almaq üçün aşağıdakı üsullar mövcuddur: xlorhidrin; elektrokimyəvi; propilenin turşu peroksidləri və ya hidrogen peroksidlə epoksidləşməsi; pro-

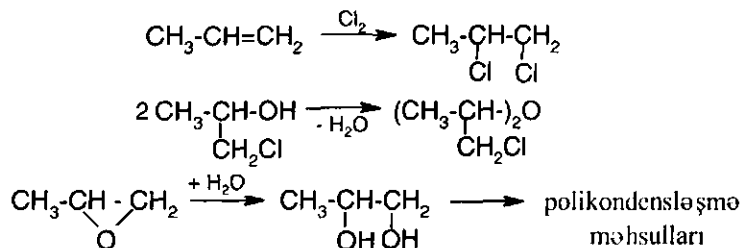
pilenin molekulyar oksigenlə oksidləşməsi (qaz və ya maye fazada); propilenin karbohidrogen peroksidlərlə oksidləşməsi; qoşulmuş oksidləşmə.

Sənaye miqyasında propilen-oksidi almaq üçün əsas xlorhidrin və propilenin karbohidrogen peroksidlərlə oksidləşməsi proseslərindən istifadə olunur.

Xlorhidrinləşmə prosesi zamanı aşağıdakı reaksiyalar gedir:



əlavə reaksiyalar;



Propilenin hipoxlorlaşması 35-45°C temperaturda və adi atmosfer təzyiqində aparılır. Bu zaman sonradan propilen-oksida çevrilən propilenxlorhidrinlərin qarışığı alınır.

Əlavə məhsul kimi, dixlorpropan, dixlordipropil efirlərinin izomerləri, xloraseton və s. alınır. Propilen-oksidin sonrakı çevrilmələrə məruz qalmasının qarşısını almaq üçün onu reaksiya mühitindən tez kənar etmək lazımdır.

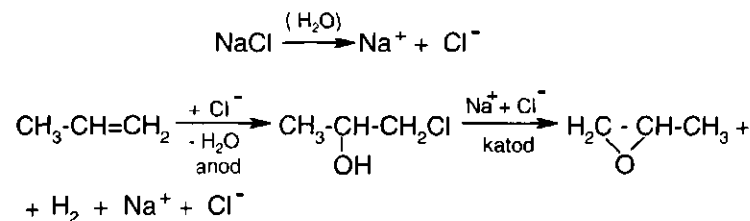
Propilenxlorhidrinlərin çıxımı 87-90%, dixlorpropanın çıxımı isə 9-6% (kütlə) təşkil edir.

Propilenxlorhidrinlərin sabunlaşması üçün əhəng südü və ya 10%-li xlorluəhəng məhlulundan istifadə olunur. Prosesin ikinci mərhələsində çoxlu şlam (1 ton propilen-oksida 40 t) alınır.

Propilen-oksidi rektifikasiya üsulu ilə ayrılır. Bu za-

man 1 ton propilen-oksida 0,11-0,27 t dixlorpropan alınır. Əmələ gələn propilenxlorhidrinə görə propilen-oksidin çıxımı 95% (kütlə) olur. Prosesin əsas çatışmazlıqları çoxlu miqdar tullantının alınması, çoxlu miqdar xlorun, qələvin və buxarın sərfidir.

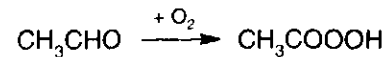
Propilen-oksidi almaq üçün xlorhidrin üsulunun başqa bir növü - elektrokimyəvi üsuldur. Üsulun mahiyyəti bir cihazda xörək duzunun elektrolizinin, propilenin hipoxlorlaşmasının və əmələ gələn propilenxlorhidrinin NaOH məhlulu ilə sabunlaşmasının aparılmasından ibarətdir. Proses zamanı gedən reaksiyaların tənliklərini aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Seçicilik 80-90% olduqda propilenin çevrilməsi 20-25% olur.

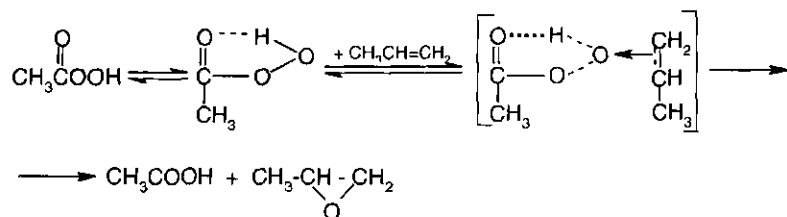
Mədən sularının iştirak etməməsi və əlavə məhsulların çıxımının az olması bu üsulun üstünlüyü hesab olunur. Lakin elektrokimyəvi üsulun özündə müəyyən Qüsurları vardır. Elektrolit məhlulundan propilen-oksidi ayırarkən onun bir hissəsi çox yüksək sürətlə propilenqlikola və başqa məhsullara çevrilir. Bundan başqa elektrolitin üzvi maddələrdən təmizlənmə texnologiyası çox mürəkkəbdir. Üsulun sənayedə tətbiqi çox məhduddur. Ən başlıca səbəblərdən biri zəif propilen-oksidi məhlulunun (0,3-0,7%-li) alınması və onun ayrılmasının çox çətin olmasıdır. Son vaxtlar bu üsulun daha səmərəli, iondəyişdirici membranlardan istifadə etməklə elektroliz növü işlənib hazırlanmışdır.

Propilenin sirkə turşusunun hidroperoksidi ilə qarşılıqlı təsirindən propilenoksidin alınması 2 mərhələdə aparılır: a) sirkə turşusunun hidroperoksidinin (STH) alınması:



b) alınan STH-ın propilenlə qarşılıqlı təsir reaksiyası.

Reaksiya sirkə turşusunun hidroperoksidi ilə propilenin kompleks əmələ gətirməsi nəticəsində gedir. Belə hesab edilir ki, turşunun hidroperoksidi molekul daxili hidrogen rabitəsi hesabına tsiklik qurluşa keçir. Bu zaman ikiqat rabitəyə elektrophil həmlə etmə imkanına malik peroksid oksigenində müsbət yük yaranır:



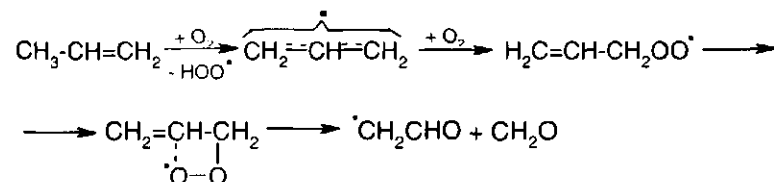
Reaksiya 0,9 -1,3 MPa təzyiqdə 50-80°C temperaturda katalizator iştirakı ilə aparılır. Bu halda propilen-oksiddin çıxımı 90-92% olur. Son vaxtlar epoksidləşmə üçün propion və izoyağ turşularının hidroperoksidlərindən istifadə olunması təklif olunmuşdur. Epoksidləşmə zamanı alınan turşular (propion və izoyağ) ardıcıl olaraq eterləşmə və dehidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalaraq, nəticədə uyğun akril və metakril turşularının efirlərinə çevrilir. Bu proses Yaponiyada artıq sənaye miqyasında həyata keçirilmişdir.

Propilenin molekulyar oksigenlə birbaşa oksidləşməsindən (katalitik və ya qeyri-katalitik) alınan propilen-oksiddin çıxımı yüksək olmur. Propilenin oksidləşməsindən əlavə məhsullar kimi, əsasən aldehidlər (akrolein, asetaldehid, formaldehid), həmçinin karbon-2- və karbon-4-oksiddə alınır.

Propilenin qaz fazada 450-550°C temperaturda (0,21-0,51 MPa təzyiqdə və 0,1-0,6 san kontakt müddətində) oksidləşməsinə dair məlumatlar isə patent xarakterlidir. Məlumata görə oksidləşmə nəticəsində oksigen saxlayan məhsullar, propilen-oksiddən başqa aldehidlər (asetaldehid, formaldehid, akrolein), yüksək temperaturda qaynanan birləşmələr, karbon-2- və karbon-4-oksiddə alınır. Propilenin bir keçiddə çevrilmə dərəcəsi 15%, seçiciliyi isə təxminən 25% olur.

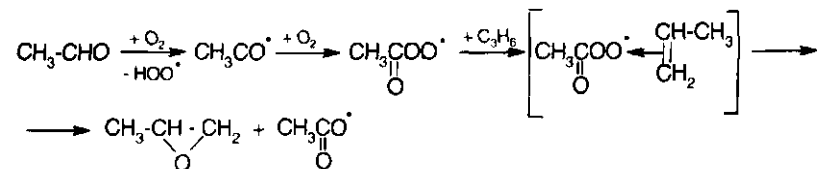
Müxtəlif həlledicilərdə (sirkə turşusu, benzol, propilenqolun diefiri) 150-200°C temperaturda və 4,9-6,9 MPa təzyiqdə, dəyişkən valentli metalların həll olunan duzları iştirakı ilə propilenin maye fazada polad reaktorda oksidləşməsindən alınan propilen-oksiddin çıxımı az və seçiciliyi aşağı olur.

N.M.Emanuel və onun əməkdaşları çıxımın belə az olmasını reaktorun materialının prosesə mənfi təsiri ilə izah etmişlər. Propilenin oksidləşməsi zamanı qoşulmaya görə alınan davamlı allil radikalı, sonradan az davamlı allilperoksid radikalına çevrilir. Sonuncu isə asetaldehid radikalına parçalanma qabiliyyətinə malikdir:



Asetaldehid radikalı oksigen və propilenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq formaldehid və asetaldehidə çevrilir.

Formaldehid və asetaldehid sonradan oksidləşərək asilperoksid radikalına çevrilir, bu isə öz növbəsində propileni propilen-oksiddə epoksidləşdirir:

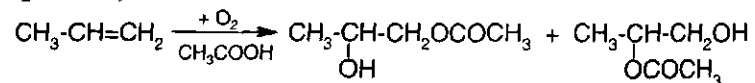


Paslanmayan polad asilperoksid radikalının parçalanması və polimer məhsullarının alınması üçün katalizator rolunu oynayır. Bununla əlaqədar reaksiyanın seçiciliyi və propilen-oksiddin alınma sürəti azalır. Ona görə də keçmiş SSRİ EA Kimyevi-fizika İnstitutunda propilenin maye fazada (145-200°C temperaturda, 4,9-5,9MPa təzyiqdə) ya teflon reaktorda, yaxud da teflon örtüklü polad reaktorda və ya örtüksüz, lakin flüorsaxlayan duzların iştirakı ilə oksidləşməsindən propilen-oksiddin alınma üsulunu

işləyib hazırlamışlar. Bu zaman propilen-oksidin qatılığı 9,5%-ə (kütlə) çatır (metal reaktordakı 1,5-2%-ə qarşı); CO₂-nin çıxımı 25%-ə (kütlə) qarşı 7%-ə qədər azalır.

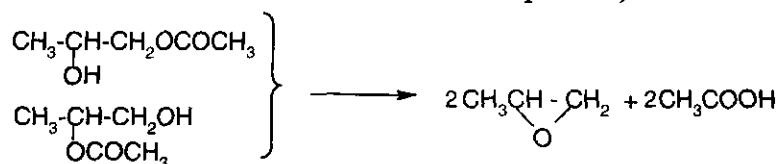
Propilenin sirkə turşusu məhlulunda molekulyar oksigenlə oksidləşməsindən propilen-oksidin alınması iki mərhələdə gedir:

- 1) asetoksiləşmə mərhələsi (proses 65°C temperatur və 0,5 MPa təzyiqdə, PdCl₂/LiNO₃ katalizatoru üzərində aparılır):



Propilenin çevrilməsi 72%, seçicilik - 74% olur;

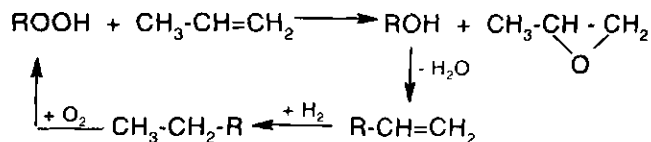
- 2) reaksiya məhsulunun pirolizi (piroliz 400°C temperaturda atmosfer təzyiqində, alunidə hopdurulmuş kalium-asetat katalizatoru üzərində aparılır):



Bir keçiddə çevirmə 31%, propilen-oksidin çıxımı 72% (kütlə), propion aldehydinin 15% (kütlə) və asetonun 15% (kütlə) təşkil edir.

Proses sənayedə tətbiq olunma mərhələsindədir.

Propilen-oksidin alınma üsullarından biri də propilenin katalizator iştirakı ilə karbohidrogen hidropersidilə oksidləşdirilməsidir:



Sxemdən görüldüyü kimi nəticədə propilen-oksid və uyğun spirt alınır. Sonuncunu göstərilən çevrilmələrdən (dehidratlaşma, hidrogenləşmə və oksidləşmə) sonra yenidən prosesə qaytarmaq olur.

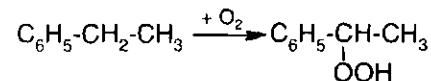
Propilen və stirool almaq üçün propilenin etilbenzolun hidropersidilə oksidləşməsi prosesini Halson (ABŞ) firması patentləşdirmişdir. Hazırda bu oksireyn (oxyran)

prosesi adı ilə tanınır.

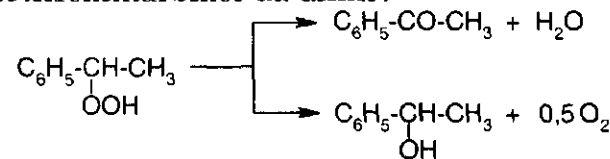
Epoksidləşmə prosesi katalizator kimi yalnız metalların (molibden, volfram, vanadium, titan və s.) sistemdə həll olan duzlarından istifadə etdikdə yüksək sürət və seçiciliklə gedir. Göstərilən metalların naftenatları da bu məqsəd üçün işlədilə bilər və bunlar iqtisadi cəhətdən daha səmərəlidir.

Etilbenzolun hidropersidilə propilenin epoksidləşməsindən propilen-oksidin və stiroolun alınması üç mərhələdə gedir:

1. Etilbenzolun oksidləşməsi ilə onun hidropersidinin alınması:



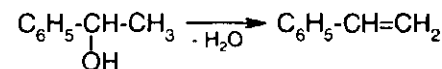
Prosesin bu mərhələsində əlavə məhsul kimi, etilbenzolun hidropersidinin parçalanması nəticəsində aseton və metilfenilkarbinol da alınır:



2. Propilenin etilbenzolun hidropersidilə epoksidləşməsi; bu zaman propilen-oksid və metilfenilkarbinol alınır:



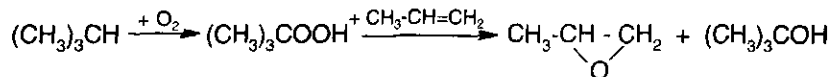
3. Metilfenilkarbinolun (feniletanol) stirola dehidratlaşması:



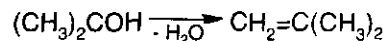
Propilenin üçlübutilhidropersidilə epoksidləşməsində ilkin məhsul kimi propilen və izobutandan istifadə olunur. Sonuncunun 120-130°C temperaturda və 3,0-5,0MPa təzyiqdə oksidləşməsindən üçlübutilhidropersid alınır. İzobutanın hidropersidə çevirmə dərəcəsi 15-20% (kütlə) təşkil edir.

Propilenin üçlübutilhidroperoksidi ilə epoksidləşməsi katalizator iştirakı ilə 130°C temperaturda və 2-4 MPA təzyiqdə aparılır.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Alınmış trimetilkarbinol izobutilenə (2-metilpropenə) dehidratlaşır:

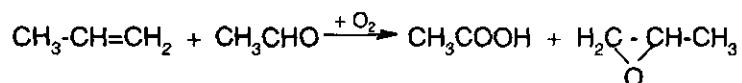


Son vaxtlara qədər işlənmiş molibden katalizatoru bərpa edilmirdi. Lakin bu üsulla propilen-oksidi istehsalının və həmçinin molibden və kobaltın qiymətinin artmasına görə işlənmiş molibden katalizatorunun bərpa edilməsinə başlandı.

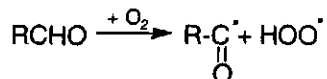
Qoşulmuş oksidləşmə. Qoşulmuş oksidləşmə üsulu keçmiş SSRİ-də işlənmişdir. Üsul, doymamış karbohidrogenlərin ilkin olefinə nisbətən daha asan oksidləşən karbonilli birləşmələrlə birgə oksidləşməsinə əsaslanır.

Oksidləşmə həlledicidə, kobalt və misin həll olan duzlarının iştirakı ilə (və eləcə də katalizatorsuz 70-85°C temperaturda və 5-6MPa təzyiqdə) aparılır.

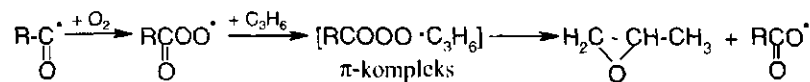
Asetaldehidin (və ya metiletiketonnun) və propilenin eyni vaxtda oksidləşməsinə aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



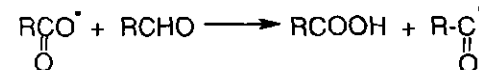
Qoşulmuş oksidləşmə zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir. Fəallaşma karbonilli birləşmələrin oksidləşməsi nəticəsində yüksək sürətlə asil radikalının alınması ilə başlayır:



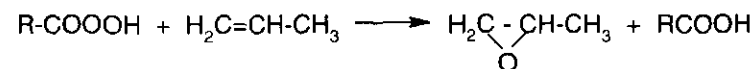
Olefinin epoksidləşməsi, asil radikalından alınan asilperoksid radikalının təsiri ilə gedir. Sonuncu əvvəlcə olefinlə π -kompleksini əmələ gətirir, sonra isə olefin oksidi və turşu radikalına parçalanır:



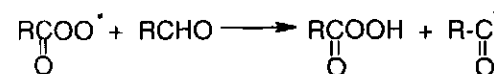
Turşu radikalı ilkin aldehidlə uyğun turşu əmələ gətirir və eləcə də zənciri davam etdirən asil radikalı bərpa olunur:



Propilen-oksidi əsas hissəsi asilperoksid radikalı, çox az bir hissəsi isə turşunun hidroperoksidi hesabına alınır (Prilejyev reaksiyası):



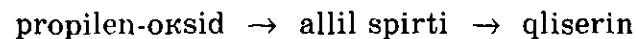
Turşunun hidroperoksidi asilperoksid radikalının aldehidlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır:



Mühitdə aldehid iştirak etmədikdə olefin oksidinin əmələgəlmə sürəti 30 dəfə aşağı olur.

Uzun müddət propilen-oksidi əsas hissəsi propilenqlikolin istehsalına sərf olunurdu, son vaxtlar isə polimer materiallarının alınmasında onun sərfi daha da artmışdır (55% ətrafında). Məsələn, polipropilenoksid, penopoliuretanlar və s. Propilenoksidin ən vacib tətbiq sahələrindən biri də onun əsasında neftin susuzlaşdırılması və duzsuzlaşdırılması üçün deemulqatorların və həmçinin qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin (o cümlədən yuyucu) istehsalıdır.

Propilen-oksiddən bu sxem üzrə asanlıqla qliserin almaq olar:



Allil spirtinin özü də sənayedə tətbiq olunan vacib maddələrdən biridir. Belə ki, ondan doymamış poliefirlər alınır. Propilen-oksidi 25%-i propilenqlikol, dipropilenqlikol, polipropilenqlikol və izopropilenaminin istehsalına sərf olunur.

Propilen-oksid, karbohidrogenlər, vinilpolimerləri,

yağlar və s. üçün aşağı temperaturda qaynayan həlledici hesab olunur.

11.6. Asetaldehidin istehsalı

Aldehidlərdən formaldehid, asetaldehid, propion, yağ və yüksək aldehidlər, həmçinin doymamış aldehidlər (akrolein və kroton) daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

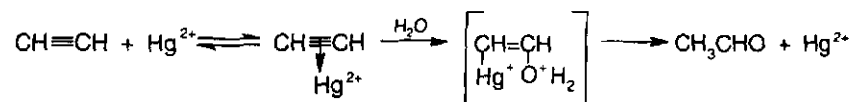
Sənaye miqyasında asetaldehid aşağıdakı üsullarla alınır: asetilenin maye fazada civə saxlayan və buxar fazada kadmium, kalsiumdifosfat katalizatorları iştirakı ilə hidratlaşması; etanolun katalitik oksidləşdirici-dehidrogenləşməsi; yüngül C₃-C₄ parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi; etilenin birbaşa katalitik oksidləşməsi.

ABŞ-da 1980-ci ildə alınan 700 min ton asetaldehidin əsas hissəsi etilenin birbaşa oksidləşməsinin az bir hissəsi isə etanolun katalitik dehidrogenləşməsinin payına düşür. Qərbi Avropa ölkələrində asetaldehid göstərilən hər üç üsulla istehsal olunur. Yaponiyada yalnız etilenin birbaşa oksidləşməsi, MDB ölkələrində isə asetilenin hidratlaşması və etilenin birbaşa oksidləşməsi üsulundan istifadə edilir.

Civə duzlarının iştirakı ilə asetilenin hidratlaşması ilə asetaldehidin alınması (Kuçerov reaksiyası) çox qədim üsul olub, hazırda az əhəmiyyət kəsb edir. Hidratlaşma asetilenin katalizatorun maye təbəqəsinə verilməsilə aparılır:

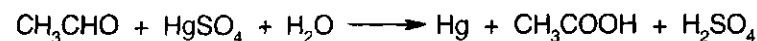


Reaksiya aşağıdakı mərhələlərlə gedir: əvvəlcə civə birləşməsilə asetilen kompleks əmələ gətirir, sonuncu turşu iştirakında su ilə reaksiyaya girərək parçalanır və asetaldehidə qruplaşır:



Əlavə məhsul kimi, kroton aldehidi və qatranvari məhsullar da alınır.

Prosesin çətinliyi civənin bərpa olunmasındadır. Asetaldehid turş mühitdə ikivalentli civəni sərbəst metala qədər reduksiya edir:

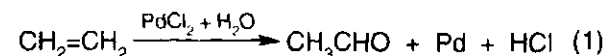


Sərbəst civə ilə qatranvari maddələr bərpası çox çətin olan civə saxlayan şlak (tullantı) əmələ gətirir. Müasir qurğularda 1t aldehidə 1,5kq civə itkisi düşür. Bu da həm ekoloji, həm də iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunmur. Bununla əlaqədar yeni katalizatorlardan (sink, maqnezium, nikel, dəmir, kobalt, xrom, mis, alüminium və s. oksid saxlayan) istifadə olunur. Bunlardan ən aktivi turş və orto kadmium- və kalsium-fosfatların (-CdHPO₄·Ca₃(PO₄)₃) qarışığıdır.

Göstərilən katalizator üzərində asetilenin su buxarı ilə hidratlaşması 340-410°C temperaturda aparılır. Katalizator 2500 saat işlədikdən sonra hava və su buxarı qarışığı ilə 400-450°C temperaturda bərpa edilir. Reaksiyaya daxil olan asetilenə görə asetaldehidin çıxımı 88-90%, kroton aldehidinin - 5-7%, polimerlərin - 3-3,5% (kütlə) olur.

Sənaye miqyasında etanolun (etil spirti) asetaldehidə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi 290-300°C temperaturda mis və ya mis-qələvi katalizatoru üzərində aparılır. Bir keçiddə asetaldehidin çıxımı 33-50% (kütlə) olur. Prosesdə az miqdarda əlavə məhsullar da (9-10% etilasetat) alınır.

Etilendən asetaldehidin alınma tarixi qədimdir. Hələ 1894-cü ildə Fillips etilenin palladium-xloridin sulu məhlulu ilə qarşılıqlı təsirindən asetaldehidin alınmasını müşahidə etmişdir. Karaş isə 1938-ci ildə susuz mühitdə palladium-xloridin etilənlə kompleks əmələ gətirməsini göstərmişdir. Palladium kompleksinin su ilə qarşılıqlı təsirdən aktivləşmiş kompleks, palladium və hidrogen-xloridin ayrılması ilə asetaldehidə oksidləşir. Şmid bu reaksiyanı tədqiq edərək, asetaldehidin fasiləsiz olaraq alınma prosesini təklif etdi. Bu halda eyni vaxtda ya ayrılıqda və ya bir reaktorda iki reaksiya - olefinin oksidləşməsi (aktivləşmiş kompleksin əmələ gəlməsi ilə)



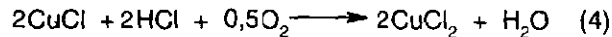
və metallik palladiumun oksidləşməsi, yəni onun bərpası gedir:



Burada ikinci reaksiyanın sürətinin birinciyə nisbətən çox aşağı olması katalizatorun aktivliyinin qısa müddətdə azalmasına səbəb olur. Palladiumun oksidləşmə sürətini artırmaq məqsədilə sokatalizatorlardan istifadə olunur. Sokatalizator kimi oksigenin daşıyıcısı rolunu oynayan - xlorid turşusu mühitində mis duzundan istifadə olunur:

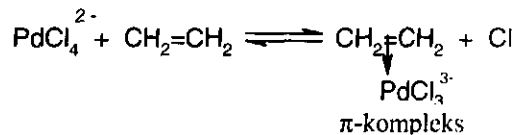
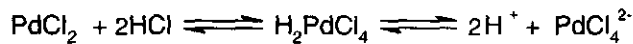


(3) reaksiyası CuCl_2 -in artıqlığı ilə axıra qədər gedir. Sonra isə birvalentli misin ikivalentli misə oksidləşməsi baş verir.



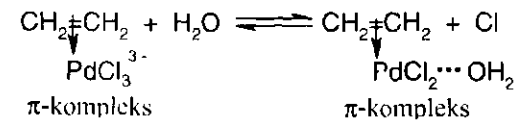
(1) reaksiyasını (3) və (4) reaksiyaları ilə birləşdirməklə etilenin sənaye miqyasında molekulyar oksigenlə birbaşa asetaldehidə oksidləşməsi üçün zəmin yaranmış olur.

Sulu mühitdə palladium-xlorid iştirakı ilə etilendən asetaldehidin əmələgəlmə prosesi aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir: palladium koordinasiya kompleksinin əmələ gəlməsi, bu kompleksin olefinlə xlorid anionunun əvəz olunması ilə π -kompleksinin əmələ gəlməsi:

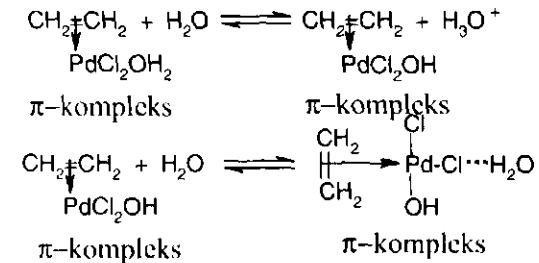


Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, etilen-palladium π -kompleksi proses zamanı əmələ gələn birinci aralıq birləşmədir. π -Kompleksi donör-akseptor qarşılıqlı təsiri hesabına əmələ gəlir (palladium atomunun d-orbitallında olan boş yer və etilen əlaqəsinin π -elektronları).

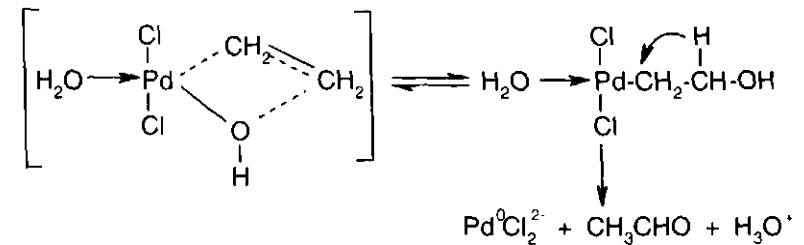
İkinci aralıq birləşmə – etilen-palladium-xlorid π -kompleksində xlor ionunun su molekulu ilə əvəz olunması hesabına alınan hidrokompleks hesab olunur:



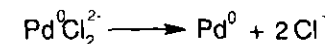
Hidrokompleks ($\text{C}_2\text{H}_4 \text{PdCl}_2 \cdots \text{OH}_2$) zəif turşu olduğundan tez bir müddətdə dissosiasiyaya uğrayır.



Sonrakı kimyəvi çevrilmə (σ -kompleksinə izomerləşmə) əmələ gəlmiş yeni kompleks daxilində baş verir. Hidroksil ionu etilenin doymamış karbon atomlarından birinə həmlə edir və eyni zamanda hidrid ionunun qonşu karbon atomuna miqrasiyası baş verir:



σ -Kompleksinin heterolitik parçalanması nəticəsində asetaldehid alınır. Sıfır valentli palladium-kompleksi qeyri-stabil olub tez bir zamanda metallik palladiumun ayrılması ilə parçalanır:



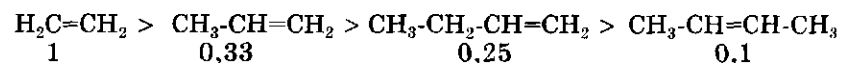
Oksidləşmə mexanizminə əsasən etilenin palladium-

xloridlə oksidləşmə reaksiyasının sürətinin kinetik tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$W = k \frac{[C_2H_4][Pd^{2+}]}{[H^+][Cl^-]^2}$$

Xlor ionunun reaksiyanın sürətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsiri vardır. Ona görə də onun qatılığını azaltmaqla (müəyyən həddə qədər) reaksiyanın sürətini artırmaq olur. Lakin, xlor ionu lazımı qədər olmadıqda, oksidləşdiricilik qabiliyyəti aşağı olan misoksixloridin $Cu(OH)Cl$ alınması müşahidə olunur.

Olefinlərin bu prosesdə reaksiyaya girmə qabiliyyəti aşağıdakı sıra üzrə deyisir:



Oksidləşmə həmişə ikiqat rabitə yanında olan daha az hidrogenləşmiş karbon atomunda gedir. Ona görə də etilendən yalnız asetaldehid, başqa olefinlərdən isə ketonlar alınır.

Etilenin oksidləşməsi üsulu ilə asetaldehidin alınması prosesini bərk katalizator üzərində və maye katalizator məhlulunda da aparmaq olur. Lakin bərk katalizatordan istifadə etdikdə müəyyən çətinliklər meydana çıxır.

Etilenin asetaldehidə oksidləşməsi zamanı əlavə məhsul kimi qarışqa və sirkə turşuları, xlorlu məhsullar (metilxlorid, etilxlorid, asetaldehidoxlorid), kondensləşmə məhsulları və karbon-4-oksid alınır. Reaksiyanın sürətinə, prosesin seçiciliyinə və asetaldehidin çıxımına katalizatorun tərkibinin, mühitin turşuluğunun, təzyiqin, temperaturun, etilen və oksidləşdiricinin nisbətinin əhəmiyyətli dərəcədə təsiri vardır.

Asetaldehid almaq üçün ilkin məhsul kimi, yalnız yüksək qatılıqlı etilendən yox, etan-etilen fraksiyasından da istifadə etmək olur. İlkin məhsulun tərkibində az miqdar hidrogen, karbon oksidləri və doymuş karbohidrogenlərin olması prosesin normal gedişinə təsir etmir. Başqa doymamış karbohidrogenlərin olması məqsədəuyğun hesab

edilmir, çünki əlavə məhsullar da alınır.

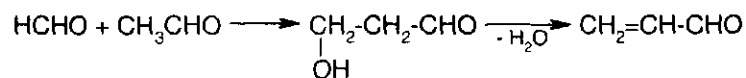
Asetaldehid istehsal miqyasına görə formaldehidlə yanaşı aldehidlər içərisində birinci yeri tutur. Asetaldehid üzvi sintezdə aralıq məhsul kimi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Asetaldehidin oksidləşdirilməsindən sirkə turşusu, sirkə anhidridi və həmçinin turşu hidroperoksidi alınır. Onun sinil turşusu ilə reaksiyasından və sian anhidridinin sonrakı çevrilmələrindən süd turşusunun, akrilnitril və akril turşusunun efirini almaq olur. Asetaldehidi aldol növ kondensləşmə reaksiyalarında istifadə etməklə pentaeritrit, butandiol-1,3, kroton aldehidi, n-butil spirti, 2-etilheksanol, xloral, trimetilolpropan və s. almaq olur. Asetaldehidin ammoniakla kondensləşməsi piridin homoloqlarının və müxtəlif vinilpiridinlərin istehsalına imkan yaradır.

11.7. Akroleinin istehsalı

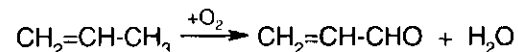
Akrolein aşağıdakı üsullarla alınır: diallil efirinin pirolizindən:



formaldehidin asetaldehidlə kondensləşməsindən:



və propilenin natamam oksidləşməsindən:



Eyni üsullarla metakroleini də almaq olur.

Diallil efirinin pirolizindən akroleinin alınma üsulu tətbiq tapmamışdır. Məlum olmuşdur ki, akroleindən allil spirtinin alınması daha səmərəlidir.

Formaldehidlə asetaldehidin kondensləşməsindən akroleinin sənaye miqyasında istehsalı 1955-ci ildə ABŞ-da həyata keçirilmişdir. Proses buxar fazada, 280-330°C temperaturda, 10% natrium-silikat saxlayan iri məsaməli silikogel üzərində aparılır. Katalizator kimi, həmçinin maqnezium-silikat, kalsium, alüminium-fosfatlar və s. təklif

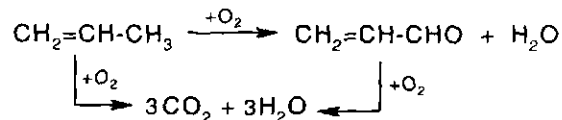
olunmuşdur. Əlavə reaksiya məhsulları kimi kroton aldehidi, metilformiat, metanol, qarışıq turşusu və az miqdarda CO, CO₂ və olefinlərdən ibarət qaz da alınır. Reaksiya məhsulları rektifikasiya üsulu ilə ayrılır. Akrolein su ilə azeotrop qarışıq şəklində ayrılır.

Sənayedə akrolein əsasən propilenin qaz fazada oksidləşməsindən alınır. Hazırda bu üsul iqtisadi cəhətdən daha əlverişli hesab olunduğundan, formaldehid və asetaldehid əsasında alınma üsulunu sıxışdıraraq aradan çıxarmışdır.

Akroleinin alınmasında ilkin məhsul kimi propilen və ya propan-propilen fraksiyasından istifadə olunur. İlkin məhsulun tərkibində katalizator üçün zəhər hesab olunan kükürlü birləşmələr və izopropil spirti olmamalıdır. Məhsulun tərkibində 2-metilpropen və daha yüksək olefinlərin olması da məqsədəuyğun hesab edilmir, çünki onlar propilenin oksidləşməsindən daha aşağı temperaturda akroleinin yüksək homoloqlarına oksidləşirlər.

Oksidləşdirici kimi, karbon-4-oksit, azot və ya su buxarı ilə durulaşdırılmış (partlayış təhlükəsizliyini azaltmaq üçün) oksigen və ya havadan istifadə olunur. Su buxarı akroleinin polimerləşməsinə də mane olur.

Propilenin qaz fazada oksidləşməsindən əsasən akrolein, karbon-4-oksit və su alınır:



Əsas reaksiya məhsulları ilə yanaşı, keyli miqdarda formaldehid, asetaldehid, üzvi turşular, dəm qazı, müxtəlif karbonillı birləşmələr və katalizatorun aktivliyinə mənfi təsir göstərən nisbətən az miqdarda polimer məhsulları da alınır.

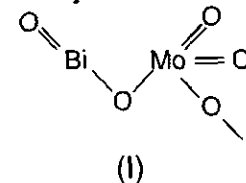
Propilenin akroleinə oksidləşməsində katalizator kimi əvvəllər müxtəlif kompozisiyalardan və daşıyıcılardan istifadə olunurdu, hazırda isə bismut-molibdat növlü (Bi₂Mo₂O₉, Bi₂Mo₃O₁₂) və onların başqa metal oksidləri ilə kompozisiyalarından daha geniş istifadə olunur. Proses 350-500°C temperaturda və 0,1-1 MPa təzyiqdə, 0,2-2 saat kontakt müddətində aparılır. Propilenin bismut-molibdat saxlayan bərk katalizator üzərində akroleinə oksidləşmə reaksiya-

sının mexanizmi Qrossel və onun əməkdaşları tərəfindən öyrənilmişdir.

Propilenin oksidləşməsində yalnız MoO₃-dən istifadə etdikdə prosesin çox aşağı sürətlə getməsi, BiO₃ iştirakı ilə isə 1,5-hexsadienin alınması müşahidə olunur. Alınan nəticələr bismutun hidrogen atomunu qoparmasına, molibdenin isə propilen molekuluna oksigenin daxil olmasını təmin etməsi fikrinə gəlməyə imkan verir. Buna görə də reaksiyanın selektiv getməsi üçün bifunksional aktiv mərkəzli katalizatorlardan istifadə olunmalıdır.

Qrossel və başqa tədqiqatçıların aldığı nəticələrə görə propilenin akroleinə oksidləşməsi prosesi π-allil mexanizmi ilə gedir.

Bi₂Mo₂O₉ katalizatorunda aktiv mərkəzlər bifunksional koordinasiya-doymamış molibden kompleksi (I) hesab olunur:



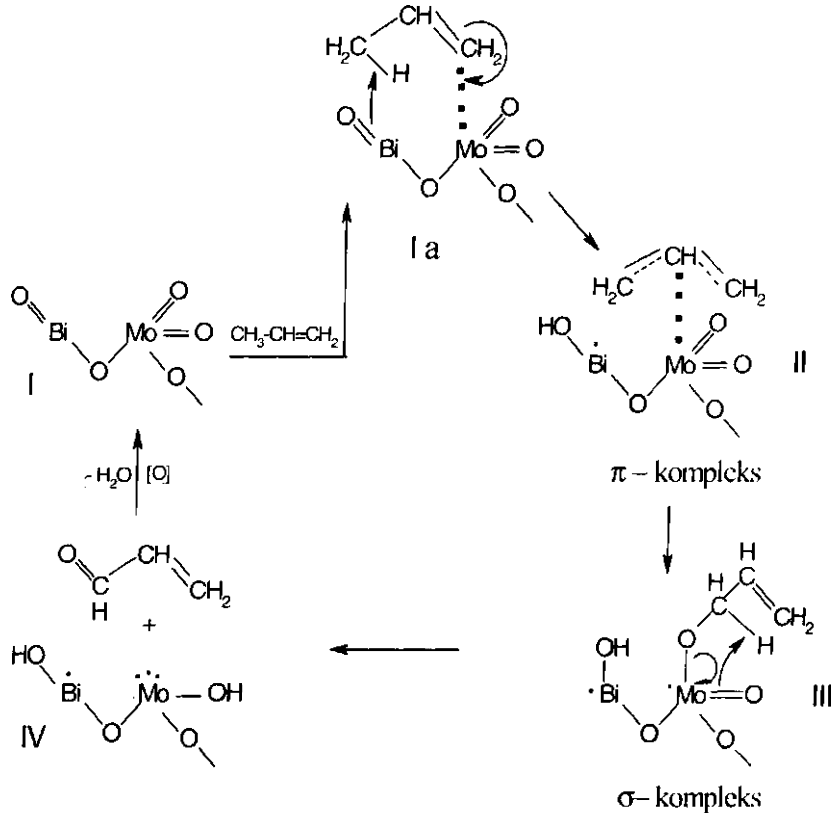
Bismut-molibdat saxlayan katalizator üzərində propilenin akroleinə oksidləşmə mexanizminin sxemi aşağıda verilmişdir.

Molibdenin (I) aktiv koordinasiya-doymamış kompleksi propilen molekulunu xemosorbsiya (Ia) edir. Sonra bismutla əlaqəli oksigen xemosorbsiya olunmuş propilenin metil qrupundan hidrogeni qoparır və nəticədə π-allilmolibden kompleksi (II) əmələ gəlir, eyni zamanda bismut ikivalentə bərpa olunur. Sonra π-allil kompleksi (II) davamsız σ-kompleksinə (III) keçir. Sonuncu isə akroleinə və yeni koordinasiya-doymamış kompleksə (IV) parçalanır və eyni vaxtda molibden üç valentə bərpa olunmaqla, IV kompleksinin oksidləşməsi və su molekulunun ayrılması nəticəsində ilkin I kompleksi əmələ gəlir.

Akrolein və ümumiyyətlə doymamış aldehydlər aktiv karbonil saxlayan polimer və sopolimerlərin alınmasında ilkin monomer kimi böyük əhəmiyyət kəsb edirlər. Bundan başqa onların əsasında başqa akril monomerləri də

alına bilər.

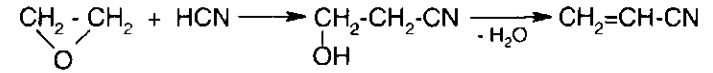
Akrolein son vaxtlar texniki məhsul kimi də əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, onun əsasında sənayedə allil spirti, akrilnitril, qliserin və onun törəmələrinin alınma üsulları işlənilib hazırlanmışdır. Bundan başqa akroleinin xeyli hissəsi aminturşuların, heksantriol-1,2,6-ın və qlütar aldehidinin sintezinə sərf olunur. Akrolein və onun törəmələrinin potensial tətbiq sahələri - poliuretanlar, poliefirlər, müxtəlif plastifikatorlar və toxuculuq sənayesi üçün Kimyəvi reaktivlərin istehsalıdır.



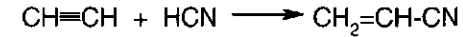
11.8. Propilenin oksidləşdirici ammonolizi

Propilenin oksidləşdirici ammonolizindən ən vacib monomerlərdən biri olan akrilnitril alınır. Akrilnitrilə nitrilakril turşusu da deyilir (NAT). Akrilnitril əsasında sintetik liflər, örtüklər, kauçuk və plastik kütlələr isteh-

sal olunur. Akrilnitril əvvəllər etilen-oksidi və sianid turşusu

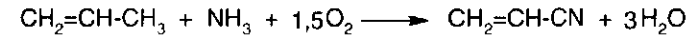


və ya asetilen və sianid turşusu əsasında alınır:



Artıq bu üsullar öz əhəmiyyətini itirmişdir.

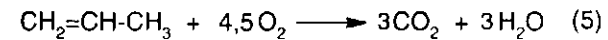
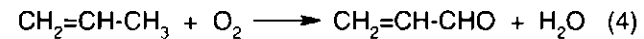
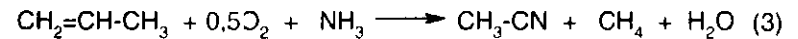
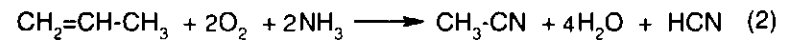
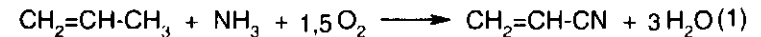
İstehsal olunan akrilnitrilin əsas hissəsi propilenin oksidləşdirici ammonolizindən alınır:



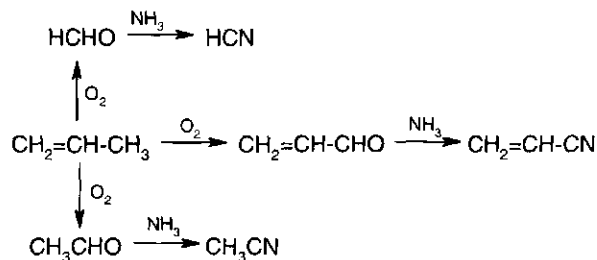
Bu üsul aşağıdakı üstünlüklərilə fərqlənir: bir mərhələli prosesdir; ilkin məhsul, yəni propilen, etilen-oksidə və asetilenə nisbətən asan tapılındır və ucuzdur; enerji, buxar və su sərfi azdır. Prosesdə ammoniyakdan, hava və ya texniki oksigendən də istifadə olunur. Proses 450-500°C temperaturda aparılır. Katalizator kimi, daha çox Bi₂Mo₂O₉, Bi₂Mo₃O₁₂ növlü bismutmolibdatlardan və onların başqa metal-oksidlərlə kompozisiyalarından, məsələn, Bi₃FeMo₂O₂ çoxkomponentli katalizatorlarından istifadə olunur. Çoxkomponentli katalizatorlar oksidləşdirici ammonoliz prosesində daha aktiv olur.

İstifadə olunan propilenin tərkibində katalizatoru zəhərləyən kükürtlü birləşmələr, həmçinin metan və doymamış karbohidrogenlər olmamalıdır (metandan sianid turşusu, olefinlərdən isə başqa nitrillər alındığına görə).

Propilenin oksidləşdirici ammonolizində aşağıdakı əsas (1) və əlavə reaksiyalar gedir (2)-(5).



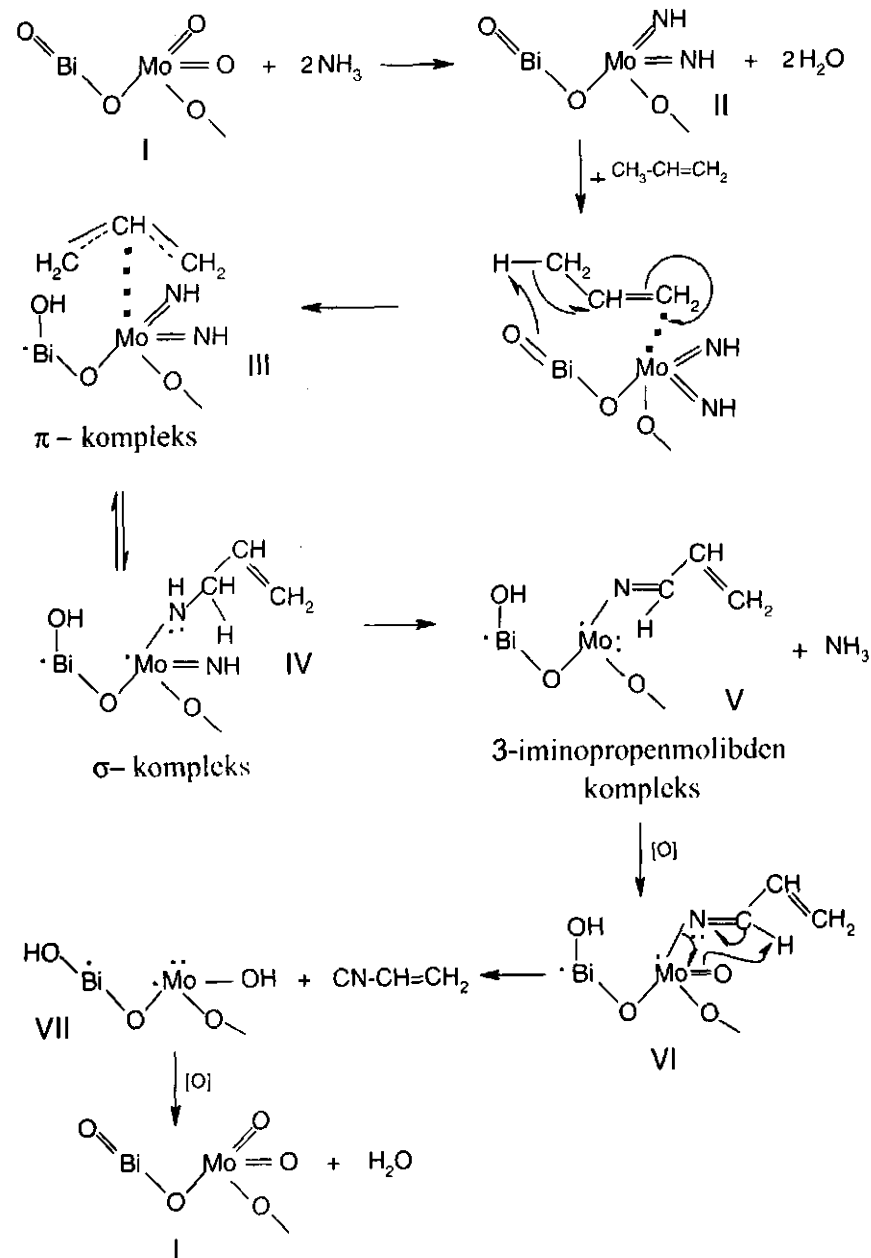
Beləliklə, əsas reaksiya (1) məhsulu ilə yanaşı, (2)-(5) reaksiyaları nəticəsində sianid turşusu, asetonitril, metan, karbon-4-oksit, akrolein kimi, əlavə məhsullar da alınır. Bundan başqa, müəyyən miqdarda polimer və çox az miqdarda aldehidlər də əmələ gəlir. Akrilnitrilin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar bir sıra təsəvvürlər, mexanizmlər təklif olunmuşdur. Birinci təsəvvürlərə görə aralıq reaksiya məhsulları akrolein və başqa aldehidlər hesab olunur. İkinci təsəvvürlərə görə isə akrilonitil və akroleinin alınması paralel gedir. Marqolis və onun əməkdaşlarının təklif etdikləri mexanizmə görə propilenin oksidləşdirici ammonolizindən uyğun aldehidlər - akrolein, asetaldehid və formaldehid aralıq reaksiya məhsulları hesab olunur və özləri də aralıq allil tipli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə alınır. Bütün bu birləşmələr katalizatorun səthindəki eyni aktiv mərkəzlərdə alınır. Karbon-4-oksit ola bilsin ki, oksidləşmə məhsullarından, yaxud da sərbəst yolla alınsın. Akrilnitrilin və əlavə məhsulların sadə alınma sxemini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Aldehidlərin ammoniyakla nitril əmələ gətirməsi təklif olunmuş mexanizmə əsas verir.

Sonralar Qrossel və başqaları çox saylı ədəbiyyat məlumatlarını analiz edərək, bismutmolibdat katalizatoru üzərində propilenin oksidləşdirici ammonolizi üçün başqa mexanizm təklif etdilər.

Nişanlanmış aralıq məhsullardan istifadə edilərək xüsusi təcrübələr aparılmış və verilmiş mexanizm təsdiq olunmuşdur. Göstərilən müəlliflərin fikrincə propilenin akroleinə oksidləşməsi və propilenin oksidləşdirici ammonolizi eyni π -allil mexanizmlə paralel gedir. Aktiv mərkəz molibdenin koordinasion-doymamış birləşməsi hesab olunur (1).



Ammonyakın doymamış aktiv mərkəzə (1) birləşməsi nəticəsində də propileni xemosorbsiya edən koordinasiya doymamış birləşmə əmələ gəlir. Bismutla əlaqəli oksigenin hidrogen atomunu qoparması hesabına hər iki reaksiya nəticəsində π -allil molibden kompleksi əmələ gəlir. Bu limitləşdirici mərhələ adlanır. Beləliklə, bismutun rolu hidrogeni qoparmaq, molibdeninki isə olefin molekuluna oksigen və ya ammonyak daxil etməkdir. Deməli reaksiyanın seçici getməsi üçün katalizator bifunksional aktiv mərkəzə malik olmalıdır. Propilenin oksidləşdirici ammonoliz mexanizmi aşağıda verilmişdir.

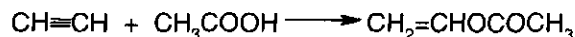
Verilmiş sxemdən görüldüyü kimi, ammonyak molibdeni reduksiya edərək onunla koordinasiya-doymamış birləşmə (II) əmələ gətirir. Sonuncu propileni xemosorbsiya edərək (III) π -allil kompleksinə keçir. Sonra əmələ gələn kompleks σ -kompleksinə (IV) keçir, ammonyakın ayrılması ilə 3-iminopropenmolibden kompleksi (V) əmələ gəlir. V kompleksinin VI birləşməsinə oksidləşməsindən akrilnitril ayrılır. Molibden isə suyun ayrılması ilə yenidən başlangıç vəziyyətinə qaydır.

11.9. Vinilasetat və akril turşusunun etilen sırası karbohidrogenlərindən alınması

Son illər sənayedə kiçik molekullu doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsindən uyğun turşuların (doymuş və doymamış) və onların törəmələrinin (vinil efirləri, anhidridlər) alınması həyata keçirilmişdir.

Vinilasetat çoxtonnalı neft-kimya məhsullarından biri hesab olunur. O, polivinilasetat emulsiyasının və ya pısqanların, polivinil spirtinin, poliasetalların alınması üçün işlədilir. Ondan bəzi sopolimerlərin istehsalında monomer kimi də istifadə olunur.

Vinilasetat uzun illər (40 il) əsas etibarilə asetilen və sirkə turşusu əsasında alınmışdır:

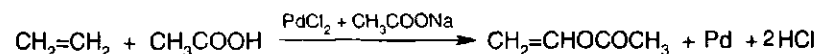


Moiseyev və Sırkin 1960-cı ildə palladium-xlorid və sirkə turşusunun iştirakı ilə etilenin oksidləşməsindən vi-

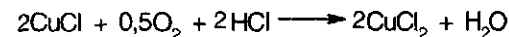
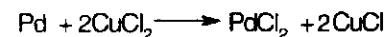
nilasetatın alınma reaksiyasını kəşf etdilər. Bu reaksiyanın sənayedə tətbiqi asetilen əvəzinə daha ucuz etilendən istifadə etməyə imkan verdi.

Hazırda sirkə turşusu mühitində etilenin oksidləşməsindən vinilasetatın alınmasının iki növü işlənmişdir: həll olan katalizator (oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərdə palladium-xlorid) iştirakı ilə maye fazada homogen-katalitik proses və bərk metallik katalizator iştirakı ilə qaz fazada heterogen-katalitik proses. Göstərilən proseslərin birinci növü etilendən asetaldehidin alınması üçün daha uyğun gəlir.

Palladium-xloridin karbon turşusundakı məhlulundan olefinləri keçirdikdə sonuncunun absorbsiya olunması və nəticədə palladium-xloridlə kompleks əmələ gətirməsi məlumdur. Əgər palladium-xloridin sirkə turşusundakı məhlulunda qələvi metalların kationları iştirak edərsə, onda etilenin sistemdən keçməsi ilə vinilasetat alınır:



Alınan metallik palladiumu bərpa etmək üçün sistemə ikivalentli mis xlorid daxil edilir.



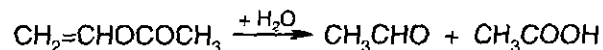
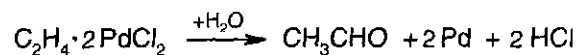
Prosesin arasıkəsilmədən getməsinə təmin etmək üçün sistemə eyni vaxtda və ya növbə ilə etilen və hava verilir.

Etilenin maye fazada vinilasetata oksidləşməsi zamanı etilidendiasetat asetaldehid, xlorlu törəmələr, oksalat turşusu, az miqdarda mürəkkəb efirlər və s. kimi əlavə məhsullar da alınır. Etilenin az bir hissəsi (3-7%) karbon-4-oksida qədər oksidləşir.

Etilidendiasetat vinilasetatın sonradan sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alınır:



Asetaldehid isə aşağıdakı reaksiyalar üzrə alınır:



Su oksidləşmə prosesi nəticəsində alındığına və ilkin maddələrlə birlikdə sistemə verildiyinə görə, o həmişə məhlulda iştirak edir. Əsas reaksiya məhsulu isə (vinilasetat) suyun təsiri ilə asetaldehidə hidroliz edir. Buna görə də reaksiya mühitində onun optimal qatılığı tənzim edilir (ilkin birləşmələrin miqdarına görə 4-16%).

Reaksiyanın aparılma şəraitində (temperatur - 130°C, təzyiq - 3MPa) bir keçiddə etilenin çevrilmə dərəcəsi, etilen-oksigen qarışığının partlayış törətmə həddi ilə müəyyən edilir. Etilen-oksigen qarışığının ən əlverişli nisbəti (%-lə) uyğun olaraq 94,5:5,5 hesab olunur.

Sənayedə heterogen-katalitik sistemdə vinilasetatın istehsalı daha geniş yayılmışdır. Katalizator kimi alüminium-oksidi və ya silikogel üzərinə hopdurulmuş palladiumdan (0,1-0,2%) istifadə olunur. Sistemdə dövr etdirilən sirkə turşusuna qələvi metalların asetatı əlavə edilir. Vinilasetatın orta çıxımı 1 litr katalizatora görə 150-200kq/saat olur. Reaksiya çox yüksək seçiciliklə gedir, demək olar ki, əlavə reaksiya məhsulları alınmır. Bu da reaksiya qarışığını ayırmağı və vinilasetatı təmizləməyi sadələşdirir.

Sənayedə bu proses 160°C temperaturda, 0,6MPa təzyiqdə aparılır. Bir keçiddə etilenə görə çevrilmə dərəcəsi 10-15% (kütlə), oksigenə görə 60-90% (kütlə) və sirkə turşusuna görə 15-30% (kütlə) təşkil edir.

Palladium-xloridin iştirakı ilə və müxtəlif karbon turşuları mühitində başqa doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsindən uyğun karbon turşularının doymamış efirlərini almaq olar.

11.10. Akрил turşusunun istehsalı

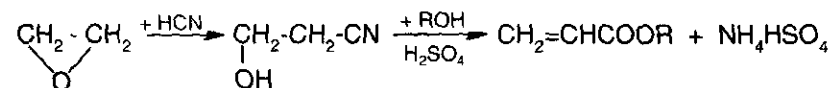
Akрил turşusu və onun mürəkkəb efirləri akрил liflərinin, lak örtüklərinin, yapışqanların, toxuculuq üçün köməkçi materialların istehsalında, kağız və dəri sənayesində tətbiq olunur.

Akrilatların alınması üçün bir sıra üsullar işlənmiş

və sənayedə tətbiq edilmişdir.

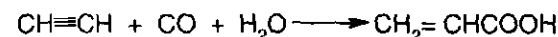
Hazırda sənaye miqyasında akрил turşusu və onun efirləri aşağıdakı üsullarla alınır: sianhidrin; Reppe prosesi; keten, akrilnitril və propilenin oksidləşməsi.

1927-ci ildə sənayedə tətbiq olunan sianhidrin köhnəmiş üsul hesab olunur. Sianhidrin üsulu aşağıdakı reaksiyaların köməyi ilə həyata keçirilir:

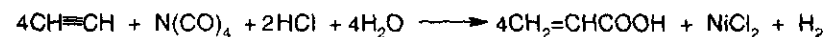


Keçmiş Sovetlər birliyində bu üsulla metil- və butilakrilatlar alınır.

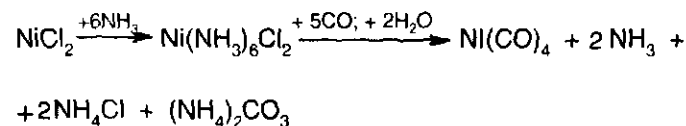
Akрил turşusu Reppe prosesində asetilen, karbon-oksidi və su əsasında aşağıdakı reaksiya üzrə alınır:



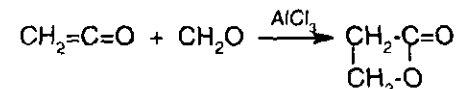
Karbon-oksidi xlorid turşusu iştirakı ilə nikelkarbonil birləşməsi şəklində reaksiyaya daxil olur:



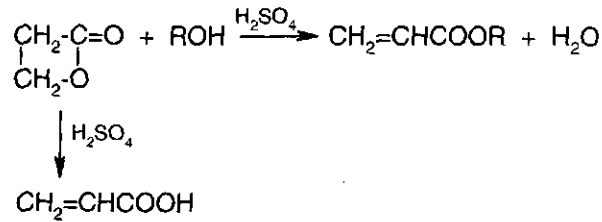
Nikel-4-karbonil yenidən aşağıdakı reaksiya üzrə bərpa olunur:



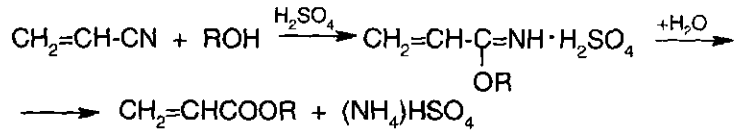
Keten üsulu aseton və ya sirkə turşusunun pirolizindən alınan ketenin formaldehidlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Alüminium-xloridin təsiri ilə keton formaldehidlə β-propiolakton əmələ gətirir.



Sonuncu isə öz növbəsində sulfat turşusu iştirakı ilə akрил turşusuna və ya akrilata (spirtlərlə) çevrilir.

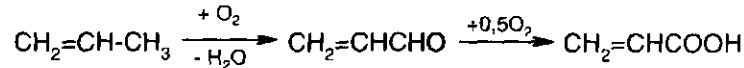


Akrilnitril üsulu sulfat turşusunun iştirakı ilə akrilnitrilin iminoefir duzuna çevrilməsinə və sonuncunun akrilata hidrolizinə əsaslanır:



Son vaxtlar bütün dünyada akril turşusu və onun efirlərinin alınmasında iqtisadi cəhətdən daha əlverişli üsul hesab olunan propilenin birbaşa oksidləşməsindən daha çox istifadə olunur. Propilenin birbaşa akril turşusuna oksidləşməsi əsasən Mo, Bi, Co, Te, P saxlayan müxtəlif tərkibli çoxkomponentli katalizatorların iştirakı ilə aparılır.

Propilenin akril turşusuna oksidləşmə reaksiyası akroleinin alınması ilə gedir:



Proses zamanı əlavə reaksiya məhsulları kimi asetaldehid, sirkə turşusu, aseton, karbon-2- və karbon-4-oksit alınır.

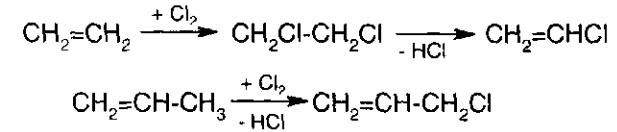
11.11. Etilen sırası karbohidrogenlərinin halogenli törəmələrinin istehsalı

Neftin parafin sırası birləşmələri bəhsində karbohidrogenlərin halogenləşmə üsulları və onların tətbiq sahələri haqqında qısa da olsa məlumat verilmişdir.

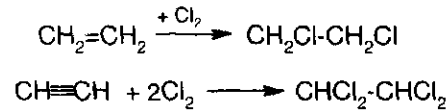
Olefin sırası birləşmələri də, parafin və aromatik sırası karbohidrogenlərində olduğu kimi, hidrogen atomunun halogenlə əvəz olunma reaksiyalarına və parafinlərdən fərqli olaraq birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Ole-

finlərin göstərilən reaksiyalarından neft sənayesində geniş istifadə olunur.

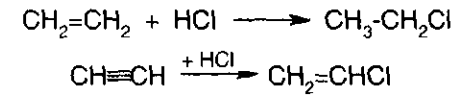
Əvəz olunma reaksiyalarına aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar:



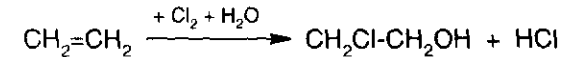
Birləşmə (additiv) reaksiyalarına isə misal olaraq aşağıdakı reaksiyaları göstərmək olar:



İkiqat və üçqat rabitələrə hidrogen-halogenid də birləşir:

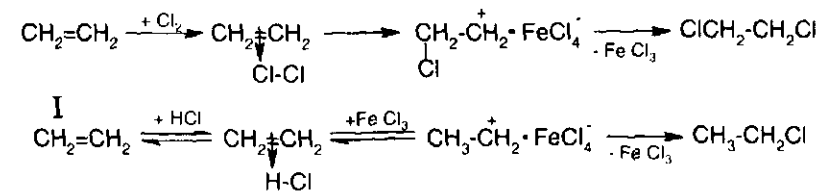


Olefinlər, həmçinin xlor hidrinləşmə reaksiyalarına da məruz qalırlar:



Xlorun ikiqat və üçqat rabitə üzrə birləşməsi, xlorhidrinləşmə və hidroxlorlaşma reaksiyaları ion-katalitik halogenləşməyə aiddir.

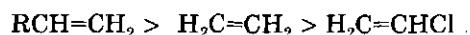
Doymamış karbohidrogenlərə xlor və hidrogen halogenidlər asan birləşir. Bu reaksiyaları aproton turşular (AlCl_3 , FeCl_3) daha da sürətləndirir. Reaksiya aralıq π - və σ -komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə elektrofil birləşmə mexanizmi üzrə gedir:



Burada katalizatorun rolu yalnız π -kompleksini σ -kompleksinə keçirmək deyil, eyni zamanda Cl-Cl:FeCl_3 (xlorun birləşməsi) kompleksini yaratmaq və aktiv proton saxlayan HAlCl_4 və ya HFeCl_4 birləşmələrini əmələ gətirməkdən ibarətdir.

Olefinlərə xlorun birləşmə reaksiyası zamanı əlavə məhsullar kimi polixloridlər də alınır. Bunun qarşısını almaq məqsədilə zəncirvari reaksiyalar üçün inhibitor rolunu oynayan oksigendən istifadə olunur.

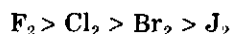
Olefinlərin reaksiyaya daxil olma aktivlikləri, əmələ gələn aralıq kationun sabilliyindən asılı olub aşağıdakı sıra üzrə azalır:



Hidrogen-halogenidlərin asetilen karbohidrogenlərinə birləşmə reaksiyası ardıcıl iki mərhələdə getdiyinə görə selektiv katalizatorlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə əsasən ikivalentli civə (əvvəllər) və birvalentli mis-duzları tətbiq olunur.

Xlorun etilen, propilen və izobutilen kimi olefinlərə təsiri temperaturdan və olefinlərin quruluşundan asılı olaraq ikiqat rəbitə üzrə birləşmə (additiv) və ya ikiqat rəbitə dəyişmədən hidrogen atomunun əvəzlənməsi (anomal xlorlaşma) reaksiyaları gədə bilər.

Üzvi kimya kursundan məlumdur ki, halogenlər olefinlərə asanlıqla birləşirlər, lakin onların birləşmə sürətləri müxtəlif olur:

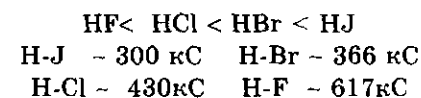


Halogenlərin ikiqat rəbitəyə birləşməsində (xüsusilə, xlor və flüor) əsas reaksiyadan başqa əvəz olunma reaksiyaları da gədə bilər.

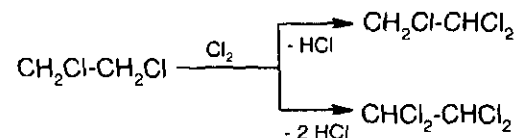
Əvvəldə qeyd olunduğu kimi xlorun olefinlərə birləşmə reaksiyası yüksək sürətlə gedir və bunun üçün xüsusi fəallaşdırıcılardan istifadə olunmur. Amma hazırda proses duru məhlulda (istiliyin kənar edilməsi üçün) və bir çox hallarda katalizatorlardan istifadə etməklə aparılır. Birləşmə və ya əvəzlənmə reaksiyalarının istiqaməti yalnız

temperaturdan asılı olmayıb, eyni zamanda olefinin təbiətindən də asılıdır. Xlorlaşma temperaturundan yüksəkdə əvəzlənmə reaksiyasının üstünlük (> 50%) təşkil etdiyi müşahidə olunur və müxtəlif olefinlər üçün bu nəticə eyni olmur: məsələn, etilen üçün $270-350^\circ\text{C}$, buten-2 üçün $170-220^\circ\text{C}$ və s. Üçlü olefinlər (izobuten) xlorla daha aşağı temperaturda əvəz etmə reaksiyasına daxil olur.

Olefinlərin hidroxlorlaşması zamanı yalnız ikili və üçlü xlorəvəzli birləşmələr alınır. Olefinlərin hidroxlorlaşması onların halogenləşməsinə nisbətən zəif gedir. Hidroxlorlaşma SbCl_5 (hidrohalogenidlərin daşıyıcıları) kimi katalizatorların təsiri ilə baş verir. Hidrogen-halogenidlərin birləşmə reaksiyalarının sürəti aşağıdakı sıra üzrə artır və bu da uyğun olaraq H-hal əlaqələrinin davamlılığı ilə əlaqədardır:



Dixloretran – etilənə xlorun birləşmə reaksiyası ilə alınarkən ayrılan yüksək istilik başqa reaksiyaların da getməsinə imkan yaradır. Məsələn, polixlor törəmələrinin zəncirvari-radikal reaksiya üzrə əmələ gəlməsi:



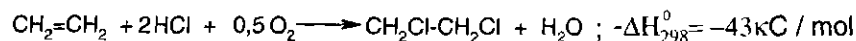
Sənayedə 1,2-dixloretran iki üsulla alınır: üçvalentli dəmir-xlorid iştirakı ilə etilenin maye fazada birbaşa xlorlaşması və ya buxar fazada etilenin oksidləşdirici xlorlaşmasından.

Etilenin xlorlaşması dixloretran məhlulunda aparılır. Bu zaman hidrogenin xlorla əvəzlənməsinin qarşısını almaq üçün (zəncirvari reaksiya) oksigendən istifadə olunur. Beləliklə, polixloridlərin alınmasının qarşısı alınır və reaksiya məhsulunda dixloretran üstünlük təşkil edir. Reaksiyanın məhlulda inhibitor iştirakı ilə aparılması, sistemi xüsusi duzlar qarışığı ilə soyutmadan keçinməyə imkan

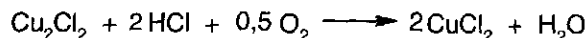
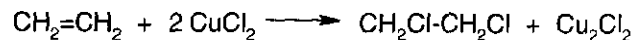
verir ki, bu da texnologiyanın xeyli sadələşməsinə səbəb olur.

Dixloretan almaq üçün işlədilən etilenin qatılığı 90%-dən aşağı olmamalıdır. Etilen və xlor nisbəti 1,05-1,1:1 götürülür. Reaktorun yarısına qədər dixloretan doldurularaq üzərinə 0,1-0,5% dəmir-xlorid katalizatoru əlavə edilir. Proses 90-100°C temperaturda və 0,07-0,15MPa təzyiqdə aparılır. Etilenin çevrilmə dərəcəsi -98% ətrafında olur. Dixloretanın çıxımı 95-97% (kütlə) təşkil edir.

1,2-Dixloretanın oksidləşdirici xlorlaşma üsulu ilə alınması isə 210-280°C temperaturda aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Bilavasitə mis-xloridlə xlorlaşmanın aparılması zamanı əmələ gələn birvalentli mis və hidrogen-xlorid oksigenlə bərpa olunur:

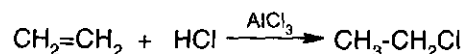


Proses 1,2-dixloretanın alınması, oksixlorlaşma məhsullarının ayrılması və 1,2-dixloretanın rektifikasiyası kimi üç mərhələdə aparılır. Oksidləşdirici kimi adətən havadan istifadə olunur.

İlkin maddələrin nisbəti elə seçilir ki, qarışıqda etilenin miqdarı 3-5%-dən (həcmə) artıq olsun. Hidrogen-xloridin və oksigenin çevrilmə dərəcəsi 80-90% təşkil edir, ilkin karbohidrogenin 2-5%-i karbon qazı və suya qədər oksidləşir.

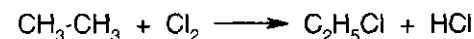
Etilxlorid - tetraetilqurğuşunun alınmasında (əvvəllər), polimer məhsullarının alınması üçün ilkin məhsul (butilkauçuk, etilsellüloza, silisium saxlayan) etilləşdirici və soyuducu reagent keyləşdirici vasitə və s. kimi tətbiq olunur.

Etilxlorid sənayedə alüminium-xlorid katalizatoru iştirakı ilə maye fazada etilenin hidroxlorlaşması ilə alınır:

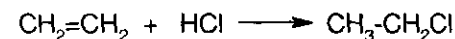


Maye fazada proses etilxlorid və katalizator doldurulmuş reaktorda aparılır. Hidrogen-xlorid və etilen (0,3MPa təzyiq və 10°C temperaturda) 1,05:1 nisbətində, 100 saat⁻¹ həcmi sürətlə mayenin içərisindən buraxılır. Göstərilən şəraitdə etilxloridin çıxımı 90% olur.

Sənayedə etilxloridin etan-etilen fraksiyasından alınması prosesi də işlənib hazırlanmışdır. Proses ardıcıl olaraq iki mərhələdə gedir:



İkinci mərhələdə ayrılan hidrogen-xlorid etileni hidroxlorlaşdırır:



Vinilxloridin alınması. Vinilxlorid ən vacib monoerlərdən biri olub, əsas etibarilə çoxtonnajlı polivinilxloridin istehsalında, həmçinin müxtəlif sopolimerlərin alınmasında somonomer kimi (vinilidenxloridlə, vinilasetatla, metilakrilatla və s.) işlədilir. Vinilxlorid, vinilidenxloridin istehsalında ilkin məhsul hesab olunur.

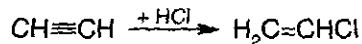
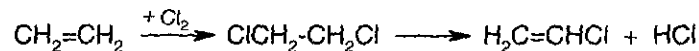
Sənayedə vinilxlorid müxtəlif üsullarla alınır: maye fazada (qələvi iştirakı ilə) və buxar fazada (termiki) 1,2-dixloretanın dehidroxlorlaşmasından; katalizator üzərində, buxar fazada asetilenin hidroxlorlaşmasından; kombinə olunmuş asetilen və etiləndən; düz distillə benzinin pirolizindən alınan etilen və asetilen qarışığından (kombinə olunmuş); etiləndən tarazlanmış üsulla.

1,2-Dixloretanın qələvi iştirakı ilə və termiki dehidroxlorlaşmasından təcrübi olaraq yalnız preparativ məqsədlər üçün istifadə olunur.

Vinilxloridin asetilenin hidroxlorlaşması ilə alınma prosesi aktivləşdirilmiş kömür üzərinə hopdurulmuş civə-xlorid katalizatoru iştirakı ilə (160-180°C temperaturda və 0,61 MPa təzyiqdə) aparılır. Reaksiyadan alınan qazın tərkibinin 93%-ni vinilxlorid, 5%-ni hidrogen-xlorid, 0,5-1%-ni asetilen, 0,3%-ni asetaldehid və 1,1-dixloretan təşkil edir. Asetilenin konversiya dərəcəsi 97-98% olur. Sonra alınan qaz qarışığı vinilxloridin ayrılması məqsədi ilə rektifikasiyaya uğradılır. Bu üsul, ekoloji və iqtisadi cəhətdən perspektiv üsul hesab olunur. Bununla belə hə-

lə də bu məqsədlə işlədilan qurğular mövcuddur.

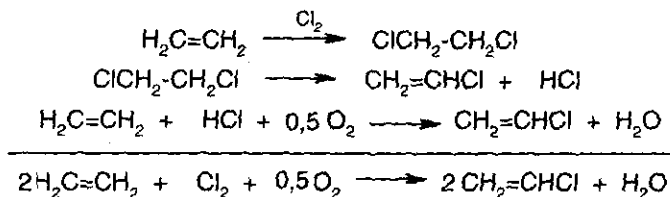
Vinilxloridin asetilen və etilen qarışığından (kombinə olunmuş üsul) alınması prosesinin birinci mərhələsi etilenin 400-450°C temperaturda termiki xlorlaşması, sonra alınan 1,2-dixloremanın dehidrohalogenləşməsi və nəhayət ayrılan hidrogen-xloridin asetileni hidroxlorlaşdırması ilə gedir:



Bu üsul, 1,2-dixloremanın dehidroxlorlaşması (qələvi iştirakı ilə) və asetilenin hidroxlorlaşması üsullarından iqtisadi cəhətdən üstündür.

Üsulun başqa növündə başlanğıc məhsul olaraq, 30-180°C temperaturda qaynayan benzin fraksiyasının 1000°C temperaturda termooksidləşdirici pirolizindən alınan asetilen və etilen qarışığından istifadə olunur. Prosesin birinci mərhələsi 220°C temperaturda və 0,61MPa təzyiqdə (asetilenin çevrilməsi 100%), ikinci mərhələsi isə (dehidroxlorlaşma) - 550°C temperaturda və 1,01MPa təzyiqdə aparılır (1,2-dixloremanın çevrilmə dərəcəsi bir keçiddə - 70%).

Tarazlaşmış prosesdə vinilxloridin etiləndən alınması prosesi üç reaksiyanın - etilenin additiv 1,2-dixloremana xlorlaşması, sonuncunun termiki vinilxloridə dehidroxlorlaşması və etilenin vinilxloridə oksidləşdirici xlorlaşması:



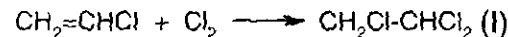
Göründüyü kimi, prosedən hidrogen-xlorid alınır və xlor tam reaksiyaya daxil olur.

Hazırda vinilxloridin alınması üçün tarazlaşmış proses iqtisadi cəhətdən ən əlverişli üsul hesab olunur.

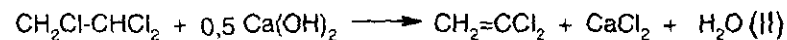
Polixloretilenlərin alınması. Vinilidenxlorid əsas etibarlı ilə polimerlərin, sopolimerlərin, həmçinin freonların

və metilxloroformun alınmasında ilkin maddə kimi tətbiq olunur.

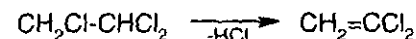
Sənayedə vinilidenxlorid əsasən maye fazada 1,1,2-trixloremanın əhəng südü ilə qarşılıqlı təsirindən alınır. Bu üsulla vinilidenxloridin alınması iki mərhələdə yerinə yetirilir: maye fazada 20-30°C temperaturda vinilxloridin xlorlaşması ilə 1,1,2-trixloremanın alınması mərhələsi (I)



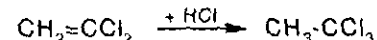
və 100°C temperaturda sonuncunun qələvi iştirakı ilə dehidroxlorlaşması ilə vinilidenxloridin alınması mərhələsi (II). Proses kalsium-hidroksidin artığında intensiv qarışdırılmaqla aparılır. Distillədən istifadə etməklə yüksək təmizliyə malik vinilidenxlorid almaq olur.



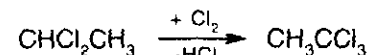
Vinilidenxloridin istehsalı üçün 1,1,2-trixloremanın 500°C temperaturda termiki dehidroxlorlaşmasından da istifadə olunur:



Son vaxtlar sənayedə vinilidenxlorid əsasında çox yüksək keyfiyyətli həlledici hesab olunan metilxloroform alınır:



Metilxloroform sənayedə 1,1-dixloremanın 315-430°C temperaturda xlorlaşmasından da alınır:

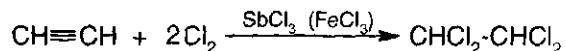


Tri və tetraxloretilen həlledici və müxtəlif maddələrin sintezində yarımməhsul kimi geniş tətbiq olunur. Onlar məmulatların quru təmizlənməsində, metalların yağsızlaşdırılmasında (yarımməhsul kimi), karbon-flüoridin alınmasında, boyalar, pestisidlər və s. almaq üçün istifadə olunur.

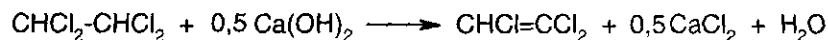
Trixloretilen, sənayedə asetilenin tetraxloretilinə qədər xlorlaşması və sonra isə tetraxloretilinin əhəng südü ilə qələvi dehidroxlorlaşması ilə alınır. Trixloretilen, həmçinin perxloretilen üsulu ilə etilenin və onun xlor törəmə-

lərinin yüksək temperaturda birgə xlorlaşması ilə də alınır.

Asetilenin tetraxlorretana xlorlaşması 70-90°C temperaturda [asetilen : xlor = 1:2,0-2,05(mol)] aparılır:



Tetraxlorretanın dehidroxlorlaşması 100°C temperaturda 10%-li əhəng südü ilə aparılır:

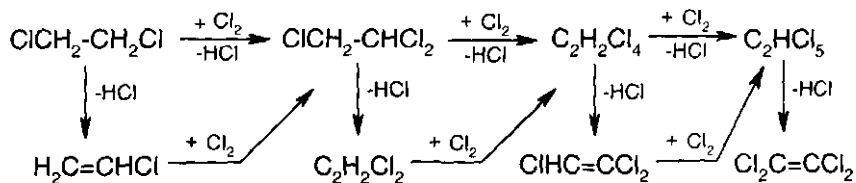


Tri-xlorretilenin çıxımı 90% olur. Bu üsulun bəzi çatışmazlıqları olsa belə, hələ də tri- və tetraxlorretilenlərin alınması üçün saxlanılır.

1,1,2,2-Tetraxlorretanın termiki dehidroxlorlaşması 450-500°C temperaturda aparılır. Bir keçiddə 1,1,2,2-tetraxlorretanın çevrilmə dərəcəsi 50-70% olur.

Tetraxlorretilen (per-xlorretilen) pentaxlorretanın katalitik dehidroxlorlaşmasından alınır. Həmçinin propan-propilen fraksiyasının (560-590°C temperaturda və 0,22MPa təzyiqdə) və ya onların xlorlu törəmələrinin dərin destruktiv xlorlaşmasından tetraxlorretilenin alınması prosesi də işlənmişdir.

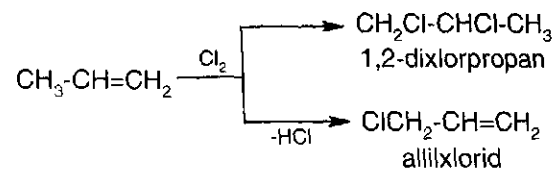
Son vaxtlar tri- və tetraxlorretilenlərin istehsalı üçün birgə xlorlaşma və dehidroxlorlaşma prosesi də tədqiq edilmişdir:



Reaksiya üçün götürülmüş ilkin maddələrin (dixlorretan və xlor) mol nisbətələrindən asılı olaraq, müxtəlif tərkibli qarışıq, o cümlədən daha üstünlük təşkil edən di-, tri- və per-xlorretilenlər və başqa xlorlu məhsullar alınır.

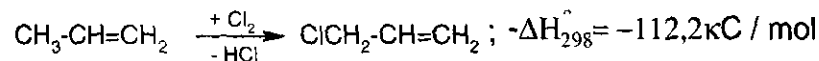
Propilenin xlorlaşması temperaturdan asılı olaraq iki - xlorun ikiqat rabitə üzrə birləşmə reaksiyası və ya metil qrupundakı hidrogeni əvəzetmə reaksiyası istiqamətdə ge-

də bilər:



Çox hallarda yüksək temperaturda propilen molekulundakı hidrogenin xlorla əvəz olma reaksiyası ikimərhələli (birləşmə və hidrogen-xloridin ayrılması) qəbul olunur.

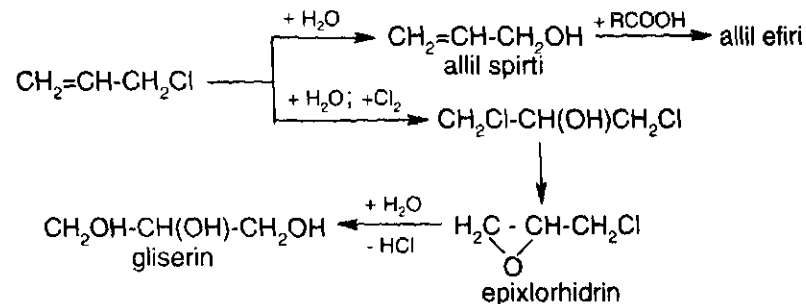
Sənayedə allilxlorid, propilenin yüksək temperaturda (500°C temperaturda) xlorlaşmasından alınır:



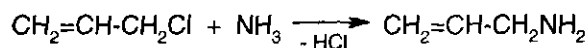
Propilenin miqdarını çox götürməklə allilxloridin çox-xlorlu törəmələrinin alınmasının qarşısını almaq olar. Xlorə görə allilxloridin çıxımı 80% olur. Xlorun qalan 20%-i başqa maddələrin (2,5% 2-xlorpropen, 1,05% 1-xlorpropen-1 və 17% doymuş və doymamış xloridlər) alınmasına sərf olunur.

Allilxloridi, həmçinin 1,2-dixlorpropenin pirolizindən də almaq olar. Bu üsulda allilxloridin çıxımı 55-70% olur.

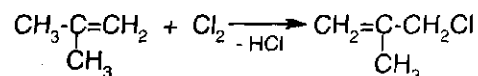
Allilxlorid - allil spirti və allil efirləri, epixlorhidrin, sintetik qliserin almaq üçün yarımməhsul hesab olunur:



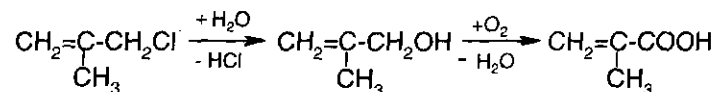
Allil spirti və allil efirləri plastik kütlələrin istehsalında, epixlorhidrin isə epoksid qatranlarının alınmasında işlədilir. Allilxlorid, həmçinin müxtəlif birləşmələrə allil qrupları daxil etmək üçün də işlədilir, məsələn allilaminin alınmasında:



Metallilxlorid - sənayedə izobutilenin 500°C temperaturda qaz fazada termiki xlorlaşmasından alınır:

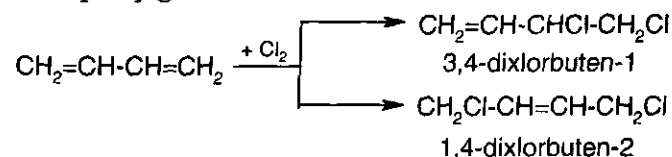


Metallilxloridin hidrolizindən metallil spirti alınır, sonuncunun oksidləşməsindən isə metakril turşusu alınır:

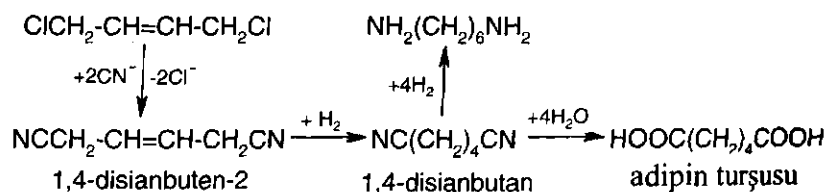


Metallilxlorid dənli məhsulların zərərsizləşdirilməsi üçün yüksək effektiv insektisid kimi; üzvi kimyada aminlərin, spirtlərin, mürəkkəb efirlərin, plastik kütlələrin və s. alınmasında istifadə olunur.

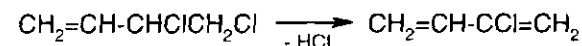
Butadien-1,3-ün xlorla qarşılıqlı təsirindən adətən iki izomerin qarışığı alınır:



Proses qaz fazada katalizatorsuz (xlor:butadien=1:1,2) aparılır. Temperaturun artması ilə tetraxlorbutenlərin alınması hesabına dixlorbutenlərin çıxımı azalır, aşağı temperaturda isə 1,2-izomer üstünlük təşkil edir. Turşu xassəli katalizatorların (BF_3 , ZnCl_2 və s.) iştirakı ilə bu izomerlər bir-birinə çevrilmə qabiliyyətinə malik olur və buna görə də 70% 1,4-izomer saxlayan tarazlıq qarışığı əmələ gəlir. 1,4-İzomeri (1,4-dixlorbuten-2) adipin turşusu və heksametilendiaminin alınmasında işlədilir:



3,4-İzomerinin dehidroxloraşmasından, xlorpren kaucukunun alınmasında istifadə olunan 2-xlorbutadien-1,3 (xlorpren) alınır:

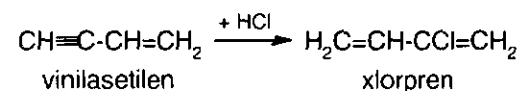


Xlorpren - sənayedə əsasən iki üsulla alınır: normal quruluşlu C_4 karbohidrogenlərindən (butadien-1,3-dən və ya butan-butilen fraksiyasından); asetiləndən.

Xlorprenin C_4 fraksiyasından qaz fazada alınması 400°C temperaturda karbohidrogenlərin artıq götürülməsi (xlorə görə) həyata keçirilir. Proses zamanı alınan qazları reaktorun (xlorator) çıxışında tez soyudaraq, xlorüzvi birləşmələrin reaksiyaya daxil olmayan karbohidrogenlərdən ayrılması üçün qarışıq buxarlandırıcıya verilir. Reaksiyaya daxil olmayan karbohidrogenlər və hidrogen-xlorid yenidən prosesə qaytarılır. Mono- və dixlorbutanlar, mono- və dixlorbutenlər qarışığı rektifikasiya edilir. Ayrılmış mono-xlor törəmələri 600°C temperaturda pirolizə uğradılır. Dehidrohalogenləşmə nəticəsində butadien-1,3, butenlər və hidrogen-xloridin qarışığı alınır. Qarışıq xlorlaşma prosesinə qaytarılır. Dixlor-törəmələri mis duzları iştirakı ilə 3,4-dixlorbuten-1-ə izomerləşdirilərək, sonuncunun natrium-hidroksidin sulu məhlulunda dehidroxloraşması aparılır.

Nəticədə alınmış xlorpren reaksiyaya daxil olmayan məhsullardan rektifikasiya üsulu ilə ayrılır.

Xlorpren mis-xlorid (1) iştirakı ilə vinilasetilenin 60-80°C temperaturda hidroxloraşmasından da alınır:



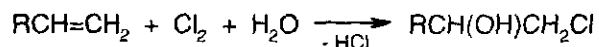
Əlavə məhsul kimi, 1,3-dixlorbuten-1-in alınmasının qarşısını almaq üçün xlorpren daim sistemdən çıxarılır. Bununla da xlorprenin çıxımı 80% olur. Əlavə alınmış 1,4-dixlorbuten 250-270°C temperaturda qaz fazada silikogel və ya kaolin üzərində dehidroxloraşdırılır və nəticədə xlorpren alınır. Xlorprenin çıxımı 67-75% olur.

Perxlorbutadien-1,3 və ya heksaxlorbutadien-1,3 üzüm

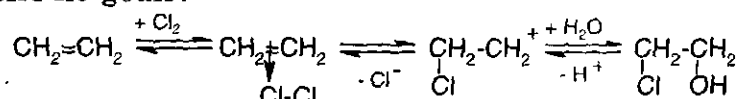
sahələrində insektisid kimi geniş tətbiq olunur.

Sənayedə heksaxlorbutadien-1,3 qaz və ya maye fazada 85-90% doymamış karbohidrogenlər saxlayan C₄ fraksiyasının xlorlaşmasından alınır.

11.11.1. Doymamış karbohidrogenlərin xlorhidrinləşməsi. Xlorhidrinləşmə olefinlərin sulu məhlulda sərbəst xlorla qarşılıqlı təsir reaksiyasıdır. Bu halda ikiqat rabitə üzrə xlor və hidroksil qrupu birləşir, nəticədə xlorhidrin alınır:



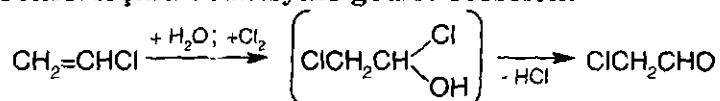
Hazırda elektrofil reagent kimi, xlor molekulunun (HClO-nun deyil) ikiqat rabitə üzrə həmlə mexanizmi daha düzgün hesab olunur. Xlorhidrinləşmə reaksiyası aralıq xlor saxlayan kationun alınması və onun su ilə qarşılıqlı təsiri ilə gedir:



Bu, kinetik nəticələrlə də təsdiq olunmuşdur və reaksiyanın sürəti aşağıdakı sadə tənliklə təsvir olunur:

$$W = k [RHC=CH_2][Cl_2]$$

Etilenin törəmələrinin xlorhidrinləşmə reaksiyası zamanı xlor əsas etibarilə daha çox hidrogenləşmiş karbon atomu ilə əlaqəyə girir. Xlorolefinlərin xlorhidrinləşmə reaksiyası başqa cür gedir. Yəni əvvəlcə ikiqat rabitəyə xlor və hidroksil qrupunun birləşməsi, sonra isə dehidroxlorlaşma reaksiyası gedir. Məsələn:

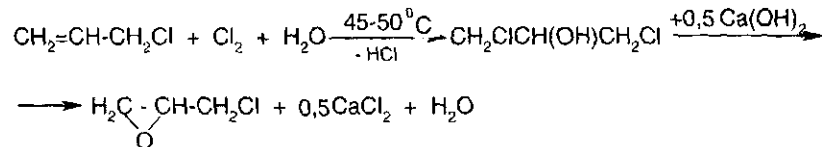


Sənayedə xlorhidrinləşmə prosesi ilə etilənxlorhidrin, propilənxlorhidrin və qliserinin xlorhidrinini alınır. İlk iki məhsulun əhəng südü ilə işlənməsindən etilen və propilen oksidləri alınır.

Qliserinin mono- və dioxlorhidrinləri allil spirti və al-

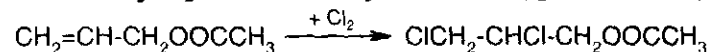
lilxloridin xlorhidrinləşməsindən alınır. Epixlorhidrinin sintezində işlədilən qliserinin dioxlorhidrinini daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

Epixlorhidrin allilxloridin sulu mühitdə xlorla və sonra isə əhəng südü ilə işlənməsindən alınır:

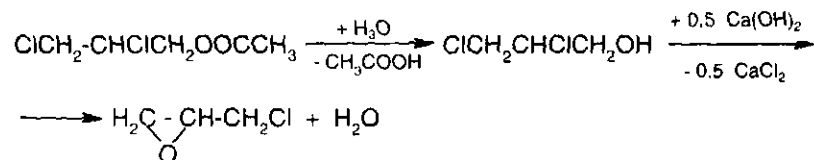


Epixlorhidrin, epoksid polimerlərinin alınmasında əvəzsiz yarım məhsul hesab olunur və eləcə də onun əsasında çox qiymətli şüşə plastiklər alınır. Ondan qliserinin istehsalında da istifadə olunur.

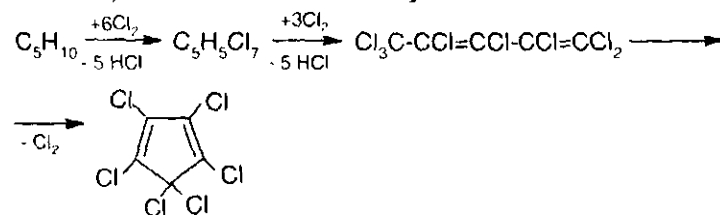
Allilasetat əsasında epixlorhidrinin alınması prosesi işlənərək sənayedə tətbiq olunmuşdur. Proses allilasetatın dioxlorasetoksiopropana xlorlaşdırılması (qaz halında)



və sonra dioxlorasetoksiopropanın qliserindioxlorhidrinə hidrolizi və nəhayət sonuncunun epixlorhidrinə dehidroxlorlaşması ilə gedir:

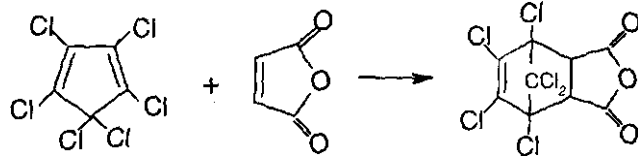


Heksaxlorotsiklopentadien pentan-amilen karbohidrogenlərindən ibarət fraksiyanın 500°C temperaturda xlorlaşmasından və ya tsiklopentadienin (dimerinin depolimerləşməsindən) ikimərhələli xlorlaşmasından alınır:



Heksaxlorotsiklopentadien 140-170°C temperaturda,

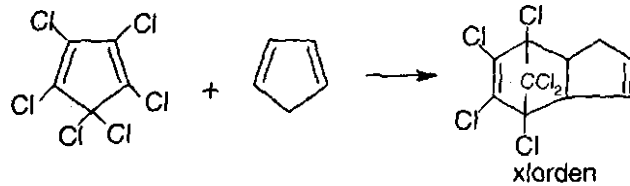
malein anhidridi ilə dien sintezi reaksiyası üzrə birləşmə məhsulu (xlordendikov anhidridi) əmələ gətirir:



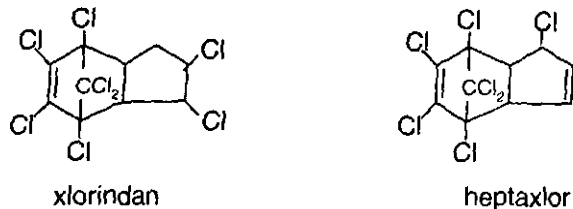
Alınmış bu maddədən yanmayan, öz-özünə sönen, istiyədavamlı polimerlərin tikicisi kimi istifadə olunur.

Heksaxloritsiklopentadien əsasında çox sayda müxtəlif pestisidlər alınmışdır. Lakin onların çoxu zəhərli olduğundan yararsız hesab edilir. Bəziləri isə bu gün də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, heptaxlor və xlorindan.

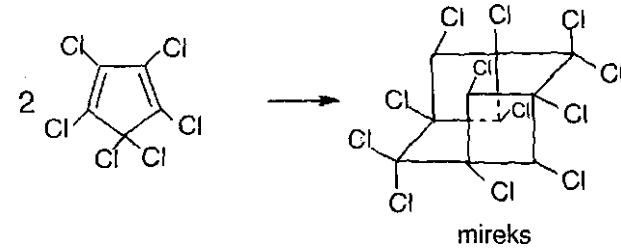
Xlorindan və heptaxlor insektisidləri heksaxloritsiklopentadien və tsiklopentadien (dien sintezi) əsasında alınır. Birinci mərhələdə xlorindan əmələ gəlir:



İkinci mərhələdə xlorindanın xlorlaşması aparılır: dördxlorlu-karbon məhlulunda 70-75°C temperaturda xlorindanın və ya aşağı temperaturda, katalizator iştirakı ilə isə heptaxlorun alınması baş verir:



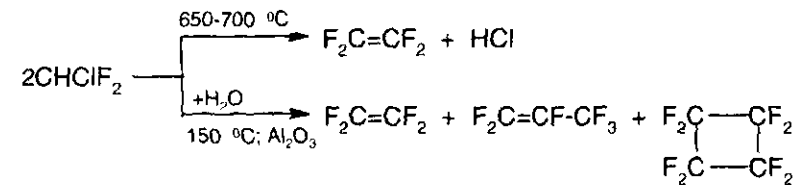
Alüminium-xlorid katalizatoru iştirakı ilə heksaxloritsikloheksadienin dimerləşməsindən mireks adlanan insektisid alınır. Bu birləşmə plastifikator kimi və müxtəlif polimer materiallarına antipren əlavəsi kimi işlədilir.



11.11.2 Etilen və propilen əsasında flüorsaxlayan monomerlərin alınması. Flüorsaxlayan birləşmələr bir sıra özünəməxsus xassələrə malik kimyəvi və termiki davamlı, yüksək dielektrik xassəsinə, mexaniki davamlı, elastik və başqa qiymətli istismar xassələrinə malik polimer materiallarının alınması üçün xammal, həmçinin başqa sinif flüorlu birləşmələrin sintezi üçün ilkin maddə kimi də istifadə olunur.

Flüorsaxlayan monomerlərdən etilentetraflüorid və etilenmonoxlorotriflüorid daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bununla yanaşı, sənaye miqyasında vinilflüorid, vinilidnflüorid, propilenheksaflüorid və propilenheksaflüorid oksidi də istehsal olunur.

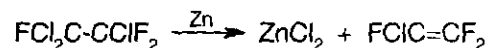
Etilentetraflüorid (F₂C=CF₂) – atmosfer təzyiqində mənfi 76,3°C temperaturda kondensləşən qazdır. Sənayedə freon-22-nin (CHClF₂) 650-700°C temperaturda pirolizindən və ya onun alüminium-oksit üzərində su buxarı ilə parçalanmasından alınır:



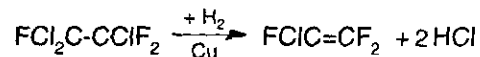
Piroliz zamanı əlavə məhsul olaraq molekulyar kütləsi daha yüksək olan olefinflüoridlər, tsiklləşmə və etilentetraflüoridin hidrogen-xloridlə telomerləşmə məhsulları da alınır. Piroliz prosesini qrafit, gümüş və ya platin boruda aparmaqla etilentetraflüoridin çıxımını 90%-ə çatdırmaq olur. Etilentetraflüorid asanlıqla polimerləşir.

Etilentetraflüoridin polimerləşməsindən politetraflüorid və ya flüoroplast (teflon) alınır. Alınan polimerdən kimya aparatlarının hissələrinin hazırlanmasında və istiliyə davamlı dielektrik kimi istifadə olunur.

Monoxlortriflüoretilen (CClF=CF₂) - atmosfer təzyiqində və mənfi 26⁰C temperaturda mayeləşən qazdır. Monoxlortriflüoretilen sənayedə trixlortriflüoretanın (CCl₂F=CClF₂) dextrləşməsindən alınır:

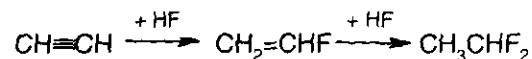


Sənayedə bu proses maye fazada sink tozu-metanol mühitində (40-100⁰C temperaturda və 21MPa təzyiqdə) aparılır. Çıxım demək olar ki, nəzəri çıxımla eyni olur, lakin sinkin sərfi çox yüksək olur. Buna görə də son vaxtlar qazfazlı prosesdən istifadə olunur. Qaz fazlı prosesdə qızdırılmış FCl₂C-CClF₂ (freon-113) hidrogenləşdirici katalizator (Ni, Cu, Co, Fe) üzərindən buraxılır. Bu zaman mis divarlı reaktorda freon-113 və hidrogen qarışığı (5:1 mol nisbətində) 400-450⁰C temperaturda və 0,1 MPa təzyiqdə termiki parçalanmaya məruz qalır və nəticədə 77-96% çıxımla monoxlortriflüoretilen alınır:



Monoxlortriflüoretilenin fəallaşdırıcılar iştirakı ilə polimerləşməsindən polixlortriflüoretilen (flüoroplast-3) alınır. Flüoroplast-3 kimyəvi xassələrinə görə flüoroplast-4-ə oxşayır, yaxşı dielektrik xassələrinə malikdir və ondan adi üsullarla asanlıqla müxtəlif məmulatlar emal olunur. Monoxlortriflüoretilenin fəallaşdırıcılar iştirakı ilə halogenli törəmələri (xloroform, tetraxlorometan) telomerləşməsindən yağlayıcı xassəyə malik maye məhsul alınır.

Vinilflüorid (H₂C=CHF) mənfi 72,2⁰C temperaturda adi atmosfer təzyiqində mayeləşən qazdır. Sənaye miqyasında vinilflüorid aktivləşdirilmiş kömür üzərinə hopdurulmuş civə saxlayan katalizatorların iştirakı ilə asetilen və hidrogenflüorid əsasında alınır:



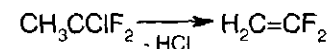
Burada əlavə məhsul kimi etilidenflüorid alınır. Ona

görə də ikinci mərhələdə bu məhsulun parçalanması tələb olunur.

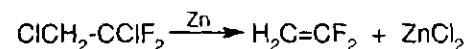
Vinilflüorid, həmçinin CH₃CHFCl-un mis katalizatoru üzərində 700⁰C temperaturda pirolizindən də alınır. İlk maddənin çevrilmə dərəcəsi 90% olur.

Vinilflüoridin polimerləşməsindən polivinilflüor alınır. Sonuncudan istiliyə və işığa davamlı örtüklərin alınmasında istifadə olunur.

Vinilidenflüorid - CH₃CClF₂-nin dehidroxlorlaşmasından alınır:



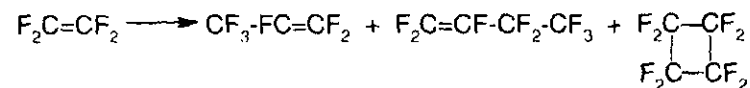
Bundan başqa, vinilidenflüorid 1,1-diflüor-1,2-dixloretanın dextrləşməsindən də alınır:



Vinilidenflüorid yüksək termiki və kimyəvi davamlığa malik flüorkauçukun alınmasında işlədilir.

Flüorkauçuklar vinilidenflüoridin etilentetraflüorid, perflüoretilen və ya monoxlortriflüoretilenlə birgə polimerləşməsindən alınır.

Propilenheksaflüorid etilentetraflüoridin 650-900⁰C temperaturda pirolizindən alınır. Bu zaman əlavə məhsullar kimi, yüksək molekulkütləli perflüorolefin və perflüortsiklobutan da alınır.



Propilenheksaflüorid flüor plastiklərinin və flüorkauçuklarının (F-26, F-100, CKF-26, SKF-246), efirlərin, oksidlərin və s. alınmasında işlədilir.

FƏSİL 12

SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏR

12.1. Səthi-aktiv maddələr haqqında ümumi məlumat

Hazırda səthi-aktiv maddələrdən (SAM-lar) xalq təsərrüfatının bir çox sahələrində müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur. SAM-lar yuyucu vasitələr, köpük və emulsiyaların stabilləşdiriciləri, flotoreagentlər, hidrofoblaşdırıcılar, antistatiklər, korroziya inhibitorları və s. kimi işlədilir.

SAM-ların müxtəlif təyinətli olması, onlardan geniş miqyasda istifadə etməyə imkan verir. Məsələn, istehsal olunan anion, qeyri-ionogen, kation və amfolit səthi-aktiv maddələrin miqdarı ildə milyon tonlardır. Neft sənayesində SAM-ların istehsalına təxminən 60-70 il bundan əvvəl başlanmışdır. 1939-cu ildə dünya miqyasında cəmi 14 min t, 1960-cı ildə 1386 min t, 1982-ci ildə isə 6500 min t SAM istehsal olunmuşdur. Sonrakı illərdə istehsal olunan SAM-ların miqdarı daha çox artmışdır.

SAM-ların bir hissəsi yuyucu xassəyə malikdir. Köməkçi komponentlər və doldurucularla (soda, fosfatlar, natrium-sulfat və s.) əsas aktiv maddələrin yuyuculuq təsiri gücləndirilir. Belə SAM-ların qarışığına sintetik yuyucu vasitələr (SYV-lər) deyilir.

1970-80-ci illərdə SAM-lar istehsalının inkişafı, SYV-ə olan tələbatla müəyyən olunurdu. Hazırda isə SAM-lar sənayenin müxtəlif sahələrində və kənd təsərrüfatında da az əhəmiyyət kəsb etmir.

Adi yağ sabunlarında aktiv yuyucu maddə yağ turşularının (stearin, polimitin) natrium və kalium duzları hesab olunur, sintetik yuyucu vasitələrdə isə sulfoturşu və ya sulfoefirlərin ($C_{12} - C_{18}$ üzvi radikallarla) natrium duzları, həmçinin də etilenoksidin müxtəlif üzvi maddələrlə kondensləşmə məhsulları və s. hesab olunur.

Artıq 1880-ci ildə toxuculuqda köməkçi maddə kimi gənəgərçək yağının sulfolaşma məhsulundan istifadə olunmuşdur. 1912-ci ildə Q.S.Petrov neft fraksiyalarının sul-

folaşmasından orta tərkibli $C_{20}H_{27}SO_3H$ alkilaromatik sulfoturşular ayırmışdır. Bu məhsul «Petrov kontaktı» adı ilə texniki tətbiqini tapmış və səthi-aktiv və katalitik təsirə malik maddə kimi işlədilmişdir.

Sintetik karbon turşuları əsasında yuyucu vasitələr ilk dəfə olaraq 1916-cı ildə Almaniyada alınmışdır. 1930-cu ildən Almaniyada və 1982-ci ildən ABŞ-da $C_{10}-C_{15}$ alkil radikallı alkilbenzolsulfonatlar $RC_6H_4SO_3Na$ əsasında yuyucu vasitələr istehsalına başlanmışdır. Bunlar, benzolun xlorlaşdırılmış kerosin fraksiyası (keril-xlorid) ilə alkiləşdirilməsi, sonra reaksiya məhsulunun sulfolaşdırılması və nəhayət alınan alkilsulfoturşunun neytrallaşdırılması ilə alınır. İkinci dünya müharibəsində Almaniyada parafin karbohidrogenlərinin sulfolaşdırılmasından alkilsulfonatlar RSO_2ONa alınmışdır. İkinci dünya müharibəsindən sonra sintetik yuyucu vasitələrin dünyada istehsalı intensiv artmağa başlamışdır.

İnkişaf etmiş ölkələrdə yağ sabunları sintetik yuyucu vasitələrlə sıxışdırılıb aradan çıxarılmışdır.

MDB ölkələrində də çox miqdarda yuyucu vasitələr istehsal olunur. Keçmiş SSRİ-də sintetik yuyucu vasitələr istehsalına 1953-cü ildən başlanılmış və ona olan tələbat demək olar ki ödənilirdi. MDB ölkələrində hər adam başına düşən sintetik yuyucu vasitə 4,1 kq-dan bir qədər artıq olduğu halda, qabaqcıl ölkələrdə bu rəqəm 30 kq-a çatır.

Hazırda 300 səthi-aktiv maddə növü və onların əsasında 6000-ə yaxın adda müxtəlif kompozisiyalar məlumdur. Bunlardan yalnız 30-40 maddə geniş miqyasda istehsal olunur, qalanı isə müxtəlif məqsədlər üçün işlənib hazırlanmışdır və istehsalı az miqdardadır.

Sintetik yuyucu vasitələrin sürətlə artması və yağ sabunlarını sıxışdırıb aradan çıxarması onların aşağıda göstərilən üstünlükləri ilə əlaqədardır:

- effektivliyinə görə onlar 2-4 dəfə yağ sabunlarından üstündür;
- sintetik yuyucu vasitələrdən istifadə etdikdə onların suda həll olmayan kalsium və maqnezium duzları əmələ gəlmir, onlardan bəziləri isə dəniz cod sularında olan kalsium və maqnezium duzları ilə reaksiyaya girmir. Bununla yanaşı, yağ sabunlarından istifadə edə-

kən onun 30-35%-i suyun yumşaldılmasına sərf olunur, suyun codluğu 20⁰ və daha yüksək olduqda isə sabunun üzərində yağ turşularının həll olmayan kalsium və maqnezium duzları əmələ gəlir, bu səbəbdən də yağ sabunu yuyuculuq qabiliyyətini tamamilə itirir;

- sintetik yuyucu vasitələr yağ sabunlarından fərqli olaraq aşağı temperaturda maksimum yuma qabiliyyətinə malik olur, bu isə ipək, yun və sintetik parçaların 40⁰C-dən yuxarı olmayan temperaturda yuyulmasına imkan verir;
- sintetik yuyucu vasitələr hidroliz etmədiyinə görə qələvi mühit yaranmır, buna görə də sintetik liflərdən toxunan parçaların ömrü çoxalır;
- sintetik yuyucu vasitələr neft və qaz emalı məhsullarından alınır, buna görə də yeyinti məhsullarının texniki məqsədlər üçün sərfi azalır;
- sintetik vasitələrin 1 t istehsalına əmək sərfi (avtomatlaşdırılmış müasir müəssisələrdə 22,7 adam) 1 t yağ sabununun istehsalından 14-15 dəfə aşağı olur (yağ bitkilərinin əkininə sərf olunan əmək nəzərə alınsa, 330 nəfər), bu da sintetik vasitələrin maya dəyərinin xeyli aşağı olmasına səbəb olur.

Lakin sintetik yuyucu vasitələrin yüksək yağsızlaşdırıcı qabiliyyətinə malik olması, onlar əsasında əl-üz sabunu alınmasını məhdudlaşdırır.

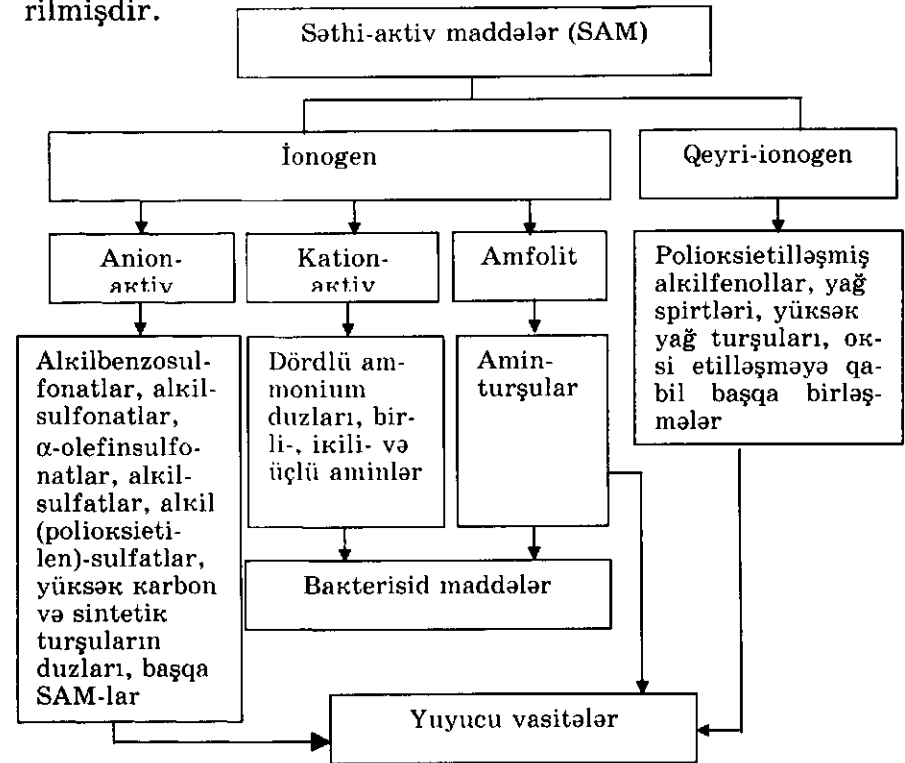
12.2. Səthi-aktiv maddələrin təsnifatı

Bütün səthi-aktiv birləşmələri iki böyük qrupa bölmək olar: suda həll olarkən ionlara dissosiasiya olunan ionogen birləşmələr, ionlara dissosiasiya olunmayan qeyri-ionogen maddələr.

Hansı ionun - anionun və ya kationun səthi-aktivliyə malik olmasından asılı olaraq ionogen maddələr anion, kation və amfolit ionogen maddələrə bölünür. Amfolit səthi-aktiv maddələr bir və ya bir neçə funksional qrup saxlayır. Sulu məhlulda onlar mühitin şəraitindən asılı olaraq anion və ya kation səthi-aktiv maddə xassəsi kəsb edir. Turşu məhlulunda amfolit birləşmələr kation-aktiv, qələvi mühitdə isə anion aktiv xassəyə malik olur.

Hər iki qrup maddələr üçün ümumi xarakterik cəhət

ondan ibarətdir ki, onlar fazaların sərhəd səthi üzrə paylanaraq, bütövlükdə sistemin səthinin xassəsinin dəyişməsinə səbəb olur. Hazırda səthi-aktiv maddələrin təsnifatını əks etdirən ümumi qəbul edilmiş sxem şəkil 12.1-də verilmişdir.

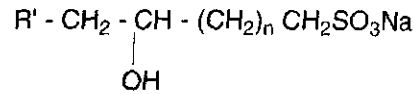


Şəkil 12.1.

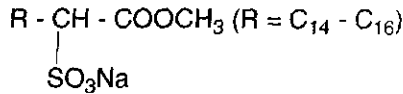
Bütün səthi-aktiv maddələri dissosiasiya etmə xarakterinə görə aşağıdakı qruplara bölmək olar:

	Anion SAM
Alkilbenzosulfonatlar	$RC_6H_4SO_3Na$ (R = C ₁₀ - C ₁₄)
Alkilsulfonatlar	$R \begin{cases} \\ \\ R' \end{cases} CH SO_3Na$ (R + R' = C ₁₁ - C ₁₇)
α-Olefinsulfonatlar	$R - CH_2 - CH = CH - CH_2 SO_3Na$ (R = C ₁₀ - C ₁₄)

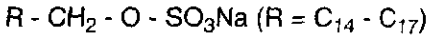
Hidroksialkilsulfonatlar



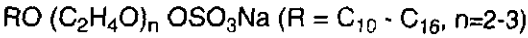
Yağ turşuları efirlərinin α-sulfonatları



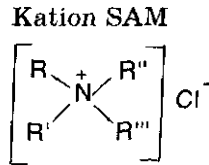
Yağ spirtlərinin sulfatları



Yağ spirtlərinin sulfotoksilatları

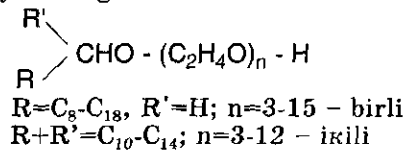


Dördlüammonium birləşmələri

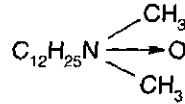
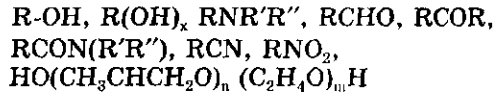


Oksietilləşmiş spirtlər

Qeyri-ionogen SAM

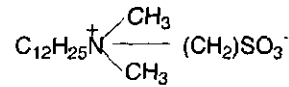


Bir və çoxatomlu spirtlər, aminlər, aldehidlər və ketonlar, turşu amidləri, nitrillər, nitrobirləşmələr, etilen oksidin və propilen oksidin sopolimerləri
Aminlərin oksidləri

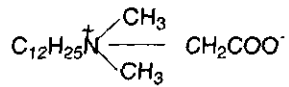


Sulfobetainlər

Amfolit SAM



Karboxibetainlər



Ümumiyyətlə, yüksək molekullu SAM-lar təsir mexanizminə və adsorbsiya olunma qabiliyyətlərinə görə klassik difil SAM-lardan fərqlənir. Bütün yüksəkmolekullu

SAM-lar üçün zəncirin xətti quruluşda olması xarakterikdir. Tikili polimerlər SAM-lar kimi «pis keyfiyyətə» malikdir.

Yüksək molekullu SAM-ların polyar qruplarının disosiasiyası kiçik molekullarda olduğu kimidir. Onları da qeyri-ionogen və amfolit qruplara bölmək olar.

Hazırda sənayedə istehsal olunan və sintetik yuyucu vasitələr kimi istifadə olunan SAM-lar içərisində ən geniş yayılanı anion-aktiv maddələrdir. 1980-cı ildə onların istehsalı bütün sintetik yuyucu vasitələrin ümumi miqdarının 52,8%-ni təşkil etmişdir. Qeyri-ionogen yuyucu vasitələrin istehsalı xeyli aşağıdır (ümumi miqdarın 35%-i). Lakin hazırda bunların da miqdarı (xüsusilə polioksietilləşmiş spirtlər) nəzərə çarpacaq qədər artmaqdadır. Kation-aktiv maddələr praktiki olaraq yuyuculuq qabiliyyətinə malik olmur. Onlardan əsasən çox güclü bakterisid əlavə və ya anion kimi, qeyri-ionogen SAM-larla kompozisiyaların hazırlanmasında istifadə olunur.

Tetrapropilsulfonat əsasında alınan SYV-nin su hovuzlarında biokimyəvi oksidləşməyə çətin məruz qalmaları müəyyən edilmişdir. Lakin molekulunun hidrofob hissəsi normal quruluşda olan SAM-lar asanlıqla bioloji oksidləşməyə uğrayırlar. Ümumiyyətlə müxtəlif növ SAM-ların bioloji oksidləşməsi müxtəlif sürətlə, müxtəlif dərəcədə gedir.

SAM-ları bioloji oksidləşmə nöqtəyi-nəzərdən üç nəslə bölmək olar:

- bioparçalanmayan və ya 80%-dən az bioparçalanan - birinci nəsil SAM-lar. Bunlara tetrapropilbenzolsulfonatlar, qeyri-ionogenlərdən isə bütün oksietilləşmiş alkilfenollar aiddir;
- 80%-dən çox bioparçalanan (yalnız üzvi maddələrə qədər) - ikinci nəsil SAM-lar. Bunlara xətti alkilbenzolsulfonatlar aiddir;
- qeyri-üzvi fraqmentlərə (su, karbon-4-oksit, kalium-sulfat) qədər tam biokimyəvi parçalanan birləşmələr - üçüncü nəsil SAM. Bunlara yağ spirtlərinin sulfatları, alkilsulfonatlar, α-olefinsulfonatlar, oksietilləşmiş spirtlərin sulfatları aiddir.

SAM-ların quruluşunun bioparçalanmaya təsiri aşağıdakı rəqəmlərlə əks etdirilir:

SAM	Bioparçalanma, %
Oksietilləşmiş alkilfenollar: şaxəli alkilradikalı	9
Normal quruluşlu alkil radikalı	63
Oksietilləşmiş spirtlər: normal quruluşlu	
$C_{10}H_{21}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_n$	100
şaxəli quruluşlu	
$C_8H_{17}CHCH_2O(CH_2CH_2O)_n$	76
 C_2H_5	
$C_6H_{13}CHCH_2O(CH_2CH_2O)_n$	44
 C_4H_9	
$C_5H_{11}CH-CH_2O(CH_2CH_2O)_n$	35
 C_6H_{11}	

Sintetik yuyucu maddələr istifadə olunduqdan sonra su tutumlarına daxil olur. Buna görə də işlədilan SAM-ların bioloji parçalanması onlara qarşı qoyulan ən vacib tələblərdən biri hesab olunur. Hazırda istənilən növ SAM istehsalının artması yalnız onun xüsusi xassələri ilə deyil, eyni zamanda ekoloji cəhətdən əlverişli olması ilə də müəyyən olunur. Əvvəllər sintetik yuyucu vasitələrin istehsalı benzol və propilənə əsaslanırdı, hazırda isə onun istehsalının əsasını neft-kimyə məhsulları - etilen, yüksək α -olefinlər, n-parafinlər təşkil edir. Göstərilən maddələr əsasında yüksək bioparçalanma tələblərini ödəyən, yuyucu vasitələr üçün yüksək keyfiyyətli müasir SAM-ların praktiki olaraq bütün növləri alınır (şəkil 12.1).

Dünyada sənaye miqyasında anion SAM-ların istehsalının miqdarı daha çoxdur. SYV-lərin aktiv komponenti olan spirtlərin (anion və eləcə də qeyri-ionogen SAM-lar) istehsalı SAM-ların əsas növü olacaqdır. Bu qrupda spirtlərin sulfatları və oksietilləşmiş spirtlərin sulfatları SYV üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu birləşmələrin istehsalı ildən-ilə artmaqdadır.

Tam bioparçalanan SAM-lara keçidlə əlaqədar, alkilfenollar əsasında SYV-lərin istehsal həcmi azalmaqdadır.

Bütün anion SAM-lar sulu məhlulda qələvi metal kationuna və molekulun bütün qalan hissəsi - aniona dis-

sosiasiya edir. Səthi aktivliyə anion malikdir.

Kation SAM-lar sulu məhlulda dördlü ammonium kationuna və hallogen anionuna dissosiasiya edir. Səthi aktivlik xassəsinə kation malikdir.

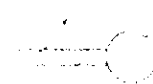
Amfolit SAM-lar, sulu mühitin xarakterindən (turşu və ya əsas) asılı olaraq uyğun ionlara dissosiasiya edir: mühit turş olduqda səthi aktiv xassəyə - kation, əsası mühitdə isə - anion səthi aktiv xassəyə malik olur.

Qeyri-ionogen maddələrin suda həll olması dissosiasiya nəticəsində deyil, qeyri-ionogen SAM-ların oksietilləşmiş qrupunun oksigeni ilə su molekulunun hidrogeni arasında əmələ gələn hidrogen əlaqəsinin hesabına gedir.

12.3. Yuyucu maddələrin təsirinin fiziki-kimyəvi əsasları

Sintetik yuyucu maddələrin təsiri mürəkkəb fiziki-kimyəvi proseslərin nəticəsidir. Sintetik yuyucu maddələrin suda məhlulunda fazalar arası sərhəddə baş verən mürəkkəb kompleks hadisələrin olması, bu proseslərin fiziki-kimyəvi mahiyyətini aydınlaşdırmağı çətinləşdirir. Bu hadisələr ilk növbədə səthi-aktiv maddə molekulalarının quruluşu ilə müəyyən olunur.

Səthi-aktiv maddələrin ionogen və ya qeyri-ionogen sinfə aid olmasından asılı olmayaraq, onlar üçün bir-birindən kəskin fərqlənən iki hissədən (polyar-hidrofil, suya çox yaxın, onda həll olan və qeyri-polyar-hidrofob) ibarət molekulun difil asimmetrik olması xarakterikdir (şəkil 12.2):



Şəkil 12.2. Səthi-aktiv maddə molekulunun sxematik təsviri: 1 - hidrofob hissə, 2 - hidrofil hissə.

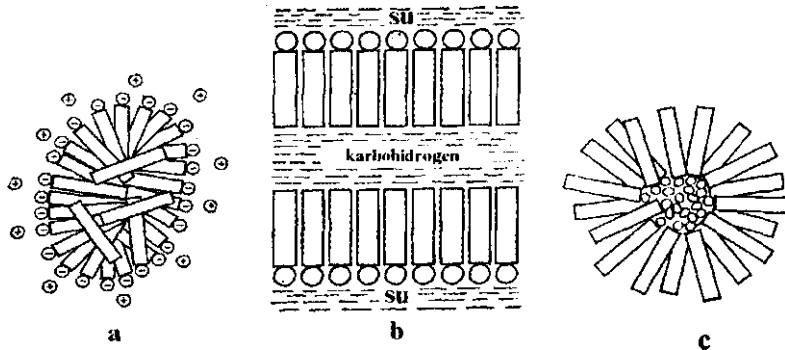
Səthi-aktiv maddə molekuları məhlulun səthində elə yerləşirlər ki, onların hidrofil hissəsi suya, hidrofob hissəsi isə az polyar fazaya tərəf yönəlir. Molekulun hidrofil hissəsi əsasən aniondan [məsələn, turşu qalıqları $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$ və daha çox sayda təkrar olunan polioksietilen $(CH_2-CH_2O)_n$ manqaları və s.], molekulun hidrofob hissəsi isə çox halda zəncirin uzunluğu $(15-23) \cdot 10^{-8}$ sm olan 10-18 karbon atomlu yağ və ya yağ aromatik - uzun kar-

bohidrogen radikalından ibarətdir.

Səthi-aktiv maddələrin əsas xassələri molekulun quruluşu ilə müəyyən olunur. Belə tərkibli molekullar müxtəlif fazaların sərhədində adsorbsiya olunaraq orientasiya olunmuş təbəqə əmələ gətirmə qabiliyyətinə malik olur. Bu cür adsorbsiya səthi gərilməni azaldır. Əgər hidrofilye hissə ilə əlaqəli radikal (hidrofob hissə) kiçik (metil, etil və ya propil) olarsa, belə birləşmələr suda həll olur və səthi aktivliyə malik olmur. Əgər radikal lazımı qədər böyük ($C_{10}-C_{18}$) olarsa, onda tam həllolma getmir və nəticədə həqiqi məhlul ilə kolloid məhlul arasında yarımkolloid təbiətli sistem əmələ gəlir.

Belə sistemlərdə hissəciklər üç növdə olur: qeyri-üzvi ionlar, uzun zəncirli səthi-aktiv üzvi ionlar və misellalar (səthi-aktiv maddə molekullarının ionlaşmış və ionlaşmamış aqreqatları). Bütün bu hissəciklər hidrofilye qrupların təbiəti, hidrofob zəncirin uzunluğu, həll olan səthi-aktiv maddənin qatılığı, temperatur və s. ilə müəyyən olunan tarazlıq vəziyyətində olur.

Ayrı-ayrı molekulların misellalarının əmələ gəlməsi, misella əmələgətiricinin böhran qatılığında baş verir. Adətən təcrübədə istifadə olunan duru məhlullarda sıx qablaşmış 50-100 molekuldan (iondan) ibarət misellaların sferik aqreqatlarının diametrləri, molekulun hidrofob hissəsinin uzunluğundan iki dəfə artıq olur, yəni $(30-50) \cdot 10^{-8}$ sm. Misellaların sxematik quruluşu şəkil 12.3-də verilmişdir.



Şəkil 12.3. Misellanın quruluş sxemi:

a - sulu məhlulda sferoidal; b - təbəqəli; c - karbohidrogen mühitində sferoidal. Dairəcik - polyar qruplar; yumruşəkilli çevrəcik - su molekulları; çubuq - karbohidrogen zənciri.

Misella əmələgəlmə duru məhlullarda çox kiçik qatılıq intervalında artır. Bu halda məhlulların nəinki həcmi xassələri (elektrik keçiriciliyi, sıxlığı), eyni zamanda səthi xassələri (yuyuculuq təsiri, səthi gərilmə) də kəskin dəyişir.

12.4. Sintetik yuyucu maddələrin təsir mexanizmi

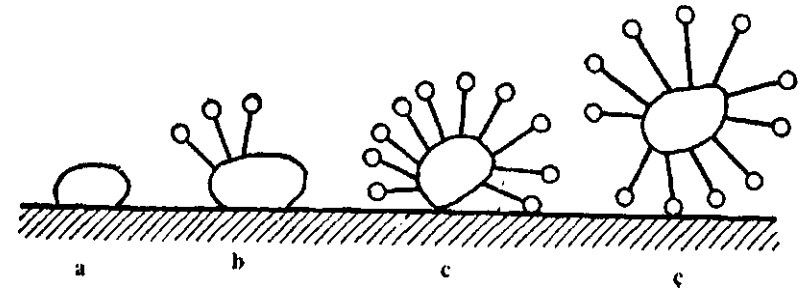
Sintetik yuyucu maddələrin təsir mexanizmi akademik P.A.Rebinder tərəfindən işlənib hazırlanmışdır. Müasir təsəvvürlərə görə səthi-aktiv maddələrin (SAM-ların) yuyuculuq təsirinin aşağıdakı üç mərhələdə gətməsi qəbul olunur:

a) çirklənmiş materialın səthinin SAM-ların sulu məhlulu ilə islanması;

b) səth-çirək-SAM-ın sulu məhlulu sərhədlərində emulsiyalaşma, dispersləşmə, suspenziyalaşma, solyubilizasiya və SAM-ların pərçimlənmə təsiri ilə səthdən çirkin götürülməsi;

c) yuyucu məhlulda çirkin saxlanması və onun suspenziyalaşmış, emulsiyalaşmış, yaxud solyubilizasiya vəziyyətlərində yuyucu vannadan xaric olunması.

Yuyucu maddələrin təsir mexanizmi qısa formada şəkil 12.4-də göstərilmişdir.



Şəkil 12.4. a-parça üzərində olan çirkin hissəciyi; b,c - çirkin hissəciyə yuyucu maddə molekulunun adsorbsiyası; ç - yuyucu məhlula keçən çirkin hissəciyi.

Yuyucu maddə molekulları difil xassəyə malik olduğundan çirkin hissəcikləri üzərində adsorbsiya olunur. Çirkin qeyri-polyar (piy) xarakterli olduğundan SAM molekulunun hidrofob hissələri çirkin istiqamətində yönəlir.

Çirk-məhlul fazaları sərhədində adsorbsiya hesabına yuyucu maddə molekulları səthi gərilməni kəskin aşağı salaraq, islanmanı sürətləndirir və təmizlənən səth ilə çirk arasında olan boşluğa daxil olur. Yaxşı hidratlaşmış adsorbsiya təbəqəsinin yaranması pərçimlənmə təzyiqini əmələ gətirərək, çirki qoparıb yuyucu məhlula keçirir.

Molekulda karbon atomlarının sayı çox olduqda SAM-ın yuyuculuq qabiliyyəti artır; alkilaril törəmələri üçün benzol həlqəsi düz zəncirdə olan 4 karbon atomu ilə ekvivalentdir. Ancaq karbon atomlarının sayı 18-dən artıq olduqda yuyuculuq qabiliyyətinə az, 22 olduqda isə xeyli mənfi təsir göstərir.

Çirkənmə piy xarakterli olur, daha doğrusu üzvi xarakter daşıyır. Ona görə də yuyuculuq qabiliyyəti yuyucu maddə məhlulunda çirkin solyubilizasiya oluna bilməsi ilə əlaqədardır. Üzvi maddə solyubilizasiya zamanı yuyucu maddə molekulunun karbohidrogen sonluqları arasında paylanaraq misellanın içərisinə daxil olur. Bu zaman misellanın ölçüsü iki və daha çox dəfə böyüyür. Solyubilizasiya adi həllolmadan fərqlənir. Belə ki, bu zaman molekul-yar deyil, kolloid məhlul əmələ gəlir.

Qeyd olunduğu kimi, yuyucu maddələrin təsir mexanizmi bir sıra proseslərlə əlaqədardır ki, bunlara islatma, emulsiyaəmələgəlmə, dispersləşmə, köpükəmələgəlmə və s. aiddir. Bütün bunlar bu və ya digər dərəcədə yuyucu maddə molekulunun quruluşundan asılıdır.

İslatma dedikdə, bərk və ya mayedən hər hansı bir fazanın maye faza vasitəsilə çıxarılması başa düşülür. Parçadan havanın yuyucu maddə məhlulu və ya su vasitəsilə qovulub çıxarılması prosesi islatmaya sadə misal ola bilər. İslanma səthi gərilmədən asılıdır: səthi gərilmə nə qədər kiçik olarsa, islanma bir o qədər asan baş verir. Ona görə də yüksək islatma qabiliyyətinə malik olan SAM şaxəli quruluşlu olmalıdır. Bu zaman səthi gərilmə effektiv dərəcədə aşağı düşür.

Səthi-aktiv maddənin islatma qabiliyyəti məhlul üzərində yerləşdirilmiş parçanın məhlula batma vaxtı (τ , san) ilə müəyyən olunur. Bu isə öz növbəsində karbon atomlarının sayından asılıdır. Yuyucu maddə molekulundakı karbon atomlarının sayının (n_c) vaxtdan (τ) asılılığı aşağı-

da verilmişdir.

n_c	11	12	13	14
τ , san.....	300	100	22	60

Emulsiyaəmələgətirmə qabiliyyəti səthi-aktiv maddələrin çirkli materialın səthindən çirk hissəciklərini su emulsiyası vəziyyətinə keçirməsi ilə xarakterizə olunur.

SAM-ın emulsiyaəmələgətirmə qabiliyyəti molekulun quruluşundan daha çox asılıdır. Molekulun hidrofil hissəsinin emulsiyaəmələgətirmə qabiliyyəti aşağıdakı sıra üzrə artır:



Hidrofob hissənin uzunluğu böyük olduqca (12-13 karbon atomu) emulsiyaəmələgətirmə qabiliyyəti maksimuma çatır, sonra isə azalır. Şaxələnmə emulsiyaəmələgətirmə qabiliyyətini artırır. Emulsiyanın əmələ gəlməsi və davamlılığı müxtəlif faktorlardan (faza sıxlıqları fərqi, elektrolitlərin əlavə olunmasından və s.) asılıdır. Ona görə də emulsiyanın əmələ gəlməsini və stabilliyini artırmaq üçün istifadə olunan səthi-aktiv maddələrə emulqator kimi müxtəlif maddələr əlavə edilir.

SAM-ın dispersləşdirmə qabiliyyəti bərk çirk hissəciklərinin xırdalanması və onların suspenziya şəklində sulu məhlula keçməsi ilə xarakterizə olunur. Molekulun hidrofob hissəsinin uzunluğunun artması ilə onun suspenziyaəmələgətirmə qabiliyyəti də artır. Beləliklə, SAM-ın dispersləşdirmə qabiliyyəti onların yuyuculuq qabiliyyəti ilə üst-üstə düşür.

Çirki saxlama qabiliyyəti - SAM-ın çox mühüm xassələrindən biri hesab olunur. Belə ki, bu xassə götürülmüş çirkin təmizlənən səthə çökməsinin qarşısını alır. Bütün sintetik yuyucu maddələr piy sabunlarına nisbətən çirki məhlulda pis saxlayırlar. Molekulun hidrofob hissəsinin uzunluğunun artması çirkin saxlanma qabiliyyətini artırır. Ancaq sulfatdan sulfonata keçdikdə bu xassə aşağı düşür; hidrofob hissənin şaxələnməsi də bu xassəni aşağı salır. Qeyri-ionogen yuyucu maddələr daha çox çirki saxlama qabiliyyətinə malikdirlər, piy sabunlarından heç də geri qalmırlar və hətta bəzən onları üstləyirlər. Məhlulun

temperaturu artdıqca bu qabiliyyət aşağı düşür.

Çirki saxlama qabiliyyətini yaxşılaşdırmaq üçün sintetik yuyucu maddələrə müxtəlif komponentlər (məs. karboksimetilsellüloza) əlavə edilir.

Köpükəmələgətirmə qabiliyyəti - səthi-aktiv maddə molekulunun sulu məhlul və hava sərhədində istiqamətlənmiş adsorbsiyası ilə təmin olunur. Bunun hesabına molekulun hidrofob hissəsi havaya (hava qeyri-polyar mühit hesab olunur), hidrofil hissəsi isə məhlulə yönəlir. Belə istiqamətlənmiş adsorbsiya səthi gərilməni aşağı salır və yuyucu maddənin sulu məhlulunda havanın dispersləşməsi zamanı köpük əmələ gətirir.

Yuyucu maddə molekulunun şaxələnmiş hidrofob hissəsi köpükəmələgətirmə qabiliyyətini aşağı salır.

Köpük dispersləşdirilmiş çirki yaxşı saxlasa da, köpükəmələgətirmə yuyuculuq qabiliyyətinin spesifik xarakteristikası hesab olunmur. Belə ki, qeyri-ionogen maddələr əhəmiyyətli köpükəmələgətirmə xassəsinə malik olmasalar da, yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malikdirlər.

12.5. Anion yuyucu maddələrin istehsalı

12.5.1. Alkilbenzolsulfonatlar. Anion yuyucu maddələr içərisində ən çox istifadə olunanlar natriumalkilarsulfonatlar $RnSO_2ONa$, xüsusən də natriumalkilbenzolsulfonatlardır $RC_6H_4SO_2ONa$. Bu maddələr bir neçə əlavələrlə birlikdə sulfonollar adını almışdır.

Alkilbenzolların alınması. Alkiləşdirici agentdən asılı olaraq hazırda alkilbenzollar aşağıdakı üsullarla alınır:

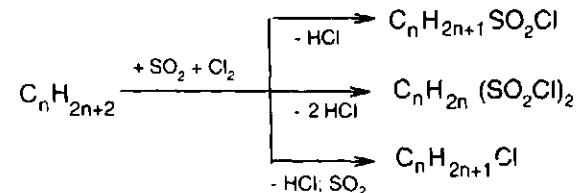
1. n-parafinlərin termiki, yaxud katalitik dehidrogenləşməsindən alınan α -olefinlərlə benzolun alkiləşdirilməsi;
2. benzolun siqler katalizatoru üzərində etilenin oliqomerləşdirilməsindən alınan α -olefinlərlə alkiləşdirilməsi;
3. benzolun xlorparafinlərin dehidroxloraşdırılmasından alınan monoolefinlərlə alkiləşdirilməsi;
4. n-parafinlərin xlorlaşdırılmasından alınan xlorparafinlərlə benzolun alkiləşdirilməsi.

Alkilbenzolsulfonatlar haqqında daha ətraflı məlumat əvvəllərdə verilmişdir.

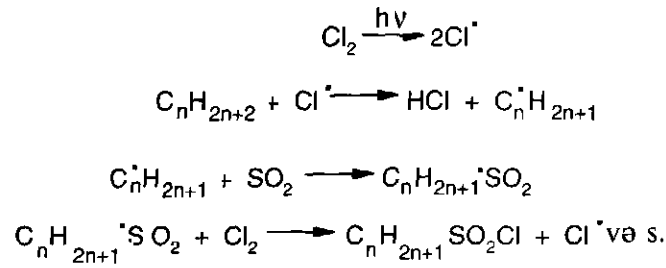
12.5.2. Alkilsulfonatlar. Karbon atomlarının sayı 14-dən 18-ədək olan alkilsulfonatlar yuyucu və səthi-aktiv xassə daşıyırlar. Onlar birli və ikili ola bilərlər: RCH_2SO_2ONa və $RR'CHSO_2ONa$. Parafin karbohidrogenlərindən alkilsulfonatlar aldıqda sulfoqrup zəncirin istənilən vəziyyətində ola bilər. İkili alkilsulfonatlar daha üstünlük təşkil edir. Birli, ikili alkilsulfonatlarda sulfoqrup zəncirin sonuna yaxın yerləşdikdə onlar daha yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə, sulfoqrup zəncirin ortasında yerləşdikdə isə yaxşı islatma və suda həll olma qabiliyyətinə malik olurlar.

Son zamanlar bioparçalanmaya məruz qalan alkilsulfonatlara maraq daha da artmışdır. Bioloji parçalanmaya məruz qalan alkilsulfonatlar ən ucuz məhsullar hesab olunur. Alkilsulfonatlar ekoloji, dermatoloji, toksikoloji nöqtəyi-nəzərdən də xüsusi maraq kəsb edir və sintetik yuyucu maddə kimi, alkilbenzolsulfonatlardan bir az geri qalır.

Alkilsulfonatların n-parafinlərin sulfoxlorlaşdırılması ilə alınması. n-Parafinlərin adi sulfolaşdırıcı reagentlərlə (H_2SO_4 , SO_3 , HSO_3Cl) sulfolaşdırılması çox sərt şəraitdə gedir və sulfoturşular az çıxımla alınır. Ona görə də alkilsulfoturşuların sənayedə alınması 1933-cü ildə Rid və Xorn tərəfindən parafinlərin sulfoxlorlaşdırılması üsulu işlənilib hazırlandıqdan sonra mümkün oldu. Sulfoxlorlaşma UB şüaların köməyi ilə parafinlərə eyni vaxtda SO_2 və Cl_2 ilə təsir etməklə aparılır. Bu zaman monosulfoxloridlərlə yanaşı, adətən disulfoxloridlər və xlorəvəzli karbohidrogenlər də alınır:



Parafinlərin xlorlaşma reaksiyasının qarşısını almaq üçün proses SO_2 -nin artıqlığı ilə (10%-ə qədər), 20-30°C temperatur intervalında aparılır. Temperaturun artması ilə xlorparafinlərin çıxımı da kəskin artır. Sulfoxlorlaşma güclü ekzotermik, dönməyən reaksiya olub, radikal mexanizmi üzrə gedir:



Reaksiya zamanı oksigen inhibitor rolunu oynadığına görə maye xlorun buxarlandırılması zamanı alınan qazdan istifadə olunur. Kükürlü birləşmələr və ilkin xammalda olan müxtəlif qarışıqlar da inhibitor rolunu oynayır.

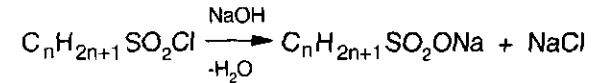
Reaksiyanın son məhsulunun tərkibi ilkin reagentlərin nisbətindən, temperaturdan və kontakt müddətindən asılıdır.

Sulfoxlorlaşdırma üçün xammal kimi, neft distillatlarından karbamidlə deparafinləşdirilmiş, yaxud molekulyar ələklərin köməyi ilə ayrılmış 230-320°C, 250-300°C və 250-350°C temperaturda qaynayan parafin karbohidrogenləri fraksiyalarından istifadə olunur. Bu fraksiyalarda əsasən C₁₅ parafinləri iştirak edir. Bundan başqa xammal kimi, Fişer-Tropsş üsulu ilə alınmış (mepazin) 220-320°C-də qaynayan parafin fraksiyasından da istifadə edilir. Xammalda olefin və aromatik karbohidrogenlərin olması arzu edilməzdir. Belə ki, onlar zəncirvari reaksiya zamanı inhibitor rolunu oynayır. Ona görə də parafinlər qabaqcadan 300-320°C temperaturda, ~20MPa təzyiqdə, sulfid katalizatoru üzərində hidrotəmizləməyə uğradılır. Sulfoxlorlaşdırıcı agent kimi, SO₂ və Cl₂-dən istifadə olunur, oksigenin miqdarı 0,1-0,2%-dən çox olmamalıdır.

Keçmiş SSRİ-də alkilsulfonatların alınması üçün dearomatikləşdirilmiş kerosin fraksiyasından istifadə olunurdu. Polad kalona (içərisi vinilplastla örtülmüş) yuxarıdan kerosin, aşağıdan isə SO₂ və Cl₂ qarışığı verilir. Reaksiya çivə lampaları ilə şüalandırma hesabına aparılır. Reaksiyadan ayrılan istiliyi kənar etmək üçün soyuducudan istifadə olunur.

Reaksiyanın sonunda alınmış kütlə 10%-li NaOH

məhlulu ilə yuyulur. Yuyulma 95-97°C temperaturda fasiləsiz olaraq aparılır.

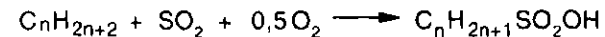


Yuyulmaya məruz qalmayan, yəni reaksiyaya girməyən karbohidrogenlər qarışıqdan 95°C temperaturadək qızdırılmaqla ayrılır. Ayrılmadan sonra yuyulmayan məhlul 5°C-yə qədər soyudulur; bu zaman ~10% alkilsulfonat və NaCl saxlayan məhlul ayrılır. NaCl ayrıldıqdan sonra qalan məhlul 160-170°C temperaturda təzyiqlik altında buxarlandırılır. Bu zaman yuyulmayan qalıq hissə buxarlandırılır, ~92% aktiv maddə və ~5% NaCl olan ərimiş sulfonat alınır.

Sulfoxlorlaşma zamanı əlavə məhsul kimi alınan alkilxloridlər katalizator iştirakı ilə dehidroxlorlaşdırma prosesinə uğradılır. Bu zaman alınan olefinlər əvvəllər katalitik hidrogenləşdirilirdi, son zamanlar isə onlardan alfaolefinsulfonatların və ya ikili alkilsulfonatların alınmasında istifadə olunur.

Alkilsulfonatların n-parafinlərin sulfooksidləşməsi ilə alınması. Sulfoxlorlaşma üsulünün çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, prosesdə çox bahalı xlordan istifadə olunur, sərf olunmayan xlorun geri qaytarılması mümkün olmur və onun zərərsizləşdirilməsi çətin olur. Bu çatışmazlıq 1940-cı ildə Plate və Şimmel-Şmidt tərəfindən parafinlərin sulfooksidləşməsi reaksiyası kəşf edildikdən sonra aradan qaldırıldı.

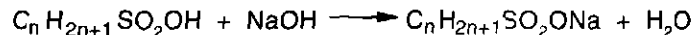
Sulfooksidləşmə üçün xammal kimi sulfoxlorlaşmada istifadə olunan C₁₄-C₁₈ n-parafin fraksiyası götürülür. Sulfooksidləşmə üçün işlədilən xammala qoyulan tələb, sulfoxlorlaşmada olduğu kimidir. Sulfooksidləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



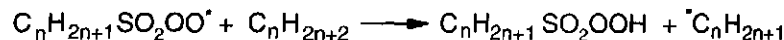
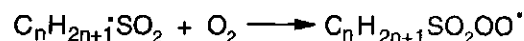
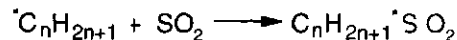
Reaksiya 20-30°C-də, inisiator iştirakı ilə (sirkə anhidridi, ozon, peroksidlər, 3660 Å dalğa uzunluqlu UB şüalar və s.) aparılır.

Reaksiya nəticəsində sulfoqrupun karbohidrogen zəncirində statistik paylanan ikili alkansulfoturşuları alınır.

Sonra onları neytrallaşdıraraq natriumalkilsulfonatlar alırlar.

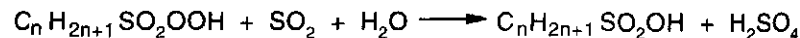


Bu proses çoxdan məlum olsa da, geniş tətbiq tapmamışdır. Ancaq son zamanlar və tam bioloji parçalanmaya məruz qalan sintetik maye yuyucu maddələrə artan tələbatla əlaqədar n-parafinlərin (C_{11} - C_{18}) sulfooksidləşdirilməsi prosesinə maraq artmışdır. Sulfooksidləşmə reaksiyası dönməyən ekzotermik prosesdir, inisiator və şüaların təsiri ilə sürətlənir:

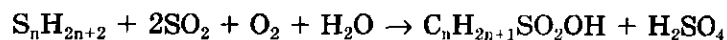


Sonda əmələ gələn sulfohidroperoksid reaksiya temperaturunda kifayət qədər stabildir və yekun reaksiya məhsuludur.

Reaksiya qarışığına su əlavə olunduqda (su-ışığı üsulu) sulfohidroperoksid SO_2 -ni sulfat turşusuna qədər oksidləşdirir, özü isə sulfoturşuya çevrilir:



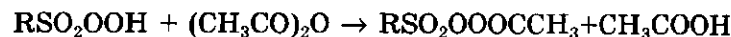
Reaksiyanın ümumi tənliyi aşağıdakı kimidir:



Su-ışığı üsulu 25-30°C temperaturda, bir mərhələdə, fasiləsiz UB şüalarının təsiri altında, sulfat və sulfoturşunun su ilə ekstraksiyası ilə aparılır.

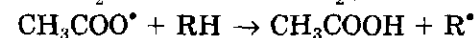
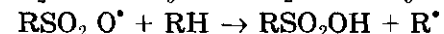
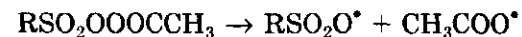
Su-ışığı üsulunun çatışmayan cəhəti sulfooksidləşməyə çox işıq enerjisinin sərf olunmasıdır.

Başqa bir üsul – sirkə anhidridi iştirakı ilə sulfooksidləşmədir. Proses iki mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə sulfooksidləşmə susuz mühitdə, sirkə anhidridi iştirakı ilə şüaların təsiri ilə gedir:



İkinci mərhələ şüalardan istifadə etmədən, nisbətən

yüksək temperaturda aparılır:



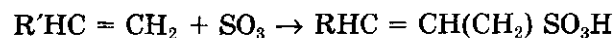
12.5.3. α -Olefin sulfonatlar. Son illərdə səthi-aktiv maddə kimi, α -olefinlərin sulfonatları təklif olunur. Bu birləşmələr hədsiz bioloji davamsız, asan parçalanan, yaxşı həll olan, termiki davamlı, universal yuyuculuq xassəsi daşıyan, yaxşı köpükəmələgətirmə xassəsinə malik yeni qrup yuyucu maddələrdir. Alkilbenzosulfonat və alkilsulfonatlarla müqayisədə cod suya qarşı az həssasdırlar. Bu xassə isə xüsusi əhəmiyyət daşıyır, fosforsuz, yaxud qismən fosfor saxlayan sintetik yuyucu maddələrin istehsalına imkan yaradır.

α -Olefinlərin sulfat anhidridi iştirakı ilə sulfolaşdırılmasından α -olefin sulfonatların alınması texnologiyası alkilsulfonatlarla müqayisədə daha sadədir. Son dövrdə sulfat anhidridi ilə karbohidrogenləri sulfolaşdırmaqla yüksək bioloji parçalanmaya məruz qalan SAM-ların alınmasına tələbat artmışdır.

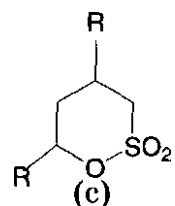
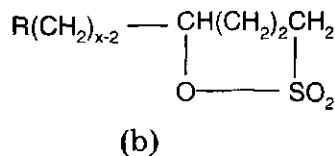
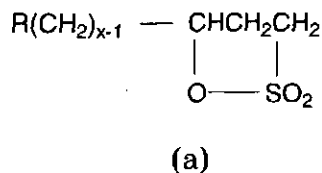
α -Olefin sulfonatların alınması üçün xammal kimi C_{14} - C_{18} , hətta daha böyük (C_{12} - C_{20}) α -olefin karbohidrogenlərindən istifadə olunur. Lazım olan α -olefinləri alüminium üzvi kompleks katalizatorları üzərində etilenin oliqomerləşdirilməsi, yaxud bərk parafinin termiki krekinqi (bu zaman α -olefin daha az alınır) ilə alırlar. Sulfolaşdırıcı kimi durulaşdırılmış SO_3 , yaxud metilenxloriddə, dioksanda və ya SO_2 -də həll edilmiş sulfat anhidridindən istifadə olunur. Kompleksmələgətirici olmadan sulfat anhidridi iştirakı ilə alınan tünd rəngli məhlul hipoxloritlə ağardılır. Daha açıq rəngli məhsullar α -olefinləri nazik təbəqədə, yaxud tərkibində SO_3 olan inert qaz iştirakı ilə sulfolaşdırıldıqda alınır. Məhsulun tərkibi prosesin şəraitindən və sulfolaşdırıcı agentdən asılıdır.

α -Olefinlərə sulfat anhidridi ilə təsir etdikdə əvvəl alkenilsulfoturşu alınır, sonra ikiqat rabitə zəncir üzrə

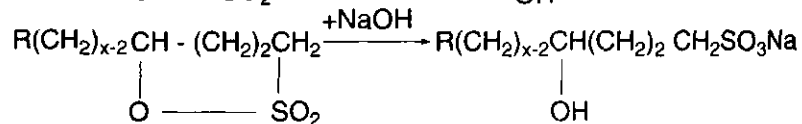
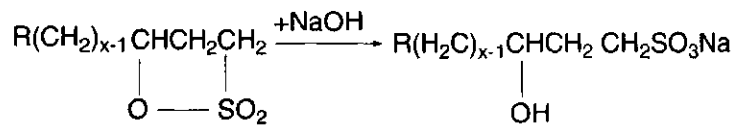
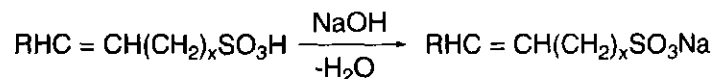
yerini dəyişir:



Bundan başqa 1,3 (a), 1,4 (b) və dimer 1,4-sultonlar (c) da alınır:

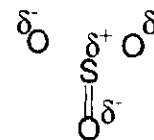


Daha sonra reaksiya məhsullarını neytrallaşdırmaqla natrium- alkenil- və oksialkilsulfonatlar alınır:

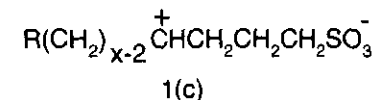
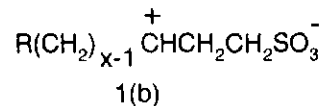
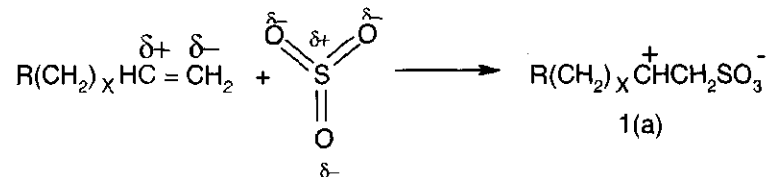


Sərbəst sulfat anhidridi ilə sulfolaşdırmanın mexanizmi kompleks iştirakı ilə aparılan sulfolaşdırmadan fərqlənir. Məlum olduğu kimi, sulfat anhidridi Lüzis turşusudur və qaz halında olduqda molekulda mənfi yük - oksigen atomları, müsbət yük isə kükürd atomları üzərin-

də lokallaşır.

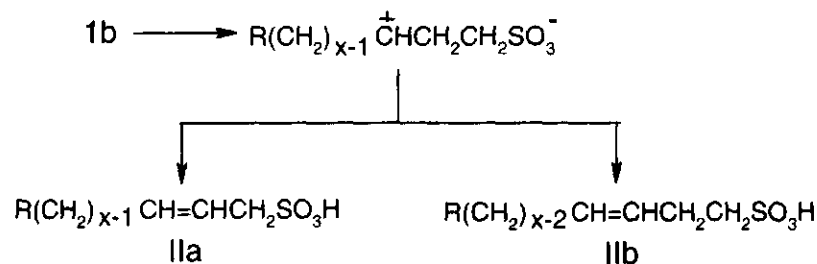


α -Olefinlə qarşılıqlı təsir mexanizmi aşağıdakı kimidir:

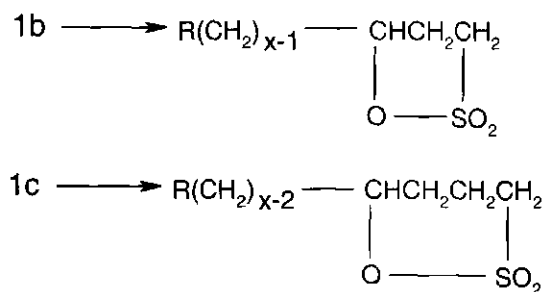


İkiqat ion iki yolla stabilləşə bilər:

1) İki qonşu metilen qrupundan protonun elimilləşməsi və onun SO_3^- anionuna tərəf yerdəyişməsi nəticəsində ya alkilen-2-sulfoturşu II a, yaxud alkilen-3-sulfoturşu II b (alkilen-1-sulfoturşunun reaksiya şəraitində əmələ gəlməsi az müşahidə olunur) əmələ gəlir:



2) Yükün molekul daxili nizamlanması hesabına sulfonlar əmələ gəlir:



Bundan başqa α -olefinlərin sulfolaşma məhsulu kimi, disulfonatlar, dimer sul-tonlar, həmçinin tsiklik sulfitlər və sulfatlar da (-0,2%) əmələ gəlir. Əlavə məhsulların alınması SO_3 :olefin nisbətindən, temperaturdan, SO_3 üçün istifadə olunan kompleksəmələgətiricinin miqdarından asılıdır.

12.5.4. Alkilsulfatlar. Anion yuyucu maddələr içərisində alkilsulfatlar (birli $\text{RCH}_2\text{OSO}_2\text{ONa}$ və ikili $\text{RR}'\text{CHOSO}_2\text{ONa}$) istehsalına görə alkilsulfonatlardan sonra ikinci yeri tutur. Alkilsulfatlara sulfoefirlərin duzu kimi baxılır.

Birli alkilsulfatlar ali yağ spirtlərini sulfatlaşdırmaq-la, ikili alkilsulfatlar isə α -olefinlərə sulfat turşusunun təsiri, yaxud ikili ali spirtlərin sulfatlaşdırılması ilə alınan sulfoefirlərin natrium qələvisi ilə neytrallaşdırılmasından alınır.

Son illər alkilsulfatların sənayedə istehsalı əhəmiyyətli dərəcədə artmışdır. Bu onların yüksək yuyuculuq qabiliyyətinə malik olmaları, xətti alkilbenzosulfonatlarla müqayisədə asan biokimyəvi oksidləşməyə məruz qalmaları ilə əlaqədardır. Alkilsulfatların kütləvi şəkildə istifadə olunmasına onların baha başa gəlməsi mane olur. Ancaq ilkin xammalın istehsalı prosesinin (birli, ikili spirtlər və α -olefinlər) təkmilləşdirilməsi yolu ilə bu maneə aradan qaldırılır. Keçmiş SSRİ-də istehsal olunan yuyucu maddələrin ümumi miqdarının 25%-i alkilsulfonatların payına düşür.

Dodesilsulfatdan (C_{12}) başlayaraq xətti quruluşlu birli alkilsulfatlar yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malikdirlər. Maksimum yuyuculuq qabiliyyəti karbon atomlarının sayı C_{14} - C_{17} olduqda yaranır. C_{18} -dən başlayaraq alkilsulfatların suda həll olması azalır, bundan başqa cod suda olan kalsi-

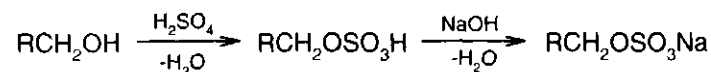
um ionları ilə az həll olan duzlar əmələ gətirirlər. Temperatur artdıqca alkilsulfatların Ca və Na duzlarının həll olması və yuyuculuq qabiliyyəti artır. Ancaq temperatur artımı sintetik liflərdən alınan parçaların keyfiyyətinə mənfi təsir göstərir.

Alkilsulfatların yuyuculuq qabiliyyəti sulfoefir $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OSO}_2\text{ONa}$ qrupunun zəncirdə yerindən də asılıdır. Məs., natrium pentadesilsulfatda:

Radikalda OSO_3 qruplarının yeri:	1	2	4	6	8
Yuyuculuq qabiliyyəti, %:	120	100	80	50	30

Göründüyü kimi, sulfoqrup birinci karbon atomunda olduqda alkilsulfat daha yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malik olur.

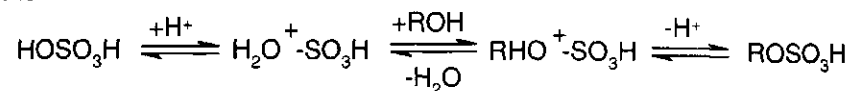
12.5.5. Spirtlərin sulfatlaşdırılması. Birli yağ spirtlərindən alkilsulfatların alınması sulfat turşusu iştirakı ilə spirtlərin efirləşməsinə əsaslanır. Reaksiya zamanı əmələ gələn sulfoefir natrium qələvisi ilə neytrallaşdırılır:



Sulfatlaşdırıcı agent kimi qatı sulfat turşusu, xlor-sulfon turşusu, kükürd-3-oksüd, sulfamin turşusu və N-sulfokarbamidə istifadə olunur. Sulfat turşusu ilə sulfatlaşdırma zamanı spirt və alınan suyun sulfat turşusunu durulaşdırması nəticəsində istilik ayrılır, reaksiya dönerdir. İkili spirtlərə nisbətən birli spirtlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti xeyli yüksəkdir. Çıxımı artırmaq üçün turşu (98-100%) spirtə nisbətən artıq (1,8-2) götürülür. Bu halda birli alkilsulfatların çıxımı 80-90% olur.

Sulfatlaşma turşu iştirakı ilə aparıldıqda sonuncu həm reagent, həm də katalizator rolunu oynayır, reaksiya S-O rabitəsinin qırılması ilə gedir. Nəticədə alkil qruplarında izomerləşmə getmir. Sulfat turşusu ilə sulfatlaşmanın mexanizmi efirləşmə prosesində olduğu kimidir. Reaksiya bimolekulyar mexanizm üzrə gedir. Protonlaşmış turşunun spirt molekuluna həmləsi yavaş mərhələ hesab

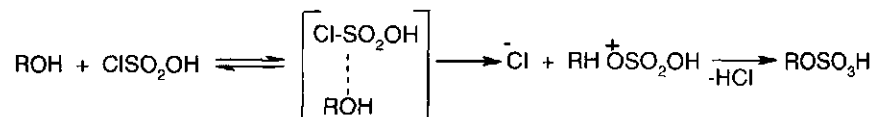
olunur:



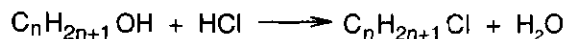
Reaksiya nisbətən yavaş gedir (1-3 saat); alınan suyun hesabına onun sürəti azalır. Sulfatlaşma zamanı gədən əlavə reaksiyalar yekun məhsulun rəngini tündləşdirir. Arzu olunmayan reaksiyaların qarşısını almaq üçün proses 20-40°C temperaturda aparılır.

Spirtlərin sulfatlaşdırılması üçün yüksək reaksiyaya qabil xlor sulfon turşusundan geniş istifadə olunur.

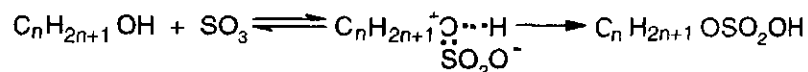
Reaksiya otaq temperaturunda yüksək sürətlə gedir, spirtə və turşuya görə bir tərtiblikdir, spirt molekulunun kükürd atomuna həmləsi nəticəsində başa çatır:



Xlor sulfon turşusunun yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmasına baxmayaraq yumşaq təsirə malikdir. Ancaq temperaturun artması ilə, xüsusən də ikili spirtlərin sulfatlaşması zamanı əlavə məhsul kimi çoxlu xlorlu birləşmələr alınır:

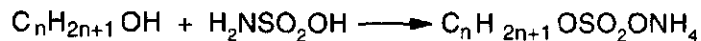


Son zamanlar sulfatlaşdırma zamanı reagent kimi SO₃-dən istifadə olunur. Onun elektrofili xassəsi kükürdün vakant orbitalı hesabına yaranır.



Reaksiya ani olaraq gedir, nəzərə çarpacaq qədər istilik ayrılır. Nəticədə yerli qızma hesabına əlavə reaksiyalar gedərək kənar məhsullar alınır (olefinlər, karbonilli birləşmələr, qatranlar). Məqsədyönlü məhsulun rəngi tündləşir və keyfiyyəti pisləşir. Ona görə də SO₃-dən istifadə etdikdə o, təsirsiz qaz ilə durulaşdırılır.

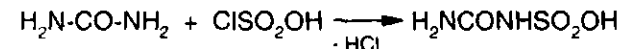
Sulfamin turşusu ilə sulfatlaşma dönməyən prosesdir:



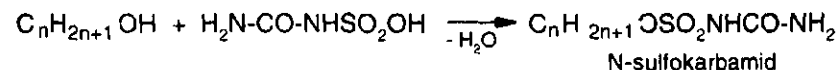
Reaksiya sulfamin turşusuna görə bir, spirtə görə isə sıfır tərtiblikdir. Sulfamin turşusu az aktivdir, mülayim təsirə malikdir, reaksiya 100-125°C temperaturda gedir. Sulfamin turşusu bahalı olduğuna görə xüsusi hallarda (doymamış spirtlərin, oksietilləşdirilmiş fenolların sulfatlaşdırılmasında) istifadə olunur. Çünki bu reaksiyaları aparan zaman digər agentlərdən istifadə etdikdə əlavə məhsullar da alınır.

Sintetik yuyucu maddələr kimi, alkilsulfatlara ehtiyacın artması ilə əlaqədar sulfatlaşma reaksiyalarının çevrilmə dərəcəsi xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Müəyyən edilmişdir ki, daha effektiv sulfatlaşdırıcı agent N-sulfokarbamid hesab olunur. Bu reagentdən istifadə olunduqda spirtlərdən alınan alkilsulfatların çıxımı 95-98% olur. Belə yüksək çıxım texnoloji sxemi sadələşdirir. Reaksiyaya giren xammalın ekstraksiyası üçün həlledicidən istifadə etməyə ehtiyac olmur.

N-sulfokarbamid birinci mərhələdə xlor sulfon turşusu və karbamidin qarşılıqlı təsirindən alınır:

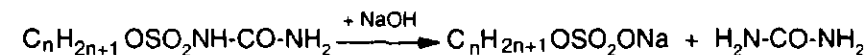


İkinci mərhələdə spirtin sulfatlaşdırılması aparılır:



Birli spirtlərlə reaksiya 60-65°C temperaturda, ikililərlə isə 45-50°C temperaturda aparılır.

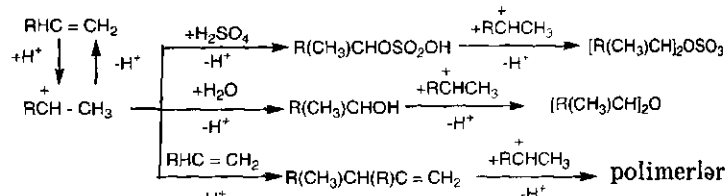
Üçüncü mərhələdə alınan efir natrium hidrokسيد məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Nəticədə alkilsulfat və karbamid alınır:



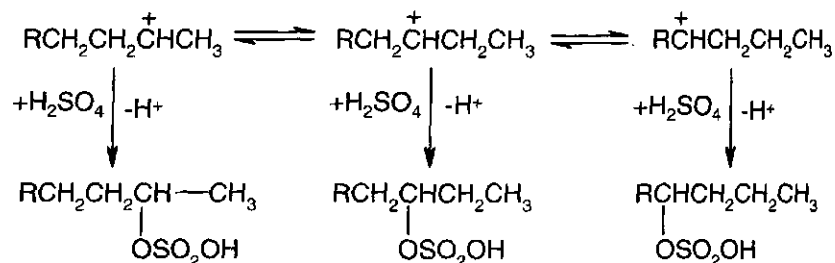
Reagentlərin sərf olunma dərəcəsi spirtin molekül kütləsindən asılıdır.

12.5.6. Olefinlərin sulfatlaşdırılması. Sulfat turşusunun olefinlərə birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydası

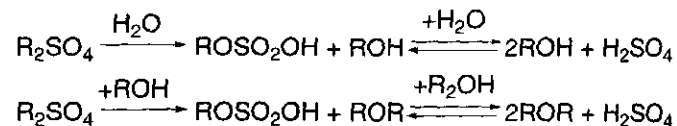
üzrə gedir və ikili alkilsulfatlar alınır. Olefinlərlə sulfat turşusunun qarşılıqlı təsirindən ardıcıl olaraq mono-, di-alkilsulfatlar, oliqomerlər və polimerlər, sulfat turşusunda su olduqda isə spirt və sadə efir alınır. Reaksiya aralıq karbonium ionunun əmələ gəlməsi ilə gedir:



Mülayim şəraitdə karbonium ionu karbohidrogen zənciri destruksiyaya uğramadan, hidrid-ion yerdəyişməsi ilə tez izomerləşmə qabiliyyətinə malikdir. Ona görə də n-olefinlərdən molekulunda sulfat qruplarının yeri müxtəlif olan ikili alkilsulfatların qarışığı alınır:



Spirtlər və sadə efirlər mono-, xüsusən də dialkil-sulfatların hidrolizi və alkoholizi zamanı da alınır.



Eyni zamanda oksidləşmə məhsulları və qatranlı bir-ləşmələr də alınır. Əlavə reaksiyaların qarşısını almaq üçün proses aşağıdakı şəraitdə aparılır: olefin:sulfat turşusu = 1:1, temperatur 0-40°C, 92-93%-li sulfat turşusu, reaksiya müddəti – 1 saat.

Sulfat anhidridi ilə sulfatlaşdırma. Son zamanlar anion səthi-aktiv maddələrin alınmasında sulfatlaşdırıcı agent kimi sulfat anhidridindən də istifadə olunur. Bu zaman əsas reaksiya məhsulunun çıxımı artır və demək olar ki, əlavə məhsul alınmır.

Sulfat anhidridi iştirakı ilə sulfatlaşdırmanın əsas çətinliyi reaksiyanın sürətlə və ekzotermik getməsidir. Ona görə də sulfatlaşdırma zamanı sulfat anhidridi hava ilə durulaşdırılır və onun qatılığı 5-7%-ə çatdırılır.

12.5.7. Sulfoetoksilatlar. Oksietilləşmiş spirtlərin sulfoefirlərinin natrium duzları – sulfoetoksilatlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu növ SAM-lar cod suyun duzlarına qarşı həssas deyil. 1985-ci ildə dünya üzrə sulfoetoksilat-ların istehsalı 185 min ton olmuşdur. Etilen oksid saxlayan (2-4 molekul) maddələrin sulu məhlulları maksimal köpükəmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Spirt molekulu-nda etilen oksidinin miqdarının azalması ilə sulfoetoksi-latların yuyuculuq qabiliyyəti artır, lakin onun həllolma qabi-liyyəti aşağı düşür. Oksietil qruplarının daxil edilməsi SAM-ların kalsium ionlarına qarşı stabilliyini və dispersləşdirici qabiliyyətini artırır. Beləliklə, həllolmanın və kalsium ion-larına qarşı stabilliyin artması yuyuculuq qabiliyyətini aşağı salır. Yüksək yuyuculuq qabiliyyətini saxlamaq üçün oksie-tilləşməni minimum dərəcədə aparmaq lazımdır.

Sulfoetoksilatlar normal quruluşlu oksietilləşmiş ali spirtlərin sulfatlaşdırılması yolu ilə alınır (təqribən 1 mol spirtə 3-4 mol etilen oksidi). Sulfatlaşdırıcı agent kimi, sulfat anhidridindən və xlorsulfon turşusundan istifadə olunur.

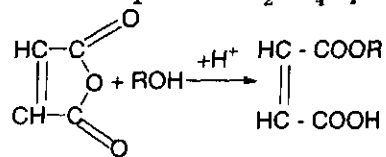
Oksietilləşdirilmiş spirtlərin sulfatlaşdırılması prose-si bu şəraitdə aparılır: oksietilləşmiş spirt:sulfat anhidridi 1:1-1,04 mol nisbəti, qaz hava axınında sulfat anhidridi-nin qatılığı 2,5-3%, temperatur ≤45°C, qarışdırılma müd-dəti 10-15 dəq.

Ali spirti 2-2,5 mol etilen oksid ilə oksietilləşdirən zaman təqribən 18-25% ilkin spirtin artığı qalır. Reaksi-ya məhsulunun sulfatlaşması zamanı sistemin özlülüyünü artıran müvafiq alkilsulfat da əmələ gəlir. Neytrallaşdırıl-madan sonra son məhsul natrium hipoxlorid, yaxud hid-

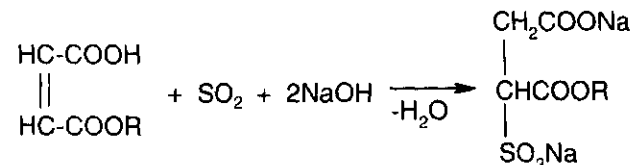
rogen peroksidlə ağardılır.

12.5.8. Başqa anion yuyucu maddələr. Karbon turşularının natrium duzları. Anion yuyucu maddələr kimi, karbon turşularının RCOOMe formuluna uyğun gələn natrium, yaxud kalsium duzlarından – alkilkarbonatlardan da istifadə olunur. Təbii piy turşuları əsasında yuyucu maddələrin sintezi fasiləsiz olaraq azalır. Son zamanlar piy sabunlarının və sintetik yuyucu maddələrin kombinasiyası əsasında yuyucu maddələr istehsalına başlanmışdır. Bu maddələrin hazırlanmasında piy sabunlarının miqdarı 0-80% intervalında dəyişdirilir. Hazırda parafinlərin oksidləşdirilməsi yolu ilə alınan sintetik piy turşularından istifadə olunur. Paltar sabunlarının istehsalında C₁₃-C₂₀, əl-üz sabunlarının istehsalında isə C₁₀-C₁₆ sintetik turşularından istifadə olunur. Sintetik yağ turşularını yaxşı təmizlədikdə (yuyulmayan, izo- və dikarbon turşularından) paltar sabunlarında onların miqdarını 60%-ə, əl-üz sabunlarında isə 30%-ə çatdırmaq mümkün olur.

Sulfokəhrəba turşusunun monoefirlərinin natrium duzları (sulfosuksinatlar). Hazırda alkilsulfatlar və oksietilləşmiş spirtlərin sulfatları ilə yanaşı, sintetik sabunların istehsalında sulfosuksinatlardan da istifadə olunur. Sulfosuksinatlar iki mərhələdə alınır. Birinci mərhələdə malein turşusu, yaxud malein anhidridinin spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən malein turşusunun monoefirləri alınır. Malein turşusundan istifadə etdikdə efirləşmə katalizator iştirakı ilə spirti artıq miqdarda götürməklə, malein anhidridindən istifadə etdikdə isə reagentlər ekvimolyar nisbətdə götürülməklə (80-100°C temperaturda, 5-6 saat müddətində katalitik miqdarda H₂SO₄ iştirakı ilə) aparılır.

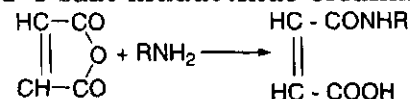


Sulfonat qrupunun daxil edilməsi ikinci mərhələdə qələvi və SO₂ iştirakı ilə aparılır:

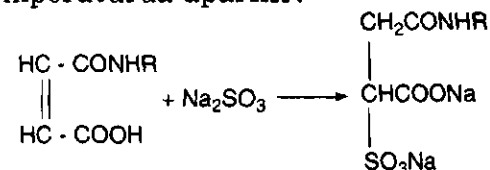


C₁₆-C₁₈ alkil radikallı sulfokəhrəba turşusunun monoefirlərinin natrium duzları yuyuculuq qabiliyyətinə malik olur. Onlar dəriyə aşındırmır, hiqroskopik deyil. Yuyuculuq qabiliyyətinə görə isə xətti alkilbenzosulfonatlara və alkilsulfatlara yaxındırlar.

Sulfokəhrəba turşusunun monoamidlərinin natrium duzları malein turşusunun N-alkiləvəzli monoamidləri ilə Na₂SO₃-ün qarşılıqlı təsirindən alınır. N-alkiləvəzli monoamidlərin özü isə malein anhidridi ilə aminlərin 70-100°C temperaturda, 1-4 saat müddətində əridilməsilə alınır:



N-alkiləvəzlilərin Na₂SO₃-ün sulu məhlulu ilə işlənməsi 80°C temperaturda aparılır:



Sulfokəhrəba turşusunun monoamidlərinin natrium duzunun yüksək yuyuculuq qabiliyyəti və yaxşı həll olması köpüyün davamlı olmasına kömək edir. Ondan şampunların və yuyucu maddələrin hazırlanmasında istifadə olunur.

Fosfat turşusunun efirləri. Anion səthi-aktiv maddələrə həm də fosfat turşusunun efirləri aiddir. Bu birləşmələr korroziyaya qarşı inhibitor xassəsi daşıdığından metalların təmizlənməsində və metal emalında istifadə olunur. Bu birləşmələr spirtlərdən, alkilfenolların kondensləşmə məhsullarından, ya da spirtlərin etilen oksidi ilə qarşılıqlı təsirindən alınır. 50°C temperaturda spirtlərlə fosfor anhidridinin qarşılıqlı təsirindən efirlərin alınması ən geniş yayılmış üsuldür.

Diefirlər yuyucu xassə daşıyırlar; molekulda karbon

atomunun sayı artdıqca yuyuculuq qabiliyyəti artır (dodesil efirində maksimumdur). Dodesilbenzosulfonatla müqayisədə, səthi-aktiv fosfatlar daha yaxşı bioloji parçalanma xassəsinə malikdirlər. Qeyri-ionogen SAM-lara nisbətən fosfatlar daha az zəhərlidirlər.

Nonilfenolun 9 mol etilen oksidi saxlayan fosfor efirlerinden bir sıra ölkələrdə tozvari texniki yuyucu maddələr kimi istifadə olunur. Bu efirlər polimerləşmədə emulqator kimi, həmçinin paltarların kimyəvi təmizlənməsində, toxuculuq sənayesində istifadə olunur. Kənd təsərrüfatında insektisidlərin, herbisidlərin hazırlanmasında da emulqator kimi istifadə olunurlar.

12.6. Qeyri-ionogen yuyucu maddələr

Qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələr sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Bu, onların aşağıdakı qiymətli xassələri ilə əlaqədardır:

- yüksək yuyuculuq və məhlulda çirki saxlama (başqa əlavələr olmadan) qabiliyyəti;
- yaxşı islatma və emulsiya əmələ gətirmə qabiliyyəti;
- cod suda kimyəvi sabilliyi;
- müxtəlif boyalar və ionogen yuyucu maddələrlə yaxşı uyuşması;
- tullantı sularında biokimyəvi parçalanması.

Qeyri-ionogen maddələrin geniş tətbiq sahəsi tapması başqa amillərlə də bağlıdır; bu maddələrin alınması üçün xammal kimi özündə uzunzəncirli alkil, yaxud alkilaril və mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan funksional qruplu müxtəlif üzvi maddələrdən istifadə olunmasıdır. Qeyri-ionogen maddələr üçün xarakterik olan hidrofil polietilenqlikol manqalarının $(CH_2CH_2O)_n$ mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddələrə birləşdirilməsinə asan texnologiya ilə nail olmaq mümkündür. Texnologiyada əhəmiyyətli dəyişiklik etmədən, qeyri-ionogen maddələrin hidrofil və hidrofob hissəsinin uzunluğunu dəyişməklə onların xassələrini nizamlamaq mümkündür.

Qeyri-ionogen maddələr, əsasən etilenoksidin mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddələrlə (alkilfenollar, ali spirtlər, ali yağ turşuları, yağ aminləri, merkaptanlar)

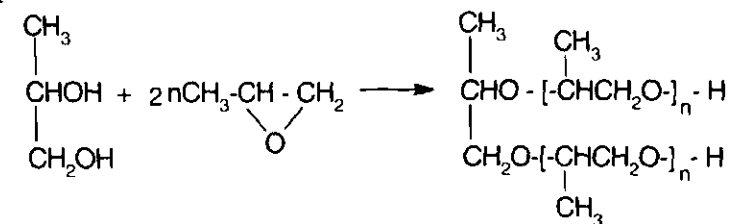
polikondensləşməsi nəticəsində alınır. Bu maddələrdə alkilfenollar istisna olmaqla ($R = C_8-C_{12}$) alkil radikallarında karbon atomlarının sayı 10-20 olur. Etilen oksid qruplarının CH_2CH_2O sayını kifayət qədər geniş intervalda (4-dən 20-yə qədər) dəyişmək mümkündür. Sintez olunan maddələrin səthi-aktiv xassə daşması, əsasən yuxarıda göstərilən amillərlə əlaqədardır.

Alkilfenollar əsasında alınan SAM-lar daha geniş yayılmışdır. Xarici ölkələrdə bu maddələr ihəpal, keçmiş SSRİ-də isə OP-7 və OP-10 (rəqəmlər etilenoksid manqalarının sayını göstərir) adları altında istehsal olunur.

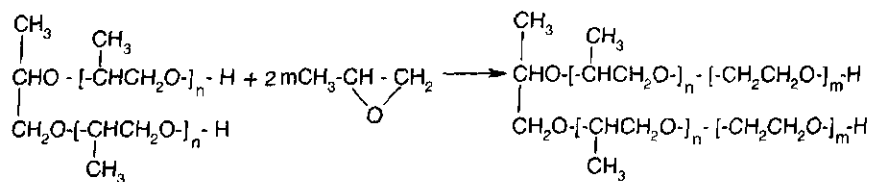
Belə yuyucu maddələrin istehsalı üçün yarımməhsul olaraq uzunzəncirli alkilfenollar, əsasən də oktilfenol $C_8H_{17}C_6H_4OH$, nonilfenol $C_9H_{19}C_6H_4OH$, dodesilfenoldan $C_{12}H_{25}C_6H_4OH$ istifadə olunur. Alkilfenollar, fenolun butenin dimerləri, propilenin tri- və tetramerləri ilə müxtəlif turşu katalizatorlarının (H_2SO_4 , BF_3 , benzosulfoturşu) iştirakı ilə alkiləşdirilməsindən alınır. Bu katalizatorlardan istifadə etdikdə alkilatın su ilə yuyulması lazım gəlir ki, bu zaman fenolsaxlayan tullantı suları yaranır. Bu suların təmizlənməsi isə çətin prosesdir. Ona görə də alkiləşmə zamanı bərk katalizatorlardan istifadə olunması məqsədəuyğun hesab olunur. Bu zaman su ilə yuyulmaya ehtiyac qalmır. Belə katalizatorlara xüsusən KU-2 aiddir.

Başqa növ qeyri-ionogen maddələr içərisində polioksidilləşdirilmiş ali spirtlər (setil- $C_{16}H_{33}OH$, oktadesil $C_{18}H_{37}OH$ spirtləri) və karbon turşuları (stearin $C_{17}H_{35}COOH$) daha geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Qeyri-ionogen maddələrin 80%-dən çoxu alkilfenollar, ali spirtlər və karbon turşuları əsasında alınır.

Xaricdə plunorik adı ilə neft emalından alınan məhsullar (etilen, propilen) əsasında etilləşdirilmiş polipropilenqlikollar istehsal olunur:

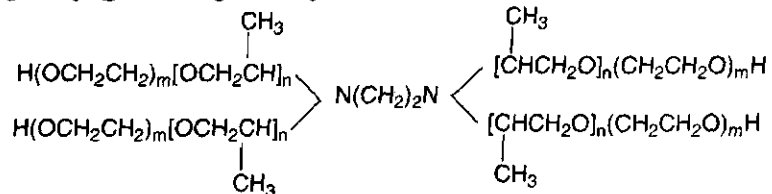


Alınan poliefirin hidrofilyk xassəsinə malik olması üçün onun molekulyar kütləsi 1000-dən aşağı olmamalıdır. Bu hidrofob maddəyə suda həll olunana qədər etilen oksid birləşdirilir:



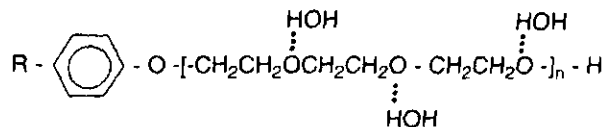
Adətən alınan pluronik molekulyar kütləsi 2000-8000 olur. Bu preparatlar yaxşı yuma, islatma və az köpükəmələgətirmə qabiliyyətinə malik olduğundan onlardan köpükəmələgətmənin qarşısını almaq üçün istifadə olunur.

Pluronik əvvəl propilenoksid, sonra etilenoksid ilə işlənir, daha sonra isə etilendiaminlə modifikasiya olunmaqla aşağıdakı quruluşda maddə alınır:



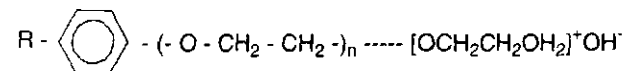
Xarici ölkələrdə bu birləşmə tetronik adı ilə istehsal olunur.

12.6.1. Qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin xassələri. Qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələr sulu məhlullarda ionlara dissosiasiya etmir. Onların suda həll olması polioksietilen zəncirində oksigen atomları ilə suyun hidrogen atomları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur:



Molekulyar belə hidratlaşması nəticəsində onların suda həll olma qabiliyyəti yaranır.

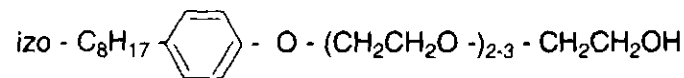
Qeyd etmək lazımdır ki, bu tip maddələr bəzi tədqiqatçıların fikrincə, sulu məhlulda molekulyar müəyyən qədər kənarlarında hidratlaşmış hidrosil qrupları hesabına ionlara dissosiasiya edir.



Bu növ qeyri-ionogen maddələrə özünəməxsus kation birləşmələri kimi baxmaq olar.

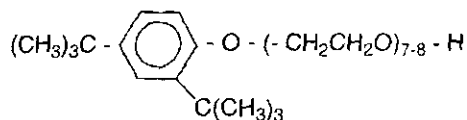
Temperatur artdıqca qeyri-ionogen maddələrin suda həll olması hidrogen rabitələrinin qırılması hesabına aşağı düşür. Bu zaman məhlulun bulanması baş verir. Bulanmanın baş verdiyi temperatur hidrofob qalığa birləşən etilenoksid qruplarının sayından asılıdır. Əgər qeyri-ionogen maddə 15-dən artıq etilenoksid qrupu saxlayırsa, onun hidratlaşma qabiliyyəti o qədər yüksək olur ki, qaynama temperaturunda belə məhlul bulanmır. Sistemin temperaturunu aşağı saldıqda yenidən hidratlaşma hesabına məhlul şəffəfləşir. Hidratlaşma və dehidratlaşma proseslərinin belə dönər olması yağ çirkəllərinin götürülməsində xüsusi əhəmiyyət daşıyır.

Etilenoksid qruplarının sayı suda həll olma qabiliyyətini izah etməklə yanaşı, başqa xassələrə də öz təsirini göstərir. Məsələn, izooktilfenola 3-4 mol etilenoksidi birləşdirdikdə emulsiya əmələgətirmə xassəsinə malik, suda həll olmayan, yağlarda isə həll olan birləşmə əmələ gəlir:



Lakin 7-8 mol etilenoksid birləşdirdikdə alınan maddə suda yaxşı həllolma, effektiv yuyuculuq və islatma qabiliyyətinə malik olur. Etilenoksid qruplarının sayının sonrakı artımı nəticəsində islatma qabiliyyəti aşağı düşür. Ən yaxşı effektiv yuyuculuq qabiliyyətinə 6-12 etilenoksid qrupu saxlayan qeyri-ionogen maddələr malik olur.

Qeyri-ionogen maddələrin hidrofob hissəsi də səthi-aktivlik xassəsinə öz təsirini göstərir. Belə ki, izooktilfenola 7-8 mol etilenoksidinin daxil edilməsindən alınan məhsul yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malik olur. Ancaq bu maddənin izomeri olan 2,4-di-üçlübutilfenolun polietilenqlikol efiri aşağı yuyuculuqla yanaşı, effektiv islatma qabiliyyətinə malik olur:



Anion yuyucu maddələrlə müqayisədə qeyri-ionogen maddələrin ən üstün cəhəti Na-karboksimetilsellüloz əlavəsi olmadan, parça üzərindən ayrılan çirkin təkrar çök-məsinə mane olmasıdır. Bu göstəriciyə görə polioksimetil-ləşdirilmiş alkilfenol, Na-alkilbenzosulfonatdan - 2, birli alkilsulfonatdan isə ~1,5 dəfə üstündür.

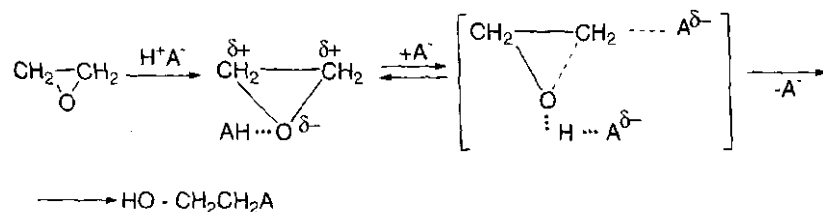
Qeyri-ionogen yuyucu maddələr pambıq parçaları yu-ma qabiliyyətinə görə anion yuyucu maddələrdən üstün-dür. Ancaq onu da qeyd etmək lazımdır ki, anion maddələrə natrium polifosfatlar, Na-karboksimetilsellüloz və s. kimi əlavələr edildikdə onların yuyuculuq qabiliyyət-ləri qeyri-ionogen maddələrdən dəfələrlə üstün olur. Ona görə də anion yuyucu maddələr əsasında alınan sintetik yuyucu maddələr daha effektivdir.

Qeyri-ionogen maddələr əsasında elə SAM-lar almaq olar ki, onlar ionogen və qeyri-ionogen maddələrin xassə-lərini özündə cəmləşdirmiş olsun.

Məsələn, qeyri-ionogen maddələrin kənar hidrosil qruplarını (2-4 mol etilenoksid saxlayan) sulfatlaşdırıb, sonra onu neytrallaşdırdıqda qarışıq xassəli birləşmə - al-kiletoksietilləşdirilmiş natrium-sulfat alınır.

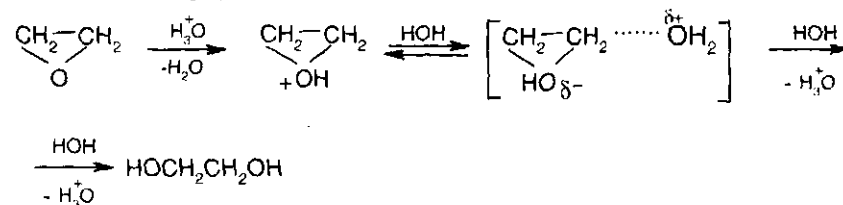
12.6.2. Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddə-lərin α -oksidlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının əsas qanu-nauyğunluqları. Etilenoksid (propilenoksid), mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birləşmələrə (H_2O , ROH , $ArOH$, $RCOOH$, H_2S və s.) daha asan birləşir. Bu reaksiyalar ka-talizatorsuz, eləcə də turşu və ya əsasi katalizatorlar işti-

rakı ilə də gedir. Katalizatorun α -oksidin oksigeninə təsi-ri nəticəsində karbon atomuna nukleofilin həmləsi asanla-şır və nəticədə tsiklin açılması baş verir:



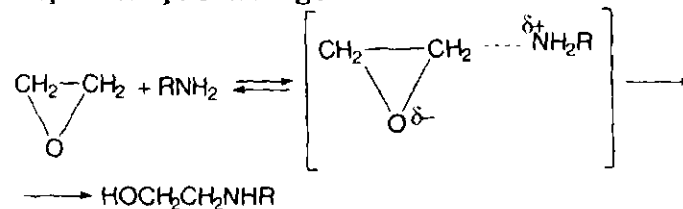
Qeyri-katalitik reaksiya da demək olar ki, bu mexa-nizm üzrə və kifayət qədər yavaş sürətlə gedir. Nukleofil katalizdən fərqli olaraq ($80-120^\circ\text{C}$), qeyri-katalitik reak-siyaların kifayət qədər yüksək sürətlə getməsinə $150-200^\circ\text{C}$ temperaturda nail olmaq mümkündür. Qeyri-kata-litik reaksiyada molekulun özü nukleofil rolunu oynayır.

Həmin bu reaksiyaların turşu katalizatoru iştirakı ilə getməsi güclü polyar mühitdə (su, aşağı spirtlər) effek-tiv olur və aşağıdakı mexanizm üzrə gedir:

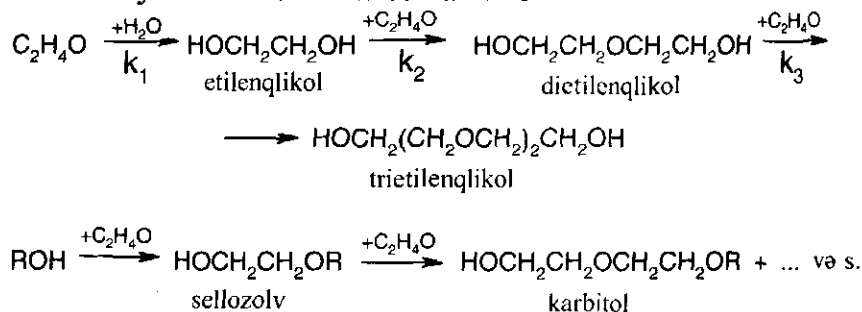


Az polyar mühitdə effektiv katalizator kimi aproton turşulardan (BF_3 , $SnCl_4$) və heterogen turşu kontaktların-dan (alüminium oksid, işlənmiş HF, alümosilikatlar) isti-fadə olunur.

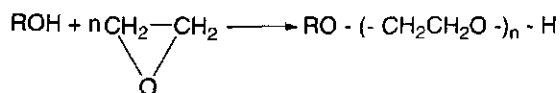
Aminlərlə qarşılıqlı təsir (güclü nukleofil) zamanı tsiklin açılması çox asan gedir:



Lakin su və ya molekulunda mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan başqa maddələr ilk növbədə oksid həlqəsinə həmlə edərək 40-100°C temperaturda reaksiyanın sürətini kifayət qədər artırır. Tsiklin aktivləşməsində turşu xassə daşıyan məhsulun özü də iştirak edir. Belə ki, aminlərlə, merkaptanlarla işlədikdə avtokataliz hadisəsi müşahidə olunur. Bir qayda olaraq, reaksiya nəticəsində özünə α -oksid birləşdirən qruplar saxlayan birləşmələr əmələ gəlir. Ardıcıl, paralel reaksiyalar nəticəsində oksietilləşmə dərəcəsi yüksək olan məhsullar alınır:



Bu proseslərdən di-, trietilenqlikollərin, karbitollərin və uzun etilenoksid zənciri saxlayan qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin alınmasında istifadə olunur:



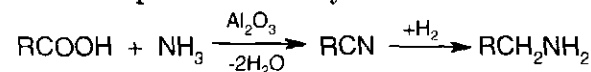
Yekun reaksiya nəticəsində polimer məhsulları alınır.

12.7. Kation səthi-aktiv maddələr

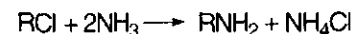
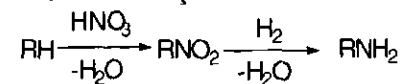
İstehsal həcminə görə bu növ səthi-aktiv maddələr anion və qeyri-ionogen növ məhsullardan kifayət qədər geri qalır. Ancaq bir çox spesifik mühüm xassələrinə görə texnikanın müxtəlif sahələrində onların tətbiqinə tələbat artdığından, onların istehsalı da artır. Kation səthi-aktiv maddələrə aşağıdakı tip birləşmələr daxildir: alifatik aminlər, amidoiminlər, diaminlər və dördlüammonium duzları (DAD); tsiklik aminlər – imidazolinlər, piridin əsasları və onlar əsasında DAD-lar; fosfonium və sulfonium duzları.

Bu birləşmələrdən 80%-dən çox praktiki əhəmiyyət

daşıyanlar – birinci tip maddələrdir. Ali alifatik aminlər sənayedə katalizator iştirakı ilə, yüksək temperatur və təzyiq altında üzvi turşuların ammoniyakla qarşılıqlı təsirindən alınır. Birinci mərhələdə alınan alkilnitril sonrakı mərhələdə aminə qədər reduksiya edilir:

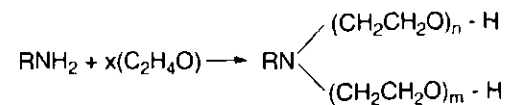
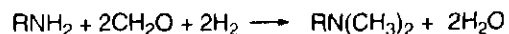
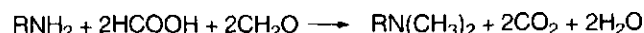
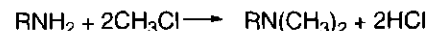


Eləcə də aminlərin birli yağ spirtlərini, aldehidləri və ketonları aminləşdirmə, CO, H₂ və NH₃-dən birbaşa sintezi və s. kimi alınma üsulları da məlumdur. Şaxəli alkil qrupları saxlayan aminlər nitroparafınları reduksiya etməklə və ikilixloralkanları aminləşdirməklə alınır:



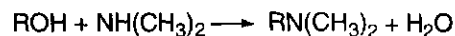
Aminləşdirmə zamanı reagentlərin nisbətlərindən asılı olaraq birli, ikili və üçlü aminlər alınır. Alifatik aminlərin əsas hissəsindən əsas kimi deyil, mineral (HCl) və üzvi turşuların (CH₃COOH) duzları şəklində istifadə olunur. Ali aminlərdən fərqli olaraq bu duzlar, xüsusən də oksigen saxlayan turşuların duzları suda yaxşı həll olur və yaxşı səthi-aktiv xassə daşıyır.

Dördlüammonium duzlarını almaq üçün əvvəlcə birli aminlər üçlü aminlərə çevrilir. Alkiləşmə metilxlorid, formaldehid yaxud etilenoksid iştirakı ilə aparılır:

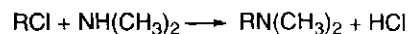


Başqa yolla da üçlü aminləri almaq mümkündür:

Ni-Re katalizatoru iştirakı ilə 200°C temperaturda birli spirtlərin dimetilaminlə aminləşdirilməsi:



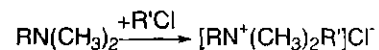
və birlixlorakillərin dimetilaminlə aminləşdirilməsi:



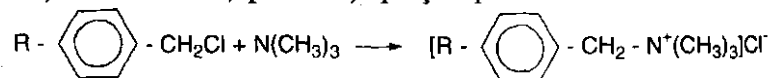
Reaksiya 130-170°C temperaturda spirt, yaxud su-üzvi mühitdə aparılır.

Üçlü aminlərdən DAD-lar onların kifayət qədər aktiv xlor atomu saxlayan alkilhalogenlərlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır.

Ən çox geniş yayılmış reagent kimi metil və xlorbenzoldan istifadə olunur. Üçlü aminlə metilxloridin reaksiyası spirt mühitində təzyiqlik altında, benzilxloridlə reaksiya isə su, yaxud su-spirt mühitində 50-80°C temperaturda aparılır:

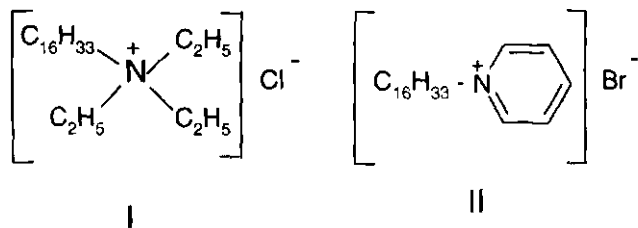


Dördlüammonium duzları, eləcə də xlormetilləşdirilmiş alkilbenzolla aşağımolekullu üçlü aminlərin (trimetilamin, trietilamin, piridin) qarşılıqlı təsirindən alınır:



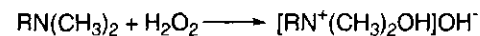
DAD-da anion əsasən Cl⁻ ionu olur. Ancaq bəzi hallarda Br⁻, NO₃⁻, SO₄⁻ ionları saxlayan DAD-lar da alınırlar.

Kation maddələrin ən vacib nümayəndələri trietilsetilammoniumxlorid (I) və setilpiridiniumbromid (II) hesab olunur.



Üçlü aminlər DAD-ların sintezindən başqa, kation qeyri-ionogen SAM-ların (üçlü amin oksidi) və amfoter SAM-ların (betainlərin) alınmasında da istifadə olunur.

Üçlü amin oksidini almaq üçün ilkin amin, hidrogenperoksidlə, yaxud hipoxloritlərlə oksidləşdirilir:



Kation səthi-aktiv maddələr demək olar ki, yuyucu təsirə malik olurlar. Ona görə ki, onlar parçanın səthinə güclü adsorbsiya olunaraq çirki tutub saxlayırlar. Ancaq bu birləşmələr güclü bakterisid xassə (fenolun bakterisid xassəsindən yüz dəfələrlə artıq) daşıyırlar. Belə ki, bir hissə kifayətdir ki, 5-50 min hissə suda olan bakteriyaları 99,99% məhv etsin. Bu xassəsinə görə kation SAM-lardan tibdə, yeyinti sənayesində, sterilizə və dezinfeksiya işlərində geniş istifadə olunur.

Xarici ölkələrdə alkiltrimetilammoniumxloridlər və dialkildimetilammoniumxloridlər arxiv ticarət nişanı adı altında istehsal olunur. Bunlar nəinki, bakterisid əlavə kimi, hətta başqa məqsədlər üçün də (məs., plastik kütlə və sintetik parça istehsalında elektrik yüklərini götürən aşqar) istifadə olunur.

Keçmiş SSRİ-də, alkilbenzol əsasında fenolla müqayisədə güclü bakterisid xassə daşıyan – alkilbenzilpiridin-xloridlər (katapinlər) və alkilbenziltrimetilammoniumxloridlər (kataminlər) kimi bir sıra yüksək effektiv kation SAM-lar işlənib hazırlanmışdır.

Beləliklə, kation SAM-lar sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Kation birləşmələr qeyri-ionogen maddələrlə yaxşı uyuşduğundan, onlardan dezinfeksiyaedici xassə daşıyan sintetik yuyucu maddələrin istehsalında və katalizdə istifadə edilir.

FƏSİL 13

YANACAQLAR

Məlumdur ki, neft məhsullarının əsas hissəsi xalq təsərrüfatında yanacaq və yağlayıcı materiallar kimi işlədilir. Neftin nisbətən az hissəsi yol örtüklərində işlədilən bitum istehsalında, elektrod koksu, qurum (duda), bərk parafinlər və müxtəlif növ həlledicilərin alınmasında istifadə olunur. Daha az bir hissəsi isə ağır üzvi sintez sənayesində - plastik kütlələrin, sintetik liflərin və kauçukların, yuyucu maddələrin, gübrələrin, zülal-vitaminli konsentrasiyaların və s. alınmasında işlədilir.

Göstərilənlərə uyğun olaraq, neft məhsulları aşağıdakı qruplara bölünür: 1) yanacaqlar; 2) lampa kerosini; 3) həlledicilər və yüksək oktanlı komponentlər; 4) neft yağları; 5) parafin, serezin və vazelinlər; 6) neft bitumları; 7) başqa neft məhsulları.

Əvvəllər xam neftdən «fotogen» (ışığı yaradan) adlanan kerosin alınır. Neftin qalan hissəsi isə, xüsusilə benzin adlandırdığımız yüngül hissəsi tullantı kimi atılır. Lakin XIX əsrin axırlarında daxili yanma mühərriklərinin ixtirası ilə əlaqədar olaraq vaxtı ilə neft sənayesində tullantı hesab olunan benzin öz tətbiqini tapdı. Göründüyü kimi, motor yanacağı istehsalının çox qısa bir tarixi vardır. Bundan sonrakı dövrdə bir tərəfdən avtomobil parkının artması və aviasiya sənayesinin inkişafı, digər tərəfdən isə kənd təsərrüfatının mexanikləşdirilməsi neft məhsullarına, xüsusilə benzin, liqroin, kerosin və başqa yanacaq növlərinə, eləcə də sürtkü yağlarına olan tələbatı daha da artırdı.

İşlənmə sahəsindən asılı olaraq yanacaqları 5 qrupa bölmək olar: 1) karbürator yanacaqları; 2) dizel yanacaqları; 3) reaktiv mühərrik yanacaqları; 4) qaz-turbin yanacaqları; 5) qazan yanacaqları.

Karbürator yanacaqları qıçılımla yanan mühərriklərdə işlədilir.

13.1. Karbürator yanacaqları

Karbürator yanacağı kimi, əsasən neftin aşağı və orta temperaturlarda qaynayan benzin, liqroin və həmçinin, neftin təkrar emalından alınan yüngül fraksiyalarından və sıxılmış karbohidrogen qazlarından istifadə olunur.

Karbürator yanacaqlarının özü də üç qrupa bölünür: avtomobil, təyyarə benzinləri, traktor yanacaqları.

XX əsrin əvvəllərində (təyyarənin icad olunduğu vaxtdan) avtomobil və təyyarə benzini arasında heç bir fərq olmamışdır. Lakin birinci dünya müharibəsində təyyarədən istifadə olunması onda işlədilən benzinə o vaxta qədər olan münasibəti dəyişdirdi.

İstər avtomobil və istərsə də təyyarə yanacaqlarının keyfiyyət göstəricilərini daha da yaxşı öyrənmək üçün əvvəlcə mühərrikin iş prinsipini öyrənmək daha faydalıdır.

Karbürator mühərriklərində iş prosesi. Karbüratorla işləyən avtomobil, təyyarə, traktor və başqa mühərrik növləri dörd taktta işləyir. Birinci taktta dirsəkli val saat əqrəbi istiqamətində fırlanaraq (buna dirsəkli valı akkumulyator və ya əl ilə fırlatmaqla nail olmaq olar) porşen yuxarı ölü nöqtədən aşağı ölü nöqtəsi istiqamətində hərəkət edir və nəticədə silindrin içərisində boşluq yaranır. Bu proses zamanı paylayıcı valın təsiri ilə sorucu klapan açılır, yaranmış boşluq hesabına işçi qarışıq (yanacaq ilə hava qarışığı) silindrə (yanma kamerasına) daxil olur. İşçi qarışığın sorulması porşen aşağı ölü nöqtəyə çatana qədər davam edir və bundan sonra sorucu klapan bağlanır. Beləliklə, dirsəkli valın öz bütöv dövrünün yarısını qət etməsi, sorulma adlanan birinci taktı təşkil edir. Birinci taktın sonunda işçi qarışıq 80-130°C temperatúra qədər qızır (dizel mühərriklərində isə 140-205°C-ə qədər). İkinci taktta porşenin aşağı ölü nöqtədən yuxarı ölü nöqtəyə tərəf hərəkəti başlayır ki, bu da silindrə sorulmuş qaz halında olan işçi qarışığının sıxılmasını təmin edir. Bu zaman porşen yuxarı ölü nöqtəyə çatdıqda sıxılmış qazın təzyiqi maksimuma (7-10 atmosferə) çatır. Sıxılma adlanan ikinci taktın sonunda işçi qarışığın temperaturu 150-350°C-ə çatır.

Əgər proses normal gedirsə porşen yuxarı ölü nöqtəyə çatan anda yandırıcı şamın kontaktları arasında əmələ gələn elektrik qıçılıcı işçi qarışığı yandırır. Bu zaman

sıxılmış işçi qarışığı çox qısa müddətdə alışı. Normal yanma zamanı alovun yanma kamerasında yayılma sürəti 20-30m/san, temperatur 2200-2800°C, yanma nəticəsində əmələ gələn qazların yaratdığı təzyiqlər 30-50 atm (təyyarə mühərriklərində isə 80 atm) olur. Üçüncü taktta yaranmış təzyiqlər porşenin aşağı hərəkət etməsinə səbəb olur. Beləliklə, hərəkət porşen vasitəsilə mühərrikin dirsəkli valına keçir. Fırlanan dirsəkli val irəliləmə hərəkətini təmin edir. Üçüncü takt genişlənmə, porşenin buna müvafiq hərəkətinə isə işləmə gedişi deyildir. Dördüncü taktta porşenin yuxarıya hərəkəti zamanı atqı klapanı açıq vəziyyətdə olur. Bu zaman yanma nəticəsində alınan qazlar silindrdən xaric olur. Bundan sonra prosesin yuxarıda göstərilən bütün taktları təkrar olunur.

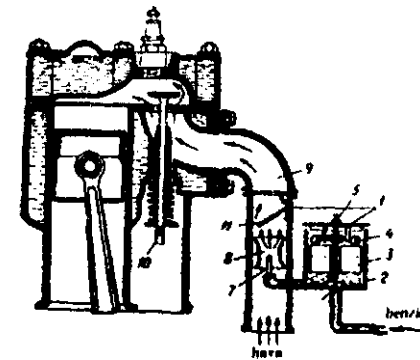
Karbürator mühərriklərində iş prosesinin normal gətməsi üçün silindrlərə vaxtı-vaxtında lazımi nisbətə hava ilə yanacaq qarışığının vurulması (işçi qarışığı) və sonuncunun tam buxar halına keçməsi təmin olunmalıdır. Buna yanacağın karbürasiyası da deyilir. İşçi qarışığının karbüratorun köməyi ilə hazırlanması nisbətən daha sadə olması və etibarlılığı ilə fərqlənir. Bundan bütün MDB Ölkələri avtomobillərində istifadə olunur. Lakin bu halda benzinin buxarlanmasına qarşı daha sərt tələblər qoyulur. Benzinin forsunkanın köməyi ilə bilavasitə püskürülməsindən müasir avtomobil və aviasiya mühərriklərində (o cümlədən MDB ölkələrində) istifadə olunur. Mühərrikin, yanacağın elektronla tozlanma sistemi ilə təchizi yanacağın silindrlərdə bərabər paylanmasını təmin edir. Buna görə də yanacağın silindrə bu cür verilməsinin (karbüratorla müqayisədə) bir sıra, o cümlədən yanacağına qənaət, dinamiklik, işlənmiş qazların az zəhərli olması kimi üstünlükləri vardır.

Yanacağın karbürasiyası. İşçi qarışığını hazırlamaq üçün karbürator adlanan xüsusi cihazdan istifadə olunur. Bu cihazın səpələyici (tozlayıcı) karbürator növü 13.1-ci şəkildə verilir.

Karbürator yanacağı yaxşı səpələnmə və tam buxarlanma (tozlanma) qabiliyyətinə malik olmalıdır. Yanacaq dispers (toz) hala nə qədər yaxşı salınsa, bir o qədər tam buxarlanır və işçi qarışığı tərkib etibarlılığı ilə bir o qədər bircinsli alınır. Beləliklə, karbüratorun vəzifəsi ya-

nacağı maye halından qaz halına keçirməkdən və işçi qarışığını tələb olunan tərkibdə əmələ gətirməkdən ibarətdir. Yanacağın karbüratorunda tam buxarlanması həm də onun buxar elastikliyindən asılıdır.

Məlum olduğu kimi, buxar elastikliyi yüksək olduqca, yanacağın buxarlanması da yüksək olur. Buxar elastikliyi aşağı olan ağır yanacaqlardan istifadə etdikdə, işçi qarışığının tərkibində buxarla yanaşı, maye damları da olur ki, bu da qarışığın bircinsli olmasını pozmaqla mühərrikin normal işləməsinə mənfi təsir göstərir. İşçi qarışığının tərkibində olan maye damcıları karbüratorla silindrlər arasında olan borularda çökərək yanacağın yanma kameralarına müntəzəm daxil olmasına mane olur. Eyni zamanda yanacaq damcıları silindrlərə də daxil olur ki, bu da yanacağın bir hissəsinin yanmadan buxar halında tullantı qazları ilə birlikdə kənar olmasına səbəb olur. Onun müəyyən hissəsi isə silindrin divarları ilə sürtkü yağlarına qarışır və nəticədə sonuncunun durulaşmasına səbəb olur. Buna görə də karbürator yanacaqlarının bir hissəsi aşağı temperaturda qaynamalıdır. Başqa sözlə, hər bir yanacaq üçün tələb olunan fraksiya tərkibi olmalıdır.



Şəkil 13.1. Karbürator və onun mühərrikin sorucu magistralı ilə birləşməsi:

1-karbürator; 2-üzgəç kamerası; 3-üzgəclər; 4-yükcüklər; 5-bağlayıcı iynə; 6-benzinin iynə ilə bağlanan giriş yolu; 7- jiklyor; 8-korset; 9-sorucu boru kəməri; 10-klapan; 11-drossel qapağı.

Karbürator yanacaqlarının buxar elastikliyinin həddən artıq yüksək olması da mühərrikin normal işini po-

zur. Belə ki, yanacaq yüksək buxar elastikliyinə malik olduqda, borularda buxar tıxacları əmələ gəlir və yanacaq karbüratora daxil ola bilmir. Buna görə də karbürator yanacaqlarının (xüsusilə də təyyarə yanacaqlarının) qaynama başlanğıcı və qaynama sonu və həmçinin də müəyyən temperaturda buxar elastikliyi standartı uyğun olmalıdır.

13.2. Fraksiya tərkibi

Benzinin fraksiya tərkibi və buxarlanma qabiliyyəti xüsusi cihazda distillə üsulu ilə təyin edilir. Təyinat zamanı aşağıdakı qeydiyyatlar aparılır: a) benzinin qaynama başlanğıcı (q.b.), °C; b) 10%-lik fraksiyanın (I) temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 70-79°C, təyyarə benzinləri üçün 75-88°C); c) 50%-lik fraksiyanın (II) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 115°C, təyyarə benzinləri üçün 105°C); ç) 90%-lik fraksiyanın (III) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 180°C, təyyarə benzinləri üçün 145°C); v) 97,5%-lik fraksiyanın (IV) qaynama temperaturu (avtomobil benzinləri üçün 205°C, təyyarə benzinləri üçün 180°C).

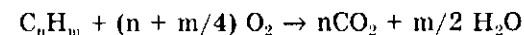
Benzinin q.b. temperaturu benzinin tərkibində yalnız yüngül fraksiyanın (işə salan) olmasını göstərir. I fraksiya benzində olan yüngül hissənin miqdarını, yəni yanacağın mühərriki işə salma qabiliyyətini xarakterizə edir. II fraksiya mühərrikin bir rejimdən digər rejimə keçməsinə və onun iş zamanı davamlılığını xarakterizə edir. Fraksiya (50%-lik) aşağı temperaturda qaynadıqca, onun buxarlanma qabiliyyəti yüksək olur və mühərrik normal işləyir. 90%-lik fraksiyanın qaynama temperaturu (III fraksiya) onun tərkibində çətin buxarlanan fraksiyaların olmasını göstərir. Bu temperatur aşağı olduqda benzinin tərkibində çətin buxarlanan fraksiyanın miqdarı az olur, yanacaq karbüratorda tam buxarlanır və beləliklə silindrlərə bərabər paylanır. 97,5%-lik fraksiyanın qaynama temperaturu mühərrikin sorucu sistemində yanacağın tam buxarlanmasını göstərir.

Avtomobil mühərriklərinin qış və yay dövrlərində istismar şəraiti müxtəlifdir və buna görə də fraksiya tərkibi müasir normalara, mövsümə görə müəyyən edilir. Yay şəraitində işlədilən benzinin buxar təzyiqi aşağı olmalıdır. Əmtəə benzininin işə salma xassəsini təmin etmək üçün

onun tərkibinə 30%-ə qədər yüngül komponentlər (q.b. - 62°C və ya q.b. - 70°C-lik düz distillə fraksiyası, izomerizat, alkilat, MTBE) əlavə edilir. Tələb olunan doymuş buxar təzyiqi, butan əlavə edilməklə təmin olunur. Yay benzininə adətən 2-3%, qış benzininə isə 5-8%-ə qədər butan əlavə edilir.

13.3. Yanma prosesinin kimyası və detonasiya

İstənilən daxili yanma mühərrikində işlədilən yanacağın tərkibi üç sinif karbohidrogen qarışığından ibarətdir. Karbohidrogenlərin havanın oksigeni ilə oksidləşməsi (yanması) daxili yanma mühərrikinin işinin əsasıdır. Tam yanma zamanı karbon - karbon qazına, hidrogen isə suya qədər oksidləşir:



Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyası istiliyin ayrılması ilə gedir. Buna görə də yanacağı onun törətdiyi istiliyi mühərrikin mexaniki işə çevirdiyi bir sistem kimi də baxmaq olar. Eyni şəraitdə müəyyən miqdarda yanacağın törətdiyi istiliyin miqdarı artdıqca, mühərrikin vahid gücünə sərf olunan yanacağın miqdarı azalır. Daxili yanma mühərriklərində yanacağın yanması prosesi yuxarıda göstərilən sxem üzrə gedərsə, o zaman maksimum istilik enerjisi alınır və nəticədə mühərrikin faydalı iş əmsalı maksimum olar. Lakin həqiqətdə mühərrikdə oksidləşmə (yanma) prosesi tam getmir. Həmişə mühərrikdən atmosfərə buraxılan qazların tərkibində karbon-, azot-qazları və sudan başqa, müəyyən miqdarda dəm qazı, hidrogen, aldehidlər və digər natamam oksidləşmə məhsulları da olur. Buna görə də yanacağın verə biləcəyi maksimal enerji alınmır, çünki enerjinin bir hissəsi mühərrikin daxilində, digər hissəsi isə mühərrikdən kənar olan qazlarla itir və nəticədə mühərrikin faydalı iş əmsalı azalır. Göstərilən səbəblərdən hətta yüksək keyfiyyətli yanacaq normal işləyən mühərrikin faydalı iş əmsalı çox az hallarda 38-40%-ə çatır.

Karbürator yanacaqlarının faydalı iş əmsalını artırmaq üçün istifadə olunan üsullardan biri də yanacağın

kimyəvi tərkibi ilə bilavasitə bağlı olan sıxılma dərəcəsini artırmaqdır. Sıxılma dərəcəsi dedikdə, porşenin aşağı ölü nöqtəsində olduqda işçi qarışığının silindrdəki həcmnin, porşenin yuxarı ölü nöqtəsində olduqda işçi qarışığının həcminə olan nisbəti nəzərdə tutulur. Sıxılma dərəcəsini artırmaqla yanma dərəcəsini artırmaq olur ki, bu da maksimal və orta səmərəli təzyiğin artmasına və həmçinin atmosfərə buraxılan qazlar ilə gedən istiliyin miqdarının azalmasına səbəb olur.

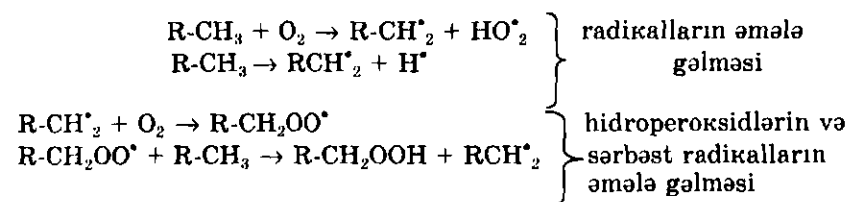
Sıxılma dərəcəsini 5,2-dən 8-ə qədər artırmaqla, kənar olunan qazlarla və soyuducu su ilə itən istiliyin azalması hesabına mühərrikin gücünün artmasına və eləcə də yanacağın vahid sərfinin azalmasına nail olunur.

Sıxılma dərəcəsini artırmaqla gücün cüzi miqdarda artdığı, alışma zamanı yaranan təzyiğin isə çox sürətlə artması aşkar edilmişdir. Deməli, sıxılma dərəcəsini müəyyən həddə qədər artırmaq olar. Müəyyən həddən sonra isə yanacağın qeyri-normal yanması, yəni detonasiya hadisəsi baş verə bilər.

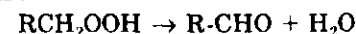
Detonasiya hadisəsi əsas etibarilə yanacağın kimyəvi tərkibindən və sıxılma dərəcəsindən, müəyyən qədər də havanın artıqlıq əmsalından, mühərrikin yanma kamerasının quruluşundan, dirsəkli valın dövrlər sayından və s. asılı olaraq baş verir. Detonasiya hadisəsi mühərrik üçün çox təhlükəlidir. Tədqiqatçılar bu hadisəni əvvəllər mühərrikin quruluşu ilə əlaqələndirmişlər. Lakin sonrakı tədqiqatların nəticəsi göstərdi ki, detonasiya hadisəsi yuxarıda göstərilən səbəblərdən baş verir. Detonasiya əsasən mühərrikdə yanacağın qeyri-normal yanması nəticəsində yaranır. Detonasiya zamanı şamdan verilən qılgımdan alışmadan sonra işçi qarışığının yalnız bir hissəsi adi sürətlə yanır. Yanacağın bir hissəsi alov cəbhəsindən kənardakı hissələrdə (15-20%-ə qədər) ani olaraq öz-özünə alışır, nəticədə alovun yayılma sürəti 1500-2500m/san-yə çatır, təzyiq isə tədricən deyil, sıçrayışla artır. Təzyiğin belə kəskin dəyişməsi detonasiya dalğasının zərbələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Silindrin divarlarına belə dalğaların vurduğu zərbələrdən silkələnmə və metal cingiltili səslər əmələ gəlir ki, bu da detonasiya ilə yanmanın ən başlıca xarici əlamətlərindən biri hesab olunur. Xaric olu-

nan qazlarla birlikdə qara tüstü topalarının kənar olması və həmçinin də silindrin divarlarının qızması detonasiya ilə yanmanın başqa xarici əlaməti hesab olunur. Detonasiya hadisəsi müxtəlif vasitələrlə (sıxılma dərəcəsinin artırılması və təyyarə mühərriklərində nadduv) əldə edilmiş müsbət nəticələri nəinki, heçə çıxarır, hətta mühərrikin normal işini pozaraq onun xarab olmasına və bəzən də sıradan çıxmasına səbəb olur. Detonasiya hadisəsinin baş verməsi yanacağın tərkibini təşkil edən karbohidrogenlərin oksidləşmə və yanma reaksiyalarının kinetik və kimyəvi xüsusiyyətlərində öz izahını tapdı. Bu reaksiyalar çox mürəkkəb olub, zəncirvari-radikal mexanizmi ilə gedir və temperaturdan daha çox asılıdır. Sorulma və sıxılma zamanı işçi qarışığının yanmaya ilkin kimyəvi hazırlığı gedir. Yanacağın tərkibində olan karbohidrogenlər havanın oksigenilə oksidləşmə reaksiyasına daxil olur.

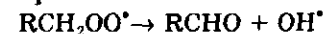
İlk aralıq məhsul kimi, hidroperoksidlər alınır. Bunlar davamsız yüksək aktiv birləşmələr olub, sərbəst radikallara parçalanaraq yeni karbohidrogen molekullarını yeni kimyəvi reaksiyalara cəlb edirlər. Nəticədə yeni aktiv mərkəzlər yaranır, yəni zəncirvari reaksiyalar genişlənməyə başlayır. Buna parafin karbohidrogenlərinin misalında baxaq:



Temperaturun yüksəlməsi ilə hidroperoksidlər aldehidlərə parçalanır:



Həmçinin peroksid radikalları da aldehid və hidrosil radikallarına parçalanır:



Reaksiya qarışığında toplanan RCH_2^* , OH^* , RCH_2OO^* və s. radikalları çox aktiv olub ilkin karbohidrogenlərin sonra-

kı oksidləşməsi üçün avtokatalizator rolunu oynayır.

Aydındır ki, yanacağın tərkibində olan yüksək molekullu karbohidrogenlər daha asan oksidləşir və nəticədə reaksiya karbon zəncirinin parçalanması ilə gedir. İşçi qarışığın qığılcımdan alışımasından sonra, temperaturun və təzyiğin artması ilə əlaqədar zəncirvari reaksiyalar - alov qabağı oksidləşmə kəskin sürətlənir. Alov cəbhəsinin qabağındakı işçi qarışıqda peroksidlərin qatılığı artır və soyuq alov yaranır. İşçi qarışıqda soyuq alovun yayılması nəticəsində peroksidlərin, aldehidlərin, sərbəst radikalın miqdarı artmağa başlayır. Qarışığın bu cür aktivləşməsi ikinci soyuq alovun yaranmasına səbəb olur və temperatur daha da artır. Qarışığın yanmayan hissəsində karbon-oksidin və müxtəlif aktiv hissəciklərin qatılığı artır. Yanmayan hissənin yarısından çox hissəsi oksidləşmə reaksiyasına məruz qalır. Nəticədə yanacağın yerdə qalan həyəcanlanmış hissəsi karbon qazı ilə birlikdə öz-özünə alışıb yanır. Beləliklə, soyuq alov isti alovla çevrilir ki, bu da detonasiya dalğasının yaranmasına və təzyiğin sıçrayışla artmasına səbəb olur. Deməli, həyəcanlanmış yanacağın qalan hissəsinin detonasiya ilə yanması, yüksək aktiv hissəciklərin qatılığının müəyyən həddə çatması ilə əlaqədar olub, onun partlayış sürətilə yanmasına səbəb olur və nəticədə bütün yanmayan isti işçi qarışıq anı olaraq öz-özünə alışı (Sokolik nəzəriyyəsi). Şübhəsiz ki, yaranmış işçi qarışıqda peroksidlərin əmələ gəlmə sürəti nə qədər yüksək olarsa, partlayışla yanma da o qədər yüksək olar və alov cəbhəsinin normal yayılması detonasiyaya tez keçər və detonasiyanın əlamətlərinə güclü təsir göstərir. Buradan aydın olur ki, detonasiyanın yaranması və onun intensiv olub-olmamasında yanacağın kimyəvi tərkibi əsas rol oynayır. Belə ki, müxtəlif sinif və quruluşlu karbohidrogenlərin müəyyən şəraitdə oksidləşməyə meyilliyinin bir-birindən kəskin fərqləndiyi məlumdur. Bu barədə əvvəldə neft karbohidrogenlərinin kimyəvi xassələri bəhslərində ətraflı məlumat verilmişdir. Əgər alov qabağı oksidləşmə şəraitində yanacağın tərkibində nisbətən çətin oksidləşən birləşmələr (şaxəli quruluşlu parafinlər, aromatiklər) üstünlük təşkil edərsə, partlayışla yanma baş vermir, qarışıqda aktiv hissəciklərin qatılığı artmır və

ona görə də yanma detonasiyasız adi (normal) sürətlə gedir.

Qeyd olunduğu kimi, istər avtomobil və istərsə də aviasiya benzinlərinin detonasiyaya qarşı davamlılığı onun karbohidrogen tərkibindən asılı olur. Aromatik karbohidrogenlərin detonasiyaya qarşı davamlılığı daha yüksək (100-ə yaxın və ya daha çox), çeşidliliyi isə 200-dən artıq olur. Yan zəncir şaxələnmiş quruluşda olduqda (zəngin qarışıqda) detonasiyaya qarşı davamlılıq daha da artır.

Normal quruluşlu parafinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığı isə ən aşağıdır, özü də molekulların kütləsinin artması ilə bu göstərici daha da aşağı düşür. Molekulların kütləsi ilə detonasiya davamlılığı arasında demək olar ki, xətti asılılıq mövcuddur. Pentandan başlayaraq bu sıra birləşmələrin detonasiyaya qarşı davamlılığı kəskin azalır. İzo-parafinlərin və olefin karbohidrogenlərinin normal quruluşlu parafinlərlə müqayisədə antidetonasiya xassəsi daha yüksək olur. Şaxələnmə dərəcəsinin artması və molekulların kütləsinin azalması ilə detonasiya davamlılığı da artır.

Naftenlər detonasiya davamlılığına görə parafin karbohidrogenləri ilə aromatik karbohidrogenləri arasında aralıq yer tutur. Naften sıra karbohidrogenlər benzin üçün qiymətli komponentlər hesab olunur. İstər naften və istərsə də aromatik sıra karbohidrogenlərdə normal alkil qrupunda karbon atomlarının sayı artdıqca, onların detonasiyaya qarşı davamlılıqları azalır.

Olefin karbohidrogenlərinin həssaslığı (tədqiqat və motor üsulu arasındakı fərq) daha yüksək olur. Aromatik sıra karbohidrogenlərinin həssaslığı isə bundan bir qədər aşağı olur. Parafin karbohidrogenləri üçün bu fərq çox azdır, otkan ədədi aşağı olan yüksək molekullu parafin sırası birləşmələrinin həssaslığı isə mənfidir.

Müxtəlif proseslərdən alınan benzinin antidetonasiya xassəsi onun tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərlə müəyyən olunur. Tərkibi əsas etibarilə normal quruluşlu parafinlərdən ibarət olan düz distillə benzinləri ən aşağı detonasiya davamlılığına malik olur. Qaynama sonu yüksəldikcə, detonasiyaya qarşı davamlılıq daha da aşağı düşür. Naften əsaslı neftlər istisnaqlı (Azərbaycan, Saxalin və s.) təşkil edir. Belə neftlərdən alınan benzinin otkan ədədi

71-73 (40-50 vahidə qarşı) vahid olur. Ancaq belə neftlərin ehtiyat mənbələri məhduddur.

Düz distillə benzinlərinin oktan ədədini artırmaq üçün onlar termokatalitik çevrilmələrə uğradılır. Əmtə benzininin oktan ədədini artırmaq üçün yüksək oktan ədədli komponentlərdən və xüsusi antidetonatorlardan istifadə olunur.

Detonasiya hadisəsinin yaranmasına yanacaqın Kimyəvi tərkibi ilə yanaşı, müəyyən qədər mühərrikin yanma kamerasının quruluşunun və onun istismar şəraitinin də təsiri vardır. Demək olar ki, sıxılma dərəcəsini artırıqda və nadduvdan* (təyyarə mühərriklərində) istifadə etdikdə, hər iki halda temperatur və təzyiq artır, bununla da detonasiya hadisəsinin yaranmasına şərait yaranır. Əvvəldə göstəriləyi kimi, bu halda peroksidlərin qatılığının artması və parçalanma imkanı artır.

Müasir avtomobil mühərriklərində sıxılma dərəcəsi $\epsilon = 6,5-8$ -dir və bunun daha da artırılması nəzərdə tutulur. Əgər buna nail olunarsa, onda həm mühərrikin gücü artar və həm də yanacağa qənaət olunur.

Beləliklə, mühərrikin quruluşunun yaxşılaşdırılmasının vacibliyi ilə mühərrikin istismarının detonasiyasız mümkün olmaması ziddiyyəti yaranır. Bu ziddiyyət yanacağın keyfiyyətini artırmaqla (izoqurluqlu parafinləri artırmaqla) və antidetonatorlardan istifadə etməklə aradan aldırılır.

Havanın artıqlıq əmsalı (α) ilə xarakterizə olunan avtomobil yanacaq qarışığının da detonasiyaya müəyyən qədər təsiri vardır:

$$\alpha = L/L_0$$

burada, L - mühərriyə daxil olan havanın həqiqi miqdarı (q-la); L_0 - 1 kq yanacağın tam yanması üçün lazım olan

* Nadduv - yüksək təzyiq altında mühərrikin hava ilə doldurulması deyilir. Silindirdə havanın miqdarının çoxalması, oraya çoxlu yanacağın verilməsinə imkan yaradır ki, bu da mühərrikin gücünü artır. Nadduv mühərrikin səmada gücünün sabit qalmasına, yerdə isə masına səbəb olur. Nadduvun köməyi ilə atmosferin yuxarı təbəqələrdə porşenli təyyarə mühərriklərində hava çatışmazlığını aradan qaldırmaq olur.

havanın nəzəri miqdarıdır (kq-la).

Doymuş karbohidrogenlər və benzin üçün $L_0=15$ kq, aromatik karbohidrogenlər üçün isə $L_0=13,5$ kq-dır.

Qarışıq yanacaqda zənginləşdikdə ($\alpha < 1$) və eləcə də kasıblaşdıqda ($\alpha > 1$) detonasiya azalır. $\alpha=0,95-1,05$ olduqda, başqa sözlə qarışıqda yanacaq - hava nisbəti nəzəri qiymətə yaxındırsa, detonasiyaya meyillilik daha da artır. Praktikada $\alpha=0,6-0,8$ olduqda - zəngin, $\alpha=0,9-1,5$ olduqda isə kasıb qarışıq adlanır.

Qığılcımla yandırılan porşenli aviasiya mühərriklərinin gücü nadduvun hesabına artırılır və təyyarə yerdən uçuşa qalxır. Bu zaman baş verəcək detonasiyanın qarşısını almaq üçün işçi qarışığını zənginləşdirmək lazım gəlir, bu isə yanacağın artıq işlənməsinə səbəb olur. Normal iş şəraitində kasıb işçi qarışığından istifadə olunur.

Detonasiyanın yaranmasına həmçinin yanma kamerasının quruluşunun, dövrlər sayının, silindrdə qurum çöküntüsünün toplanmasının və başqa amillərin də təsiri vardır.

Detonasiyaya qarşı davamlılıq (DD) və ya karbohidrogenlərin və yanacağın antidetonasiya xassəsi bir silindri stasionar mühərriklərdə təyin edilir. Detonasiya davamlılığını müəyyən etmək üçün istifadə olunan bütün üsullar tədqiq olunan yanacağın etalon qarışıqla (yanacaq) müqayisə olunmasına əsaslanır. Əsas etalon yanacaq kimi izooktan (və ya etalon) 2'2'4-trimetilpentan, detonasiya davamlılığının ölçüsü kimi isə oktan ədədi qəbul olunur.

Standart sınaq şəraitində detonasiya davamlılığı tədqiq olunan yanacağın detonasiya davamlılığına ekvivalent etalon qarışıqda olan izooktanın həcmi miqdarına (faizlə) **oktan ədədi** deyilir. Etalon qarışıq, izooktanın (2'2'4-trimetilpentan) n-heptanla müxtəlif nisbətlərdə qarışığından hazırlanır.

İzooktanın oktan ədədi şərti olaraq 100, n-heptanın isə sıfır qəbul olunur. Beləliklə normal sınaq şəraitində tədqiq olunan benzinin oktan ədədi 80% izooktan və 20% n-heptan qarışığına (etalon tərkib) ekvivalentdirsə, onda həmin benzinin oktan ədədi 80 qəbul olunur. Oktan ədədi - avtomobil benzinləri, traktor kerosinləri və liqro-

inlər, həmçinin kəsib qarışıqda və nadduvsuz işləyən təyyarə benzinləri üçün normalaşdırılmış göstəricidir.

Oktan ədədi çox ciddi standart şəraitdə, xüsusi sınaq qurğularında təyin olunur. Oktan ədədini təyin etmək üçün bir-birindən fərqlənən (sınaq şəraitinə görə) bir neçə üsuldən istifadə olunur. Məsələn, motor üsulu (MÜ), tədqiqat üsulu (TÜ) və s. Müxtəlif üsullarla təyin olunmuş oktan ədədi bir-birindən fərqlənir. MÜ və TÜ daha geniş yayılmışdır. Motor və tədqiqat üsulları ilə təyin olunmuş oktan ədədləri arasındakı fərqlə yanacaqın həssaslığı deyilir.

Motor üsulu mühərrikin daha sürətli iş rejimində benzinin antidetonasiya xassəsini dəqiq xarakterizə edir. Tədqiqat üsulu yanacağın şəhər şəraitində istifadəsində (hərəkət çox da sürətli olmadıqda) onun xassəsini daha dəqiq göstərir. Tədqiqat üsulu ilə tapılan oktan ədədi həmişə motor üsulu ilə təyin edilən oktan ədədindən bir neçə vahid yüksək olur. Ona görə də oktan ədədinin hansı üsulla təyin olunması göstərməlidir.

Oktan ədədi 100-dən yuxarı olan benzinlərin detonasiya davamlılığı əvvəllər temperatur üsulu ilə təyin edilirdi. Üsul, silindrin divarlarının temperaturunun ölçülməsinə əsaslanır. Şübhəsiz ki, yanacaq nə qədər güclü detonasiya ilə yanarsa, silindrin divarları da o qədər çox qızar. Hazırda benzinlərin detonasiya davamlılığı TÜ ilə təyin olunur. Etalon kimi, antidetonator əlavə edilmiş izooktan qəbul edilir.

Benzinlərin detonasiya davamlılığını xarakterizə edən son göstərici yol oktan ədədi (YOƏ) olub, bilavasitə yol sınağı ilə təyin olunur.

Yol oktan ədədi ilə, başqa üsullarla təyin olunmuş oktan ədədləri, həmçinin benzinin tərkibində olan olefin və tetraetilqurğuşunun miqdarı arasındakı asılılıq aşağıdakı düsturlardan aydın görünür:

$$YOƏ = 22,1 + 0,363TÜOƏ + 0,418MÜOƏ - 0,12(\% \text{olefin}) + 0,845(TEQ, \text{ml/l})$$

Çeşidliyi (sortluluğu) yüksək olan benzinlər üçün:

$$YOƏ = 42,9 + 0,273TÜOƏ + 0,313MÜOƏ - 0,48(\% \text{-olefin}) + 1,1(TEQ, \text{ml/l})$$

Təyyarə benzinlərinin detonasiya davamlılığını xarakterizə etmək üçün oktan ədədindən əlavə, sortluluq göstəricisindən də istifadə olunur.

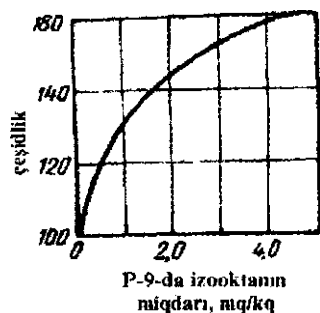
Mühərrik zəngin qarışıqla işlədikdə və nadduvsuz istifadə olunduqda təyyarə benzinlərinin detonasiya davamlılığını xarakterizə edən sortluluq adlanan göstərici normalaşdırılmışdır.

Sortluluq - tədqiq olunan yanacaqda işləyən mühərrikin gücünün sortluluğu 100 qəbul olunan etalon izooktanla işləyərkən verdiyi gücdən nə qədər (%-lə) çox olmasına deyilir. Məsələn, benzinin sortluluğunun 130 olması onu göstərir ki, sınaq qurğusunda nadduvsuz istifadə olunmaqla və zəngin qarışıqda tədqiq olunan yanacağın gücü təmiz izooktanla işlədikdə alınan gücdən 30% çoxdur.

Beləliklə, təyyarə yanacaqlarının detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi və sortluluq kimi iki göstərici ilə xarakterizə olunur. Oktan ədədi kəsib işçi qarışıqda ($\alpha = 0,85-1,1$) nadduvsuz istifadə etmədən, sortluluq isə sonuncudan istifadə olunmaqla, zəngin qarışıqda ($\alpha = 0,6-0,7$) birsilindrlı mühərriklərdə təyin olunur. Etalon yanacaq kimi, etil mayesi əlavə edilmiş texniki etalon izooktandan istifadə olunur. Sınaq aşağıdakı şəraitdə aparılır: mühərrikin dövrlər sayı - 1800/dəq; sıxılma dərəcəsi - 7,3; havanın artıqlıq əmsalı - 0,6 - 0,7; soyuducu mayenin temperaturu - 190°C; səpələnən yanacağın təzyiqi - 8,4MPa.

Sınaq zamanı etil mayesi ilə texniki izooktanın ehtiva qarışığı hazırlanır ki, mühərrikin gücü yoxlanan yanacağın verdiyi gücə bərabər olsun. Bu qiymət təyin edildikdən sonra yoxlanan yanacağın çeşidliliyi qrafikdən (şəkil 13.2) tapılır və yuvarlaqlaşdırılır.

Benzinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onlara aşqarlar (antidetonatorlar) əlavə edilir. Bu məqsədlə işlədilən aşqarlar benzinin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsir göstərmir. Detonasiyaya davamlılığı artırmaq üçün ən əlverişli və son vaxtlara qədər geniş yayılmış üsul əmtəə benzinlərinə alkilqurğuşun antidetonatorlarının, xüsusən tetraetil- və ya tetrametilqurğuşunun etil mayesi şəklində əlavə edilməsidir. Etil mayesi əlavə edilmiş benzinlər etillənmiş benzin adlanır.



Şəkil 13.2. Benzinlərin çeşidliyini təyin etmək üçün qrafik.

Bütün aviasiya benzinlərinin detonasiasiyaya davamlılığını tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq üçün onlara etil mayesi əlavə edilir. Yanma kamerasında yüksək temperaturda tetraalkilqurğuşunun (tetraetil) parçalanması nəticəsində sərbəst alkil radikalları və qurğuşun əmələ gəlir. Sokolik nəzəriyyəsinə görə sərbəst radikallar, yanacaq-hava mühitində alovlanmada peroksidlərin əmələ gəlməsini ləngidir. Bu isə alov cəbhəsi qabağı onların qatılığının azalmasına səbəb olur və buna görə də normal yanmanın detonasiasiyaya keçməsi çətinləşir.

Sərbəst atomar qurğuşun həmin şəraitdə qurğuşun-4-oksiddə oksidləşir. Sonuncu hidroperoksidlərlə reaksiyaya girərək, onları parçalayır və nəticədə az aktiv oksidləşmə məhsulları və qurğuşun-2-oksidi alınır.



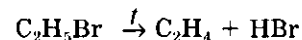
Qurğuşun-2-oksidi oksidləşməyə məruz qalaraq aktiv qurğuşun-4-oksiddə çevrilir, sonuncu yenidən hidroperoksidlərlə reaksiyaya girir və beləliklə də radikal oksidləşmə prosesinin qarşısı alınır, bu isə əslində detonasiasiyanın qarşısının alınması deməkdir.

Tetraetilqurğuşun tetrametilqurğuşuna nisbətən daha geniş yayılmışdır. Sonuncu yüksək aromatikləşmiş, oktan ədədi yüksək benzinlər üçün daha səmərəli hesab olunur. Lakin bundan aviasiya benzinlərinin istehsalında istifadə olunmur. Belə ki, bu halda zəngin qarışıqlarda benzinin sortluluğu üçün tələb olunan səviyyəni əldə etmək olmur. MDB ölkələrində yalnız tetraetilqurğuşundan istifadə olunur.

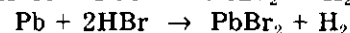
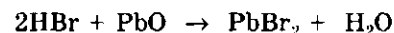
Alkilqurğuşun antidetonatorları müxtəlif karbohidrogenlərin oktan ədədlərini müxtəlif dərəcədə artırır. Alkilqurğuşun antidetonatorlarının benzinə əlavə edilməsi ilə detonasiasiyaya davamlılığın artma qabiliyyətinə qəbul etmə deyilir. Tetraetilqurğuşunun parafin karbohidrogenləri qəbul etməsi daha yüksək olur. Aromatik və olefin karbohidrogenləri üçün qəbul etmə aşağı olur. Naften karbohidrogenləri isə aralıq yer tutur. Müxtəlif benzinlərdə kükürlü birləşmələrin miqdarı artdıqca (xüsusilə merkaptanlar və disulfidlər), onların tetraetilqurğuşunu qəbul etməsi azalır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, mühərrik etilləşmiş benzinlə işlədikdə yanma kamerasında ərimə temperaturu yüksək (880°C) olan qurğuşun-oksidi alınır. Sonuncunun alovlanmanı təmin edən şamların elektrodlarında, porşenin diblərində və yanma kamerasının divarlarında tədricən toplanması mühərrikin normal işinə mənfi təsir göstərir, onun ömrünün xeyli azalmasına səbəb olur. Qurğuşun-oksidi çöküntüsünün əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün etil mayesinin tərkibinə etil-bromid (C₂H₅Br) və ya dibrompropan daxil edilir.

Yanma kamerasında qurğuşun-oksidi bu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, ərimə temperaturu aşağı olan qurğuşun-bromidə çevrilir. Əvvəlcə etil-bromid temperaturun təsiri ilə hidrogen-bromidə və etilənə parçalanır:



sonra isə



Beləliklə, qurğuşun, qurğuşun-bromid şəklində işlənmiş qazlarla birlikdə yanma kamerasından kənar edilir. Burada etil mayesinin ikinci komponenti olan etil-bromid, qurğuşunun daşıyıcısı rolunu oynayır. Etil mayesinə əlavə edilmiş rəngin (boyanın) funksiyası, benzinin etilləşmiş olduğunu, yəni onun zəhərli olmasını göstərməkdir. İşlədilən daşıyıcıdan asılı olaraq, etil mayesi iki markada buraxılır: etil-bromidlə R-9, dibrompropanla P-2. İstər alkilqurğuşun antidetonatorları və istərsə də onun yanma məhsulları çox zəhərliyədir. Ona görə də 1970-ci ildən avtomobil benzinləri istehsalında etil mayesindən istifadə

olunmasından boyun qaçırmaq meyli yaranmışdır. Artıq bir çox ölkələrdə etilləşmiş benzinlərdən istifadə olunması qadağan edilmişdir. Etilləşmiş benzinlər çox zəhərli olduğundan avtomobillərdə işlənmiş qazların tam yanmasına nail olmaq üçün katalizatorlardan geniş istifadə etmək olmur, çünki qurğusunun yanma məhsulları katalizatoru zəhərləyir.

Rusiya Federasiyasında benzinin istehsalında onların detonasiyaya davamlılığını yüksəltmək üçün alkil qrupunun antidetonator alternativi kimi, manqan və dəmirin üzvi birləşmələrindən, aromatik aminlərdən istifadə olunur. Hazırda bir çox ölkələrdə yüksək oktanlı benzin istehsalında metilülçübutil efirindən geniş istifadə olunur.

13.4. Avtomobil benzinlərinin növləri, keyfiyyəti və tərkibi

MDB ölkələrində avtomobil benzinləri aşağıdakı markalarda istehsal olunur: A-72, A-76, Aİ-91, Aİ-93 və Aİ-95. İlk iki marka üçün rəqəmlər (72 və 76) motor, sonrakı rəqəmlər isə (91, 93 və 95) tədqiqat üsulu ilə təyin olunmuş oktan ədədlərini göstərir. A-72 benzinini praktiki olaraq istehsal olunmur. Ümumiyyətlə, ümumi avtomobil parkında yüngül nəqliyyat növünün artması ilə əlaqədar aşağı oktanlı benzinə olan tələbatın azalması və yüksək oktanlı benzinin işlənməsinin isə hiss olunacaq qədər artması nəzərə çarpır.

A-92 benzininə olan tələbat böyükdür. Ümumi istehsal həcmində A-76 benzininin payı da az deyil. Göstərilən benzinlərin istehsalı üçün texniki şərtlərdə (TŞ), həmçinin A-80 və A-96 markalı oktan ədədləri uyğun olaraq 80 və 96 olan benzinlər (tədqiqat üsulu ilə) də nəzərdə tutulur. Bu benzinlər əsasən xaricə ixrac üçündür. Tədqiqat üsulu ilə oktan ədədi 98 olan Aİ-98 benzinini də istehsal olunur. A-76, A-80, Aİ-91, A-92 və A-96 benzinləri etil mayesindən istifadə olunmaqla buraxılır. Az etilləşmiş Aİ-91 benzinini 0,15q/dm³ qurğusun saxlamaqla ayrıca TŞ ilə buraxılır. Aİ-95 və Aİ-98 benzinlərinin istehsalında alkilqurğusun antidetonatorundan istifadə olunmur. Avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan tələblər (texniki normalar) cədvəl 13.1-də verilmişdir. ГОСТ 2084-77 üzrə hazırlanan bütün benzinlər buxarlanma göstəricilərinə görə iki yerə bölünür: yay və qış. İxrac benzinlərinin və bütün fə-

sillər üçün benzinin texniki normaları cədvəl 13.2-də verilmişdir.

Cədvəl 13.1
Avtomobil benzinləri üçün texniki normalar
(ГОСТ 2084-77)

Göstəricilər	A-72 etilləşməmiş	A-76		A-91	A-93	A-95
		etilləşməmiş	etilləşmiş	etilləşməmiş	etilləşməmiş	etilləşməmiş
Detonasiyaya davamlılığı: oktan ədədi, azı: motor üsulu	72	76	76	82,5	85	85
Tədqiqat üsulu	Normalaşdırılmır			91	93	95
Qurğusunun miqdarı, (kütlə) q/dm ³ , çoxu	0'013	0'013	0'17	0'013	0'013	0'013
Fraksiya tərkibi: Benzinin q.b., temperaturu °C, azı:						
Yay	35	35	35	35	35	30
Qış	Normalaşdırılmır					
Benzinin 10%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	70	70	70	70	70	75
Qış	55	55	55	55	55	55
Benzinin 50%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	115	115	115	115	115	120
Qış	100	100	100	100	100	105
Benzinin 90%-nin distillə temperaturu, °C, çoxu:						
Yay	180	180	180	180	180	180
Qış	160	160	160	160	160	160
Benzinin qaynama sonu, °C, çoxu:						
Yay	195	195	195	205	205	205
Qış	185	185	185	195	195	195
Kolbada qalıq, % çoxu	1'5	1'5	1'5	1'5	1'5	1'5
Qalıq və itici, % çoxu	4'0	4'0	4'0	4'0	4'0	4'0
Benzinin doymuş bux. təz., kPa:						
Yay, çoxu	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
Qış	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3	66,7- 93,3
Turşuluq, mq KOH/100sm ³ , çoxu:	3'0	1'0	3'0	1	0'8	2'0
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu:						
İstehsal yerində	5'0	5'0	5'0	5'0	5'0	5'0
İstifadə yerində	10'0	10'0	10'0	10'0	10'0	10'0
Benzinin istehsal yerində induksiya dövri, dəq, azı:	600	120	900	900	1200	900
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu:	0'10	0'10	0'10	0'10	0'10	0'10

Qeyd:

1. Bütün markalı benzinlərdə mis lövhə üzərində sınaq - dözürlü; suda

həll olan turşu və qələvinin miqdarı, mexaniki qarışıq və su - yoxdur; 20°C-də sıxlıq - normalaşdırılır, mütləq təyin olunmalıdır.

2. Baş sanitar həkimin etiləşmiş mayenin istifadə olunmasını qadağan etdiyi şəhər və rayonlarda, həmçinin müəssisələrdə yalnız etiləşməmiş benzinlər işlədilir.

3. Cənub rayonlarına məxsus aşağıdakı fraksiya tərkibinə malik benzinlərin buraxılmasına icazə verilir: 10% -i 75°C-dən yuxarı olmadan distillə olunmalı; 50% -i 120°C-dən yuxarı olmadan distillə olunmalıdır.

4. Katalitik riforminq komponentlərindən istifadə etməklə hazırlanan yay benzinləri üçün qaynama sonunun 205°C-dən yuxarı olması və qış üçün isə qaynama sonu yuxarı olmasına icazə verilir.

Cədvəl 13.2

İxrac avtomobil benzinləri və Aİ-98 üçün texniki normalar

Göstəricilər	A-80	A-92	A-96	Aİ-98
Sıxlıq, kq/m ³ , temperaturda: 20°C, çoxu 15°C	755	770	770	Normalaşdırılmır Təyin olunmalıdır
	Normalaşdırılır			
Deton. davam., oktan ədədi, azı:				
Tədqiqat üsulu	80	92	96	98
Motor üsulu	76	83	85	89
Qurğuşunun miq. (kütlə), q/dm ³ , çoxu:				
etiləşmiş benzin	0,15	0,15	0,15	-
Etiləşməmiş benzin	0'013	0'013	0'013	0'013
Fraksiya tərkibi: benzinin q.b., °C azı				
Distillə temperaturu, °C, çoxu:				
10%	70	75	75	75
50%	120	120	120	120
90%	190	190	190	190
q. s. temperaturu, °C, çoxu:	215	215	215	215
Kolbadakı qalıq, %, çoxu	1'15	1'15	1'15	1'15
Qalıq və itki, %, çoxu	4'0	4'0	4'0	4'0
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, kPa (mm. c. st.), çoxu	79'9 (600)	79'9 (600)	79'9 (600)	79'9 (600)
Turşuluq, mq KOH/100sm ³ , çoxu	3'0	3'0	3'0	3'0
Həqiqi qatranın miq., mq/100 sm ³ çoxu	5'0	5'0	5'0	5'0
İstehsal yerində, induk. dövrü, dəq., azı	600	600	600	600
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0'05	0'05	0'05	0'1
Həkim sınağı	Mənfi			
Rəngi	Rəngsiz və ya açıq-sarı			
Merkaptan kükürd. küt. payı, %, çoxu:	0'001	0'001	0'001	-
Benzolun miqdarı, % (həcmi), çoxu	-	-	-	5'0
MTBE kütlə payı, çoxu	-	-	-	12

Qeyd. Bütün markalı benzinlər üçün: mis lövhəsi üzərində sınaqda - dözür, suda həll olan turşular və qələvilərin miqdarı, mexaniki qarışıq və su - iştirak etmir.

MDB ölkələrində hazırlanan GOCT 2084-77 avtomobil benzinlərinin göstəriciləri, beynəlxalq normalardan xeyli fərqlənir (xüsusilə ekoloji tələblərə görə). Ona görə də Ru-

siya öz benzinlərinin rəqabətdə rolunu artırmaq və onların keyfiyyətinin Avropa standartları səviyyəsinə çatdırılması məqsədilə 1999-cu il tarixdən qüvvədə olan yeni GOCT P 51105-97 «daxili yanma mühərrikləri üçün yanacaq» işləyib hazırlamışdır.

Etiləşməmiş benzin. Texniki şərtlər. Standarta uyğun olaraq, Rusiyada yalnız etiləşməmiş benzinlər istehsal olunacaqdır (qurğuşunun maksimum miqdarı 0'01q/dm³).

Tədqiqat üsulu ilə oktan ədədindən asılı olaraq, dörd markada benzin müəyyən edilmişdir: «Normal-80», «Requlyar-91», «Premium-95», «Super-98». «Normal-80» A-76 benzinini ilə yanaşı, yük avtomobillərində istifadə olunur. Etiləşməmiş «Requlyar-91» benzinini avtomobillərin istismarında etiləşmiş A-93 benzinini əvəz edir. «Premium-95» və «Super-98» benzinləri tamamilə Avropa standartlarına cavab verir, neft bazarında rəqabət gücünə malikdir və MDB ölkələrinə gətirilən xarici avtomobillərdə istifadə olunur.

Etiləşməmiş benzinlərə keçməyi sürətləndirmək məqsədilə etil mayesinin əvəzedicisi kimi manqanlı anti-detonatordan istifadə olunmasına icazə verilir. Göstərilən antidetonatorlardan «Normal-80» markalı benzinə çoxu 50mq Mn/dm³, «Requlyar-91»-ə 18mq Mn/dm³ əlavə edilir. Avropa tələblərinə uyğun olaraq benzolun miqdarının məhdudlaşdırılması ilə əlaqədar, «benzolun həcmi payı»nın ən çoxu 5% göstəricisi daxil edilmişdir. 15°C temperaturda sıxlıq göstəricisi norması müəyyən edilmişdir. Kükürdün kütlə payına qoyulan norma 0'05%-ə qədər ola bilər. Avtomobillərin normal istismarını təmin etmək və benzinlərin səmərəli istifadəsi üçün hava şəraiti müxtəlif olan rayonlarda GOCT-16350-80 üzrə beş sinif buxarlanma daxil edilmişdir. Verilmiş həcmdə benzinin distillə temperaturu ilə yanaşı, 70, 100 və 180°C temperaturlarda buxarlanan benzinin həcmində təyin edilməsi nəzərdə tutulur və bu məqsədlə «buxarlanma indeksi» göstəricisi daxil edilmişdir. 1997-ci il standartına Rusiya normaları ilə yanaşı, beynəlxalq sınaq metodları (ISO, EN, ASTM) da daxil edilmişdir. Yeni standarta görə avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan tələblər, normalar və buxarlanma xarakteristikaları 13.3-4 cədvəllərində verilir.

Cədvəl 13.3

Avtomobil benzinlərinin keyfiyyətinə qoyulan normalar və tələblər (QOST P-51105-97)

Göstəricilər	Normal-80	Requlyar-91	Premium-95	Super-98	Sınaq üsulu
Ortan ədədi, azı: motor üsulu	76,0	82,5	85,0	88,0	ГОСТ 551-82 və ya ASTM D 2700, ISO 5163-90
tədqiqat üsulu	80,0	91,0	95,0	98,0	ГОСТ 82226-82 və ya ASTM D 2699-94 ISO 5164-90
Qurğuşunun miqdarı, q/dm ³ , çoxu		0`010			ГОСТ 28828-90 və ya ASTM D 3237-90, EN 237
Manqanın miqdarı, mq/dm ³ , çoxu	50	18	-	-	7,2 bəndi üzrə ГОСТ P 51105-97 və ASTM D 3831-94
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu		5,0			ГОСТ 1567-83 və ya ASTM D 381-94 EN-5
Benzinin induksiya dövrü, dəq., azı		360			ГОСТ 4039-88 və ya ASTM D 525-95, ISO 7536-94
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu		0`05			ГОСТ 50442-92 və ya ASTM D-1266-91, ASTM D-2622-94, ASTM D 4294-90, ISO 8754-92
Benzolun həcmle payı, %, çoxu		5			ГОСТ 29040-90 və ya ASTM D 4420-94, ASTM D 3606-92, ASTM D 4053-91, EN-238
Mis lövhəsi üzərində Sınaq	Davam gətirir, sinif 1				ГОСТ 6321-92 və ya ASTM D 130-94, ISO 2160-85
Xarici görünüşü	Təmiz, şəffaf				7,3 b. üzrə, ГОСТ P 51105-97
15°C-də sıxlıq, κq/m ³	700-750	725-780	725-780	725-780	ГОСТ P-51069-97 və ya ASTM D 1298-90, ASTM D 4294-90, ASTM D 4052-91, ISO 3675-93, ISO 38-38-83

Qeyd:

1. Manqanın miqdarı yalnız manqanlı antidetonatorlu benzinlər üçün təyin edilir.
2. Dövlət ehtiyat anbarlarında və müdafiə nazirliklərində uzun müddət (5 il) saxlanan avtomobil benzinləri üçün induksiya dövrü ən azı 1200 dəq. olmalıdır.

Cədvəl 13.4

Bütün markalı benzinlərin buxarlanma xarakteristikaları

Göstəricilər	Sinif					Sınaq üsulları
	1	2	3	4	5	
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, Kpa	35-70	45-80	55-90	60-95	80-100	ГОСТ 1756-52 və ya ГОСТ 28781-90, ASTM D-323-94, ASTM D 4953-93, EN 12
Fraksiya tərkibi: distillənin q.b., °C, ən azı	35	35	Normallaşdırılmır			ISO 3405-98
qaynama intervalı, °C, çoxu:						
10%	75	70	65			
50%	120	115	110	105	100	
90%	190	185	180	170	160	
Q.s., °C, çoxu			215			
Kolbada qalıqın həcmi payı, %			2			
Qalıq və itki			4			
Buxarlanan benzinin həcmi, %, temperaturlarda:						ГОСТ 2177-82 və ya ASTM D-86-95 ISO 3405-88
70°C	10-45	15-45	15-47	15-50	15-50	
100°C	35-65	40-70	40-70	40-70	40-70	
180°C, azı	85	85	85	85	85	
Buxarlanma indeksi, çoxu	900	1000	1100	1200	1300	7.4. üzrə EN 228

Avtomobil nəqliyyatı daha çox olan regionları ekoloji təmiz benzinlərlə təmin etmək məqsədilə etilləşməmiş, ekoloji göstəriciləri yüksək avtomobil benzinləri üçün bir sıra texniki şərtlər işlənib hazırlanmışdır. Bu texniki şərtlərdə yanacaqın tərkibində benzolun miqdarı ilə əlaqədar daha sərt norma müəyyənləşdirilmişdir. Benzinlərdə aromatik karbohidrogenlərin normalaşdırılması və yuyucu əlavələrdən (aşqarlardan) istifadə edilməsi nəzərdə tutulur. Ekoloji xassələri yaxşılaşdırılmış benzinlərə qoyulan texniki şərtlər cədvəl 13.5-də verilmişdir.

Müxtəlif texnoloji proseslər nəticəsində alınan avtomobil benzinlərinin tərkibi karbohidrogenlər qarışığından ibarət olur. Bu proseslərə neftin birbaşa distilləsi, katalitik riforminq, katalitik krekinq və vakuum qazoylunun hidrokrekinqi, birbaşa qovulmuş fraksiyaların izomerləşməsi, alkülləşmə, termiki krekinq məhsullarının aromatik-

ləşməsi, visbrekinq, tədricən kokslaşma aiddir. Benzinin komponent tərkibi əsasən onun markasından asılı olur və neft emalı zavodlarında texnoloji qurğular toplusu ilə müəyyən olunur.

Cədvəl 13.5

Ekoloji göstəriciləri yaxşılaşdırılmış benzinlərin xassələri

Göstəricilər	AI-80 EK	AI-92 EK	AI-95 EK	AI-98 EK	YarMar- ka-92E	YarMar- ka-95E
	TŞ 38.401-58-171-96				TŞ 38.301-25-41-97	
Oktan ədədi, azı	76,0	83,0	85,0	88,0	83,0	85,0
sınaq üsulu:						
motor	80,0	92,0	95,0	98,0	92,0	95,0
Tədqiqat						
Qurğusunun miqdarı, q/dm ³ , çoxu	0'010	0'010	0'010	0'010	0'010	0'010
Fraksiya tərkibi:						
buxarlanan benzinin həcmi, %, temperaturda:						
70°C	0-50	15-50	5-50	15-50	5-50	5-50
100°C	35-70	40-70	40-70	40-70	40-70	40-70
180°C	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85
Benzinin qaynama sonu, °C çoxu	215	215	215	215	215	215
Kolbada qalıq, % (həcmə), çoxu	2'0	2'0	2'0	2'0	2'0	2'0
Benzinin doymuş buxar təzyiqi, kPa:						
yay dövrü 1 apreldən 1 oktyabra qədər	35-70	35-70	35-70	35-70	35-70	35-70
qış dövrü 1 oktyabrdan 1 aprele qədər	-	-	-	-	60-100	60-100
Buxar tıxacı indeksi, çoxu:						
Yay dövrü	950	950	950	950	950	950
Qış dövrü	1250	1250	1250	1250	1250	1250
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , istehsal yerində, çoxu həcmi payı, %, çoxu	-	-	-	-	45	45
aromatik karbohidrogenlər, o cümlədən benzol	3	3	5	5	3	3
İstehsal yerində induksiya dövrü, dəq, azı	360	360	360	360	360	360
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Sıxlığı, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	760	760	760	760	760	760

Avtomobil benzinlərinin istehsalında baza komponentləri kimi, adətən katalitik riforminq və katalitik krekinq benzinlərindən istifadə olunur. Katalitik riforminqdən alınan benzinin tərkibində kükürdün miqdarı az, olefinlər isə yox dərəcəsindədir. Riforminq benzinlərinin saxlanma zamanı yüksək stabilliyə malik olması da bununla izah olunur. Lakin onun tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarının çox olması ekoloji cəhətdən məhduddiyyət yaradır. Çatışmazlıqlardan biri də detonasiyaya davamlılığın fraksiyalar üzrə qeyri-bərabər olmasıdır. Rusiyanın benzin ehtiyatının tərkibində katalitik riforminq komponentlərinin payı 50% -dən çox olur (cədvəl 13.6).

Cədvəl 13.6

Benzin ehtiyatının komponent tərkibi, % (həcmə)

Komponent	ABŞ	Qərbi Avropa	Rusiya
Butanlar	5,5	5,7	5,7
Katalitik riforminq benzini	34,6	46,9	52,8
Katalitik krekinq benzini	36,1	27,1	9,6
İzomerizat	4,7	5,0	1,5
Alkilat	13,0	5,9	0,3
Düz distillə benzini	4,0	7,6	25,2
Kokslaşma benzini	-	-	4,9
Oksigenatlar	2,1	1,8	0,2

Qeyd: Ümumi benzin ehtiyatı mln t/il : Rusiya -30; ABŞ-325; Qərbi Avropa -125.

Katalitik krekinqdən alınan benzinin tərkibində kükürdün kütlə payı aşağı, oktan ədədi isə 90-93 (tədqiqat üsulu ilə) olur. Onun tərkibinin 30-40%-i aromatik, 25-35%-i isə olefin karbohidrogenlərin payına düşür. Katalitik krekinq benzinlərinin tərkibində dien karbohidrogenləri olmadığına görə onun kimyəvi stabilliyi yüksək olur (induksiya dövrü 800-900 dəq.). Katalitik riforminq benzinindən fərqli olaraq katalitik krekinq benzinlərində fraksiyalar üzrə detonasiyaya qarşı davamlılıq təxminən eyni olur. Ona görə də avtomobil benzinlərinin istehsalında hər iki prosesdən alınan komponentlərin qarışığından istifadə olunması məqsədəuyğun hesab edilir.

Termiki krekinqdən, tədricən kokslaşma proseslərindən alınan benzinlərin oktan ədədi və kimyəvi stabilliyi aşağı olur. Eyni zamanda onların tərkibində kükürdün miqdarı çox olur, bu səbəblərdən də onlardan yalnız aşağı oktanlı benzinlərin alınmasında (məhdud miqdarda) isti-

fadə olunur.

Yüksək oktan ədədli benzinlərin istehsalında alkilbenzin, izooktan, izopentan və toluoldan istifadə olunur. Aİ-95 və Aİ-98 benzinləri adətən oksigen saxlayan komponentlərin əlavə edilməsi ilə hazırlanır: metilülbutil efiri (MÜBE), yaxud bu efinin feterol adı ilə tanınan üçlübutanolla qarışığı. Benzina MÜBE –nin əlavə edilməsi onun tam yanma imkanını artırır və fraksiyalar üzrə detonasiya davamlılığının bərabər olmasını təmin edir. MÜBE-nin nisbi yanma istiliyinin aşağı və rezinə qarşı aqressiv olmasını nəzərə alaraq ondan maksimum 15% istifadə etməyə icazə verilir.

Əmtə avtomobil benzinlərini hazırlamaq üçün lazım olan komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 13.7-də verilir.

Cədvəl 13.7

Əmtə avtomobil benzini komponentlərinin xarakteristikaları

Göstəricilər	Sərt şəraitdə alınan katalitik riforminq benzini	Katalitik krekinq benzini Q-43-107	Alkil benzin	Ksilol fraksiyası
Detonasiyaya davamlılığı, oktan ədədi:				
tədqiqat üsulu	91-99	91-93	91-94	100-108
motor üsulu	82-90	80-82	90-93	90-99
Fraksiya tərkibi:				
benzinin distilləsinin başlanğıc temperaturu, °C	35-50	30-45	30-45	100-110
Distillə intervalı, °C :				
10%	60-70	52-75	66-75	120-126
50%	110-120	97-120	105-110	130-140
90%	160-180	165-185	115-130	150-160
Benzinin q.s., °C	195-215	205-215	170-190	175-205
Kükürdün kütlə payı, %	0'01-0'02	0'03-0'08	0'005-0'02	-
Mis lövhə üzərində sınaq 20°C-də sıxlıq, kq/m ³	770-780	725-750	690-700	835-850

Benzinlərin (etilləşdirilmiş) detonasiya xassələrini tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq məqsədilə onlara etil mayesi əlavə olunur (1dm³ benzina 0'15qramadək qurğuşun). Doymamış karbohidrogenlər saxlayan ikinci emal benzin-

lərinin davamlılığını və induksiya dövrünə qoyulan tələbləri təmin etmək məqsədilə, onlara Aqidol-1 və ya Aqidol-12 antioksidləşdiricisi əlavə olunmasına icazə verilir. Təhlükəsizliyi təmin etmək üçün etilləşmiş benzinlərə boyaq əlavə edilir. A-76 benzininə sarı rəng verən K boyağı, A-91-ə isə çəhrayı rəng verən tünd qırmızı J boyağı əlavə edilir. İxrac üçün nəzərdə tutulan benzinlərə boyaq əlavə edilmir.

Müxtəlif markalı avtomobil benzinlərinin orta komponent tərkibi cədvəl 13.8-də verilmişdir.

Cədvəl 13.8

Avtomobil benzinlərinin orta komponent tərkibi

Komponent	A-76 (A-80)	A-76*	AI-91	A-92	A-92*	AI-95	AI-98
Katalitik riforminq benzini:							
Mülayim şəraitdə	40-80	70-80	60-90	60-88	50-100	-	-
sərt şəraitdə	-	-	40-100	40-100	10-40	45-90	25-88
Ksilol fraksiyası	-	-	10-20	10-30	-	20-40	20-40
Katalitik krekinq benzini							
Düz distillə benzini	20-80	10-60	10-85	10-85	10-85	10-50	10-20
Alkilbenzol	20-60	40-100	10-20	10-20	10-80	-	-
Butanlar+izobutan	1-7	1-5	5-20	5-20	-	10-35	15-50
Qaz benzini	5-10	5-10	1-10	1-10	1-7	1-10	1-10
Toluol	-	-	0-7	0-10	-	-	-
Koklaşma benzini	1-5	5-10	-	-	-	-	-
Hidrostabiləşdirilmiş piroliz benzini	10-15	10-20	10-30	10-30	10-30	10-20	10-20
MÜBE	≤8	-	5-12	5-12	-	10-15	10-15

* etilləşmiş

13.5. Aviasiya benzinlərinin çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Aviasiya benzinləri porşenli aviasiya mühərriklərində istifadə olunur. Avtomobil mühərriklərindən fərqli olaraq aviasiyada çox hallarda yanacaq sistemə təzyiqlə püskürülür və bununla əlaqədar avtomobil benzinlərilə müqayisədə aviasiya benzinləri özünəməxsus bəzi xüsusiyyətlərə malikdir. Aviasiya benzinlərindən sərt şəraitdə istifadə olunduğuna görə onların keyfiyyətinə qarşı daha ciddi tələblər qoyulur. MDB ölkələri standartları üzrə iki marka benzin nəzərdə tutulur: B-91/115 və B-95/130.

Aviasiya benzinlərinin göstəriciləri (xarakteristikası)

Göstəricilər	B-95/130 ГОСТ 1012-72	B-91/115 ГОСТ 1012-72	B-92 TV 38. 401-58-47-92	B-70 TV 38.101913- 82
Tetraetilqurğuşununmiq- darı, q/1kq benzina, çoxu	3,1	2'5	2'0	-
Detonasiyaya davamlılı- ğı, oktan ədədi:				
motor üsulu ilə, azı	95	91	91,5	70
zəngin qarışıqda sortlu- luq, azı	130	115	-	-
Minimum xüsusi yanma istiliyi, C/kq (kkal/kq), azı	42947 10 ³ (10250)	42947 10 ³ (10250)	42737 10 ³ (10200)	-
Fraksiya tərkibi:				
Q.b., °C, azı	40	40	40	40
Temperaturda qovulur, °C, çoxu;				
10%	82	82	82	88
50%	105	105	105	105
90%	145	145	145	145
92,5%	180	180	180	180
Qalıq, %, çoxu	1,5	1,5	1,5	1,5
Doymuş buxar təzyiqi, Pa	33325-45422	29326-47988	29326-47988	47988
Turşuluq, mqKOH/100sm ³ , çoxu	0'3	0'3	1,0	1,0
Kristallaşmanın başlanğıcı Temperaturu, °C, çoxu	-60	-60	-60	-60
Yod ədədi, q J ₂ /100 q benzina, çoxu	6'0	2'0	2'0	2'0
Aromatik karbohidrogen- lərin kütlə payı, %, çoxu	35	35	Normalaşdı- rılmır, müt- ləq təyin edilməlidir	12-20
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ benzində, çoxu	4,0	3,0	3,0	2,0
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,03	0,03	0,05	0,05
Rəngi	Sarı	Yaşıl	Yaşıl	Rəngsiz
Paradioksifenilaminin kütlə payı, %	0,002-0,005	0,002-0,005	-	-
Stabillik dövrü, saat, azı	12	12	8	-

Qeyd:

1. Bütün marka benzinlər üçün mis lövhə üzərində sınaq – da-
vam gətirir; suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı, mexaniki qa-
rışıqlar və su olmur; şəffaflığı – şəffafdır; 20°C-də sıxlığı, kq/m³-
normalaşdırılmır, təyini - vacibdir.

2. Katalitik krekinq komponentləri əsasında alınan B-91/115
markalı aviasiya benzini üçün müəyyən edilir: a) yod ədədi –100q ben-
zinə 10q yod. b) faktiki qatranın miqdarı, 100sm³ benzina çoxu 4mq.

3. Bakı neftindən hazırlanan B-95/130 və B-91/115 markalı
aviasiya benzinləri üçün p-dioksifenilaminin 0,004-0'010%, katalitik

Kəsrin surətində aviasiya benzini markasında motor üsu-
lu ilə oktan ədədi, məxrəcində isə zəngin qarışıqda çeşidli-
lik (sortluluq) göstərilir. B-91/115 benzini АИИ-62, АИ-
26Б, М-14Б, М-14Р və М-14Б-26 mühərriklərinin, B-
95/130 benzini isə АИИ-82Т və АИИ-82Б mühərriklərinin
istismarı üçün nəzərdə tutulur. 1988-1992-ci illərdə apa-
rılan kompleks tədqiqat və sınaqlar nəticəsində «zəngin
qarışıqda çeşid» (TŞ-38. 401-58-47-92) göstəricisi norma-
laşdırılmayan vahid B-92 benzini işlənilib hazırlanmışdır.
B-92 benzini, B-91/115 benzininin əvəzedicisi kimi, bütün
növ mühərriklərdə istifadə oluna bilər.

Rusiyada iki marka aviasiya benzini emal olunur:
B-91/115 və B-92. B-92, B-91/115 və B-95/130 benzinləri-
nin keyfiyyətinə qarşı qoyulan tələblər cədvəl 13.9-da ve-
rilir.

B-100/130 və az etilləşmiş B-100/130 markalı avia-
siya benzinləri üçün texniki şərtlər işlənilib hazırlanmışdır
(cədvəl 13.10). Göstərilən benzinlərin keyfiyyəti üçün
müəyyən edilmiş normalar, ASTM D 910-nun tələblərinə
və 100 və 100LL markalı benzinlərə aid Avropa standart-
larına da uyğun gəlir.

Avtomobil benzinlərilə müqayisədə aviasiya benzinlə-
rinə qoyulan tələblərin daha ciddi olması ilə əlaqədar on-
lara az sayda texnoloji proseslərdən alınan komponentlər
əlavə edilir: neftin düz distilləsi, katalitik riforminq, al-
killeşmə, aromatikləşmə. Aviasiya benzinlərinin tərkibinə
həmçinin düz distillə fraksiyasının izomerləşmə məhsulu
da daxil edilə bilər.

Olefin karbohidrogenləri saxlayan ikinci emal məh-
sullarından aviasiya benzinləri almaq üçün istifadə olun-
mur.

B-92 və B-91/115 aviasiya benzinləri üçün baza
komponenti kimi, adətən katalitik riforminq benzinindən
istifadə olunur. Yüksək oktan ədədli komponentlər kimi,
ola bilsin ki, alkilbenzindən, izooktan, izopentan və tolu-
oldan istifadə olunsun.

B-100/130 (TŞ 38. 401. 58. 197-97) aviasiya
benzininin keyfiyyət göstəriciləri

krekinq əsasında benzinlərə isə azı 0,004% miqdarına icazə verilir.

4. Uzun müddət (2 il) saxlanmış aviasiya benzini üçün ГОСТ 2177-82 üzrə fraksiya tərkibinin təyində 10 və 50%-nin distilləsində 2°C, 90%-nin distilləsində isə 1°C kənarçıxmaya icazə verilir. Etilleşmiş aviasiya benzini uzun müddət saxladıqdan sonra istifadəyə verilməsi onun stabillik dövrünə görə (azı 2 saat) müəyyən edilir.

5. Bənd 3 göstəriciləri üzrə krekinq baza komponentlərinin əlavə edilməsilə hazırlanan benzinlər üçün norma 43157·10³-dən (10300) C/κq (κkal/κq) aşağı olmamalıdır.

6. Sifarişçilə razılaşmaqla aviasiya benzinlərini «stabillik dövrü» göstəricisi normasına (azı 8 saat) görə hazırlamağa icazə verilir.

Katalitik riforminq benzininin zəngin və kasıb qarışıqlarda detonasiyaya davamlılığı yüksək olur. Aromatik karbohidrogenlərin ümumi cəminin miqdarı nə qədər çox olarsa onun zəngin qarışıqda çeşidi o qədər yüksək olur.

MDB ölkələrinin dövlət standartı və texniki şərtlərində detonasiyaya davamlılığına, yanma istiliyinə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarına görə tələbləri təmin etmək üçün baza benzinlərinə izoparafinlər, aromatik karbohidrogenlər- alkilbenzin, izomerizat və toluol əlavə olunur.

Əmtəə aviasiya benzinlərinin hazırlanması üçün işlədilən komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələri 13.11-ci cədvəldə verilir.

Aviasiya benzininin detonasiyaya davamlılığını tələb olunan səviyyəyə çatdırmaq məqsədilə ona etil mayesi şəklində tetraetilqurğuşun (1κq benzinə 1,0-dən 3,1q-a dək) qatılır. Aviasiya benzini saxlanarkən etil mayesinin stabilləşdirilməsi üçün ona 4-oksidifenilamin və ya Aqidol-1 antioksidləşdiricisi əlavə olunur.

Başqa etilləşmiş benzinlər kimi, təyyarə benzinləri də təhlükəsizliyi təmin etmək məqsədilə rənglənilir.

Yuxarıda göstərilən markalı aviasiya benzinlərindən başqa, porşenli mühərriklərin istismarı üçün birbaşa istifadə olunan etilləşməmiş B-70 markalı benzin də (TŞ 38. 101913-82) buraxılır. Bu benzin hazırda əsas benzin-həllə edici kimi işlədilir. B-70 aviasiya benzini düz distillə benzini və ya yüksək oktan ədədli komponentlərin əlavə edilməsilə riforminq rafinatı əsasında hazırlanır.

Göstəricilər	B-100/130 və az etilləşmiş B 100/130
Xarici görünüşü	Şəffaf, mexaniki qarışıqlar və su saxlamır
Detonasiya davamlılığı: oktan ədədi (motor üsulu ilə), azı	100
Çeşidliliyi (zəngin qarışıqda), azı	130
Etilqurğuşunun miqdarı, q/κq benzində, azı	2,2*
Rəng	Mavi
Minimum xüsusi yanma istiliyi, C/κq, azı	43000 10 ³
15°C-də sıxlıq, κq/m ³	Normalaşdırılmır, mütləq təyin edilir
Fraksiya tərkibi: benzinin q.b., °C	Normalaşdırılmır, mütləq təyin edilir
Temperaturda qovulur, °C:	
10%	≤70
40%	≤75
50%	≤105
90%	≤145
10 və 50% distillə temperaturu cəmi, °C; azı	135
distillənin qaynama sonu, °C, çoxu	180
Çıxım, %, azı	97
Qalıq, % (həcmə), çoxu	1,5
İtki, %, çoxu	1,5
Doymuş buxar təzyiqi, κPa	38-49
Kristallaş. baş. temp., °C, çoxu	-60
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu	0,05
Mis lövhə üzərində sınaq	Dözür
Stabillik dövrü, saat, azı	12
Həqiqi qatranın miq., mq/100 benzində, azı	3
Su ilə qarşılıqlı təsir, balla, çoxu:	
Səth sahəsində vəziyyəti	1
Ayrılmış fazanın vəziyyəti	1
Turşuluq, mq KOH/100 sm ³ , çoxu	0,3
Elektrik keçiriciliyi, nCm/m, çoxu	450

*Az etilləşmiş B-100/130 benzininin tərkibində tetraetilqurğuşunun miqdarı 1,0 q/κq.

Cədvəl 13.11

Aviasiya benzinləri komponentlərinin fiziki-kimyəvi xassələri

Göstəricilər	Alkil benzin TY 38 101372-84	Neft toluolu ГОСТ 14710-78	Katalitik reforminq benzini	Düz distillə benzini
Xarici görünüşü	Şəffaf, Rəngsiz	0,003 q/dm ³ qatılı- qlı K ₂ Cr ₂ O ₇ məhlu- lundan tünd olma- yan kənar qarışıq- sız və susuz şəffaf maye	Rəngsiz şəffaf və ya solğun sarı maye	
Detonasiyaya davamlılı- ğı, oktan ədədi, azı, motor üsulu	91,5	-	73,5	70
2,7qTEQ/kq əlavə edilməklə zəngin qarışıqda çeşidlik	140	-	-	-
Fraksiya tərkibi: q.b., °C, azı	40	-	40	40
Temperaturda qovulur, °C, çoxu:				
10%	75	-	82	75
50%	105	-	105	105
90%	130	-	149	145
97,5%	180	-	180	180
Qalıq və itkinin cəmi, %, çoxu	2,5	-	-	-
Qalıq, %, çoxu	1,5	-	1,5	1,5
Distillə həddi: 98% həcm, temperatur həd- də distillə olunur, °C, çoxu	-	0,5	-	-
Toluolun kütlə payı, %, azı	-	99,6	-	-
Qarışıqın kütlə payı, %, çoxu:	-	0,4	-	-
Qeyri-aromatik karbohidro- genlər	-	0,2	-	-
Benzol	-	0,15	-	-
C ₈ arom. karbohidrogenləri	-	0,05	-	-
Sulfat turşusunun rəngi, nümunəvi şkala nömrəsi, çoxu	-	0,20	-	-
Doymuş buxar təzyiqi, kPa, çoxu	46,7	-	47,9	-
Turşuluq, mqKOH/100sm ³ , çoxu	0,3	-	0,3	0,3
Yod ədədi, qJ ₂ /100q, çoxu	0,35	-	2,0	-
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu	2,0	-	3,0	3,0

Cədvəl 13.11-in davamı

Göstəricilər	Alkil benzin TY 38 101372-84	Neft toluolu ГОСТ 14710-78	Katalitik reforminq benzini	Düz distillə Benzini
Miqdarı, %: kükürd, çoxu	0,015	-	0,3	0,3
turşu və qələvi	yoxdur	-	yoxdur	yoxdur
mexaniki qarışıq və su	yoxdur	-	yoxdur	yoxdur
Buxarlanma	-	qalıqsız buxarlanır	-	-
Mis lövhə üzərində sınaq 20°C-də sıxlıq, kq/m ³	norma- laşdırıl- mır	Dözür 864-867	normalaş- dırılmır	734

Traktor yanacaqları. Karbürator prinsipilə işləyən mühərriklərdə yanacaq kimi, 120-230°C temperatur arasında qaynayan liqroin və 150-315°C-də qaynayan kerosin fraksiyalarından istifadə olunur. Bu fraksiyalar ağır olduğundan yalnız qızdırıldıqdan sonra mühərrikdə işlədilə bilər. Buna görə də traktor mühərrikləri tullantı qazları ilə qızdırılan xüsusi qızdırıcı ilə təmin edilir. Həmin hissə silindrə daxil olan hava ilə liqroin (və ya kerosin) qarışığını qızdırır. Odur ki, mühərrik əvvəlcə benzinsiz işə salınır, o qızdıqdan sonra isə liqroin və ya kerosinlə işləməyə başlayır. Bu yanacaqlarda benzinlərin keyfiyyət göstəriciləri yəni, oktan ədədi, fraksiya tərkibi, doymuş buxar təzyiqi, kimyəvi sabillik, qaynama sonu və s. xarakterizə edilir.

13.6. Dizel yanacaqları

Dizel mühərriki adlanan, sıxılmadan alınan daxili yanma mühərriklərində dörd taktlı gedən iş prosesi, qığılcımdan yanan mühərriklərlə müqayisədə bir qədər başqa cür gedir. Dizel mühərriklərində ilk iki taktlı silindrə təmiz hava sorulur və sıxılır. Sıxılmanın sonunda havanın temperaturu 550⁰-650⁰C-ə, təzyiq isə 40 baradək artır. Sıxılma prosesinin sonunda, sıxılmış və qızmış hava üzərinə müəyyən vaxt müddətində xüsusi forsunkanın köməyiylə yüksək təzyiqlə yanacaq püskürülür. Bu zaman yanacağın kiçik damcıları havada paylanaraq buxar halına

keçir. Çox qısa vaxtdan sonra yanacaq öz-özünə alovlanaraq yanır. Yanacağın silindrə püskürülmə başlanğıcı ilə öz-özünə alovlanması arasındakı vaxta alovlanmanın yubanma (gecikmə) müddəti deyilir. Müasir iti sürətli mühərriklərdə bu müddət 0`002 saniyədən çox olmur. Yanacağın yanması nəticəsində silindrdə təzyiç 60-100 baradək artır. Mühərrikin səlist, normal işləməsini təmin etmək üçün ən vacib məsələ qazın təzyiqinin artma sürətidir. Təcrübədən məlumdur ki, dirsəkli valın 1^o bucaq altında dönməsi zamanı təzyiç ən çoxu 5 bar arta bilər. Əks halda mühərrik səs salmağa (taqqıltı) başlayır, onun işləməsi «sərtləşir» və yastıqlara (dayaqlara) düşən yük hədsiz dərəcədə artır. Mühərrikin işləməsində sərtləşmə və səslərin əmələ gəlməsi öz-özünə alışmanın yubanma dövrünün uzanması ilə sıxı surətdə bağlıdır. Bu dövr nə qədər çox uzanarsa mühərrikin silindrinə yanacağın daxil olma imkanı o qədər artır. Nəticədə yanacağın çox hissəsinin eyni vaxtda alışması yanmanın partlayış xarakterli olmasına gətirib çıxarır və bu qazın təzyiqinin sıçrayışla artmasına səbəb olur. Bu hadisə zahiri əlamətləri ilə detonasiyanı xatırladır və sərt işləmə adlanır.

Sonuncu iki taktıda - yanacağın yanması və yanmış qazların mühərrikin silindrindən kənar olması prosesi gedir.

Dizel yanacaqlarının ən mühüm istismar xassələri olan tez alovlanma və səlis yanma, təzyiqin normal artmasını (tədricən) və səssiz, mülayim işləməsini təmin edir. Yanacağın alovlanma xassəsi onun kimyəvi və fraksiya tərkibindən asılıdır. Şübhəsiz ki, bu da ilk növbədə yanacağı təşkil edən komponentlərin öz-özünə alışma temperaturu ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, ən aşağı öz-özünə alışma temperaturuna – parafinlər, ən yüksəyinə isə aromatiklər (500-600°C tərtibdə) malikdirlər. Naftenlər isə aralıq yer tutur. Ona görə də parafin əsaslı neftlərdən alınan dizel yanacaqlarının istismar keyfiyyəti daha yüksək olur. Əksinə aromatik sıra karbohidrogenlərilə zəngin fraksiyalar dizel yanacaqları kimi yararsız hesab olunur. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, öz-özünə alışmanın yubanma dövrünün minimum olması mühərrikin səlis işləməsini təmin edir. Bu müddətin qiymətinə təkcə öz-özünə alışma temperaturunun təsiri deyil, həmçinin alovqabağı

oksidləşmə prosesinin xarakteri də təsir edir. Oksidləşmə və termiki parçalanma reaksiyaları nə qədər tez gedərsə hava-yanacaq qarışığında aşağı temperaturda öz-özünə alışa bilən peroksidlərin, aldehidlərin və başqa oksigen saxlayan birləşmələrin toplanmasına bir o qədər çox imkan yaranar, yanacağın öz-özünə alışmasının yubanma dövrü isə o qədər az olar. Beləliklə də normal yanma baş verər.

Yubanma müddətinin çox olması silindrdə həddən artıq yüksək təzyiqin əmələ gəlməsinə, mühərrikin yeyilməsinə və nəhayət silindrdə zahirən detonasiyaya bənzər taqqıltının əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Öz-özünə alışmaya qədər (alovqabağı) dövrdə yanacağın oksidləşməyə davamlılığı, həmçinin onun kimyəvi tərkibindən də asılıdır. Aromatiklərə nisbətən düz zəncirli karbohidrogenlər daha asan oksidləşir və parçalanır.

Göstərilənlərdən aydın olur ki, dizel mühərriklərində «taqqıltı» və karbürətor mühərriklərində detonasiya bir-birinin əksi olan səbəblərdən baş verir. Karbürətor mühərriklərində təzyiç və temperaturun artmasına səbəb olan detonasiyanı törədən amillər (sıxılma dərəcəsinin artması, qarışığın kasıblaşması və başqa), dizel mühərriklərində yanacağın tez öz-özünə alışmasını yaxşılaşdırır və «taqqıltının» əmələ gəlmə ehtimalını azaldır. Bu, eyni zamanda yanacağın kimyəvi və fraksiya tərkibinə də aiddir. Detonasiya davamlılığı yüksək olan karbohidrogenlərin (aromatik və şaxəli karbohidrogenlər) öz-özünə alışma temperaturları yüksək olur, alovlanmanın yubanma dövrü artır, bu isə mühərrikin sərt işləməsinə səbəb olur.

Yüksək oktan ədədli yanacaqlar (həmçinin komponentlər) dizeldə taqqıltı əmələ gətirməklə yanır. Benzinin detonasiya davamlılığının təyində olduğu kimi, karbohidrogenlərin və yanacağın alışma xassəsini müəyyən edərkən, laboratoriya sınaq qurğusunda etalon yanacaq müqayisə üsulundan istifadə olunur.

Dizel yanacaqlarının xassələri. Karbürətor yanacaqlarının antidetonasiya xassəsi oktan ədəd ilə ifadə olunduğu halda, dizel yanacaqlarının xassələri isə setan ədəd ilə xarakterizə olunur. **Setan ədədi** (SƏ) olaraq, standart sınaq şəraitində öz-özünə alışma temperaturu tədqiq olunan yanacağın öz-özünə alışma temperaturuna ekvivalent eta-

lon qarışıqdakı setanın miqdarı (həcmə) götürülür. Etalon qarışıq kimi, setan (n-heksadekan) ilə α -metilnaftalinin müxtəlif nisbətlərdə qarışığı götürülür. Şərti olaraq, setanın setan ədədi yüz, α -metilnaftalininki isə sıfır qəbul olunur. Bu ədəd dizel yanacaqları üçün 40-50 vahid intervalında normalaşdırılmışdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, setan ədədi yalnız yanacağın öz-özünə alışmasını xarakterizə etməyib, eyni zamanda onun bir çox başqa istismar keyfiyyətlərini də lazımi qədər əks etdirir. Məsələn, yanacağın setan ədədi nə qədər yüksək olursa, onun mühərriki işəsalma xassəsi yaxşı, öz-özünə alışmanın yubanma müddəti az, yanacağın yanma dərəcəsi yüksək, kənar olan qazlarda tüstünün miqdarı az olur və yanacağın yanma kamerasında və forsunkalarda qurum əmələ gətirməyə meyli azalır.

Setan ədədini hesablamaq üçün aşağıdakı düsturlardan istifadə etmək olar: məsələn, onların d_{4}^{20} -də sıxlığına və kinematik özlülüyünə (v_{20}) görə:

$$S\Theta = (v_{20} + 17,8) \cdot 1,5879 / d_{4}^{20},$$

və ya karbohidrogen tərkibinə görə, setan ədədi hesablanır:

$$S\Theta = 0,85P + 0,1N - 0,2A,$$

burada, P, N, A uyğun olaraq parafin, naften və aromatik karbohidrogenlərin miqdarını göstərir.

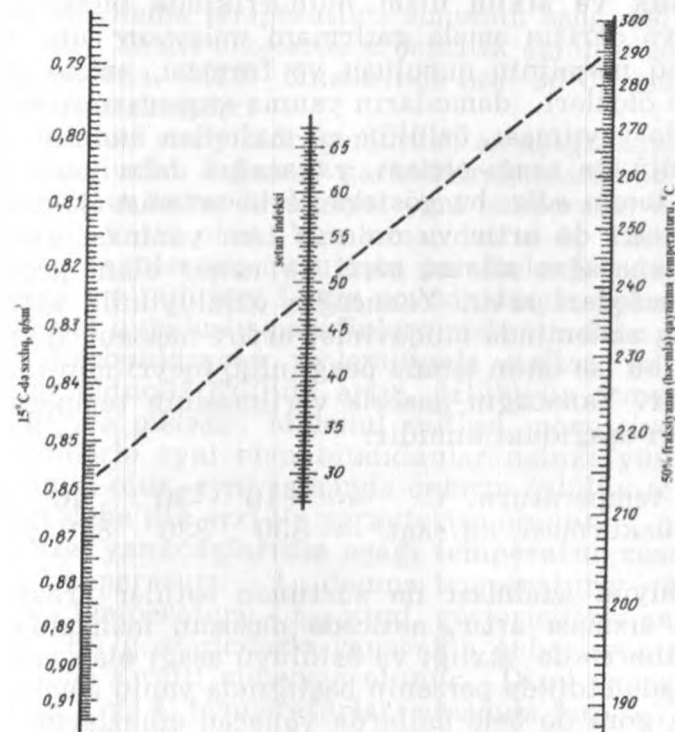
Bu düsturlarla hesablanmış setan ədədi təxmini qiymət olur. Bunlar setan ədədini artıran aşqar əlavə edilmiş və həmçinin tərkibində benzin olan yanacaqlar üçün tətbiq olunmur. Yanacağın sıxlığına və 50%-nin distillə temperaturuna görə (ГОСТ-27768-88 üzrə) setan ədədini daha dəqiq hesablamaq (setan indeksi) olur:

$$S\text{I} = 454,74 - 1641,41d + 774,74d^2 - 0,554t + 97,803(\lg t)^2,$$

burada, Sİ - setan indeksi; d - 15°C-də (ГОСТ 3900-85 üzrə) təyin olunmuş sıxlıq, q/sm³; t - fraksiyanın 50%-nin (həcmə) qaynama temperaturudur (101,3 kPa normal ba-

rometrik təzyiqlə düzəliş nəzərə alınmaqla).

Bu düsturdan yalnız neftin birbaşa emalından alınan məhsulların setan indeksinin hesablanmasında istifadə olunur. Dizel yanacaqlarının setan indeksini nomaqram (şəkil 13.3.) ilə də təyin etmək olar.



Şəkil 13.3. Setan indeksini təyin etmək üçün nomogram

Xarici (MDB-dən kənar) ölkələrdə yanacağın alışma qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün setan ədədi ilə yanaşı, dizel indeksindən də istifadə olunur. Dizel indeksi (Dİ) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$D\text{I} = t_{\text{an}} d / 100$$

burada, t_{an} - anilin nöqtəsi [°C üzrə təyin olunur və °F (Farenqeyt) üzrə hesablanır, 1°F = 9,5°C + 32]; d - sıxlıqdır.

Yanacağın dizel indeksi ilə setan ədədi arasında belə bir asılılıq vardır:

dizel indeksi ---	20	30	40	50	62	70	80
setan ədədi ---	30	35	40	45	55	60	80

Dizel yanacaqlarının özlülüyü və sıxlığı onun istismar keyfiyyətini xarakterizə edən göstəricilərdən biri hesab olunur.

Özlülük və sıxlıq dizel mühərrikində buxarlanma prosesini və qarışıq əmələ gətirməni müəyyən edir. Belə ki, yanacaq məşəlinin quruluşu və forması, əmələ gələn damcılardan ölçüləri, damcılardan yanma kamerasının bütün məsafələrdə yayılması, özlülük və sıxlıqdan asılıdır. Sıxlıq və özlülüynün aşağı olması, yanacağın daha yaxşı tozlanmasını təmin edir; bu göstəricilərin artması ilə damcılardan diametri də artır və onların tam yanması getmir, nəticədə yanacağın xüsusi sərfi və kənar olan qazlarda tüstünün miqdarı artır. Yanacağın özlülüynün artması ilə yanacaq sistemində müqavimət artır, nasosun dolması çətinləşir, bu isə onun işində pozğunluq (qeyri-müntəzəmlik) yaradır. Yanacağın nasosla verilməsinin temperaturdan asılılığı aşağıdakı kimidir:

yanacağın temperaturu, °C	----	+10	-30	-40	-50
nasosun püskürməsi, kq/saat	----	850	830	810	300

Özlülüynün azalması ilə sürtünən səthlər arasında yanacağın sızması artır, nəticədə nasosun məhsuldarlığı azalır. Mühərrikdə sıxlığı və özlülüynü aşağı olan yanacaqdan istifadə etdikdə porşenin başlığında yanıt əmələ gələ bilər. Ona görə də belə hallarda yanacaq cihazlarının yenedən nizamlanması tələb olunur.

Müəyyən hissələrin yeyilməsi yanacağın özlülüyndən asılıdır. Yanacağın özlülüynünün aşağı sərhəddi, onun yüksək yağlama qabiliyyətini təmin edir və bu da yanacaq cihazlarının konstruktiv xüsusiyyətlərindən və onun istismar şəraitindən asılıdır. İti sürətli müasir dizel mühərrikində yanacağın özlülük həddi 1,8-7,0 mm²/s olduqda, yanacaq cihazlarında təcrübi olaraq yeyilmə müşahidə edilir.

Yanacağın özlülüynü onun karbohidrogen tərkibindən asılıdır. Qərbi Sibir neftlərindən alınan və tərkibində parafin-naften karbohidrogenləri üstünlük təşkil edən yay dizel yanacağının 20°C temperaturda özlülüynü 3`5-4mm²/s; Saxalin neftindən alınan naften-aromatik karbohidrogenlər üs-

tünlük təşkil edən həmin tərkibli (qaynama temperaturu) yanacağın özlülüynü - 5`5-6`0 mm²/s olur. Emal olunan neftlərin karbohidrogen tərkibinin müxtəlif olması ilə əlaqədar dizel yanacaqlarının özlülüynü çox geniş intervalda normalaşdırılmışdır: həmin intervalı kiçiltmə cəhdləri onun istehsal ehtiyatının azalmasına səbəb olur, bununla yanaşı qaynama temperaturu sonunun aşağı salınması lazımdır. Xarici ölkələrdə kinematik özlülük adətən 40°C temperaturda, MDB ölkələrində isə 20°C temperaturda normalaşdırılmışdır.

Üç sinif karbohidrogenlərdən ən aşağı özlülüynə parafinlər malikdir. Bu sinif karbohidrogenlərin özlülüynü soyudarkən az dərəcədə dəyişir, yəni temperatur-özlülük əyrisi xeyli yatıq olur. Yan zəncirdə iki-üç karbon atomu saxlayan şaxələnməmiş quruluşlu parafinlər isə daha yüksək özlülüynə malikdirlər. Lakin soyudulduqda onların özlülüynü normal quruluşlu parafinlərə nisbətən daha kəskin dəyişir. Karbohidrogen molekulunda naften və aromatik həlqələr olduqda özlülük artır, özlülüynün temperaturdan asılılığı isə pisləşir. Molekul kütləsi monotsiklik karbohidrogenlərlə eyni olan bitsiklanlar nəinki yüksək özlülüynə malik olur, eyni zamanda onların özlülük-temperatur asılılığı daha dik əyri ilə xarakterizə olunur.

Dizel yanacaqlarının aşağı temperatur xassələri bulanma temperaturu - t_b , donma temperaturu - t_d , və son süzülmə temperaturu - $t_{s,s}$ kimi, göstəricilərlə xarakterizə olunur. Bu göstəricilərlə yanacağın anbarlarda saxlanma və işlənmə şəraiti müəyyən olunur. Dizel yanacaqlarının çoxunun t_b və t_d temperaturları arasında fərq 5-7°C olur.

Əgər dizel yanacağına depressor (donma temperaturunu aşağı salan) aşqarı əlavə olunmamışdırsa, onda onun $t_{s,s}$ -si t_b -yə bərabər və ya 1-2°C aşağı olur. Depressor əlavə olunduqda isə yanacağın $t_{s,s}$ -si t_b -dən 10°C və daha çox aşağı olur.

Dizel yanacaqlarının tərkibində ərimə temperaturu yüksək olan çox sayda karbohidrogenlər olur. Hər bir sinif karbohidrogen üçün müəyyən qanunauyğunluğun olması da məlumdur, yəni karbohidrogenlərin molekul kütləsi və qaynama temperaturu artdıqca onların ərimə temperaturları da artır. Ancaq ərimə temperaturuna karbohidrogenlərin quruluşu daha ciddi təsir edir. Eyni molekul kütləsinə malik, lakin müxtəlif quruluşlu karbohid-

rogenlərin ərimə temperaturları ola bilsin ki, çox geniş intervalda dəyişsin.

Normal quruluşlu uzun zəncirli karbohidrogenlərin ərimə temperaturu daha yüksək olur. Aromatik və naften karbohidrogenlərin ərimə temperaturları aşağı olur (benzol və p-ksilol müstəsna olmaqla), lakin bu karbohidrogenlər normal quruluşlu uzun yan zəncir saxladıqda onlar daha yüksək temperaturda əriyir. Çox şaxələnmiş parafin karbohidrogenlərin və ya bu cür yan zəncir saxlayan aromatik və ya naftenlərin donma temperaturu aşağı düşür.

Dizel yanacaqlarını soyudarkən ilk növbədə normal quruluşlu parafinlər çökür. Bu zaman yanacağın bulanma temperaturu, onun tərkibində olan n-parafinlərin ümumi cəmindən asılı olmur. Belə ki, təcrübi olaraq eyni miqdar n-parafinlər saxlayan müxtəlif fraksiyaların bulanma temperaturları nəzərə çarpacaq qədər bir-birindən fərqlənir.

Bulanma temperaturuna n-parafinlərin tərkibinin çox böyük təsiri vardır. Yüksək ərimə temperaturuna malik n-parafinin hətta az miqdarı bulanma temperaturunun kəskin artmasına səbəb olur.

Yay dizel yanacağının tərkibinə C_6-C_{27} , qış dizel yanacağının tərkibinə isə C_6-C_{19} n-parafinlər daxil olur.

Tələb olunan bulanma və donma temperaturuna malik qış yanacağı almaq üçün onun fraksiya tərkibi yüngülləşdirilir. Məsələn, $t_d = -35^\circ C$ və $t_b = -25^\circ C$ olan dizel yanacağı almaq tələb olunursa, onda yanacağın qaynama sonunu $360^\circ C$ -dən $320^\circ C$ -ə qədər azaltmaq lazım gəlir. $t_d = -45^\circ C$ və $t_b = -35^\circ C$ xassəli yanacaq almaq üçün isə qaynama sonu $280^\circ C$ -ə qədər azaldılır. Belə hallarda xam neftə görə alınan dizel yanacağının miqdarı azalır. Bunun qarşısını almaq üçün qış yanacağının istehsalında depressor aşqarından istifadə olunur. Eyni zamanda aşqar istifadə etməklə son süzülmə temperaturunu $10-15^\circ C$ (donma temperaturunu isə $15-20^\circ C$) aşağı salmaq olur. Aşqarın əlavə edilməsi isə yanacağın bulanma temperaturuna təsir etmir. Bu, aşqarın təsir mexanizmi ilə əlaqədardır. Bulanma temperaturunu yalnız yanacağı deparafinləşdirməklə (seolitlər, karbamid, katalitik) aşağı salmaq olur.

Çox hallarda donma temperaturunu aşağı salmaq üçün yay dizel yanacağı ilə reaktiv mühərrik yanacağının və ya benzinin qarışığından istifadə olunur. Daha aşağı temperaturda qaynayan komponentlərlə dizel yanacaqları-

nı durulaşdırdıqda sonuncunun (yəni durulaşdırıcının) miqdarını 80%-ə qədər götürmək lazım gəlir. Bu halda isə mühərrikdə yeyilmə artır və setan ədədi aşağı düşür.

Dizel yanacağının təmizlik dərəcəsi göstəricisi, mühərrikin (xüsusilə yanacaq əlaqəli cihazların) effektiv və etibarlı işləməsi ilə müəyyən edilir.

Yanacağın təmizliyi süzülmə əmsalı ilə müəyyən olunur. Süzülmə əmsalı olaraq atmosfer təzyiqində BFDT süzgəc kağızından süzülən yanacağın onuncu 2ml hissəsinin süzülmə vaxtının, birinci 2ml hissənin süzülmə vaxtına olan nisbəti qəbul olunur. Dizel yanacağının süzülmə əmsalı üçdən yuxarı olmamalıdır. Yanacağın süzülməsinə onun tərkibində olan su, mexaniki qarışıqlar, qatran maddələri və naften turşularının duzları təsir edir. Əmtəə dizel yanacaqlarının tərkibində əsas etibarilə $0'002$ -dən $0'008$ -ədək (kalsium-hidrid metodu ilə təyin olunur) həll olmuş su olur. Göstərilən miqdar su süzülmə əmsalına təsir etmir. Yanacaqda həll olmayan suyun $0'01\%$ və daha çox miqdarı süzülmə əmsalının qiymətinin artmasına səbəb olur. Ancaq bu faktorun təsiri birmənalı deyil, yanacaqda səthi-aktiv naften turşularının duzları və qatran maddələri, emulsiya şəklində olan suyun yanacağın süzülməsinə təsirini artırır.

Yanacağın qələvilərlə təmizlənməsi zamanı yaranan naften turşularının sabunlarının $(15-20) \cdot 10^{-4} \%$ miqdarı süzülmə əmsalının 2-dən 5-ədək artmasına səbəb olur.

Yanacağı çirkəndirən mexaniki qarışıqların ölçüləri $4'0$ mmk-dan böyük olur. Yanacaq nasosundakı bəzi sürtünən səthlər arasındakı boşluğun ölçüsü isə $1'5-4'0$ mmk olur. Buna görə də yanacağın tərkibində olan mexaniki qarışıqlar yanacaq cihazlarındakı sürtünən səthlərin çox sürətlə yeyilməsinə səbəb olur. Bu səbəbdən yanacağın təmizlənməsinə uyğun tələblər qoyulur. Neft emalı müəssisələrində buraxılan əmtəə dizel yanacaqlarının tərkibində $0'002-0'004\%$ mexaniki qarışıqlar olur. Bu miqdarın başqa faktorlara mənfi təsiri istisna olmaqla süzülmə əmsalına təsiri olmur.

Yanacaqların korroziya aqressivliyini xarakterizə edən aşağıdakı keyfiyyət göstəricilərindən (standart kimi) istifadə olunur: ümumi kükürdün, merkaptan və hidrogen-sulfid kükürdünün miqdarı, suda həll olan turşu və qələvinin miqdarı.

Müasir texnologiya ilə alınan dizel yanacaqlarının tərkibində praktiki olaraq metal səthini korroziyaya uğrada biləcək qədər elementar kükürd və hidrogen-sulfid olmur. Yanacağın tərkibində elementar kükürd və hidrogen-sulfidin varlığına mis lövhə üzərində sınaq üsulu ilə nəzarət edilir. Yanacağın tərkibində sərbəst kükürdün miqdarı 0,0015%, hidrogen-sulfidinki isə 0,0003%-dən çox olmamalıdır.

Ümumi kükürdün miqdarı yanacağın metal səthinə qarşı korroziya aqressivliyini az xarakterizə edir. Kükürdün miqdarının 0,18%-dən 1,0%-ə, merkaptan kükürdünün az miqdar 0,005-dən 0,009%-ə qədər artması ilə yanacağın korroziya aktivliyi demək olar ki dəyişmir.

Dizel yanacağının korroziya aqressivliyinə hidrotəmizləmə dərinliyinin təsiri böyükdür, belə ki, proses zamanı kükürdlü və aromatik birləşmələrlə yanaşı, səthi-aktiv maddələr də yanacağın tərkibindən kənar olur, nəticədə yanacağın metal səthini müdafiə xassəsi zəifləyir. Yanacağın tərkibindən səthi-aktiv maddələr kənar edildikdə, yanacağın metalın səthindən nəmi sıxışdıraraq çıxarma və müdafiə pərdəsi əmələ gətirmə qabiliyyəti azalır.

Dizel yanacaqlarının korroziya aqressivliyi əsasən merkaptan kükürdünün miqdarından asılıdır. Belə ki, merkaptan kükürdünün miqdarı 0,01%-dən (bu miqdar ГОСТ normasıdır) 0,06%-ə qədər çoxaldıqda korroziya iki dəfədən çox artır. Dizel yanacaqlarında merkaptan kükürdünün korroziya aqressivliyi, merkaptidlərin əmələ gəlmə prosesini sürətləndirən sərbəst su və həll olmuş oksigenin iştirakı ilə əsaslı surətdə asılıdır.

Birbaşa distillə dizel yanacaqları, hidrotəmizləmədən alınan fraksiya ilə müqayisədə daha yüksək müdafiə xassəsinə malikdir. Katalitik krekinq qazoylunun müdafiə xassəsi nisbətən aşağı olur. Yanacağın müdafiə xassəsi fraksiya tərkibindən az asılıdır. Eyni texnologiya üzrə alınan qış və yay yanacaqlarının müdafiə xassəsi təxminən eyni olur. Yüksək korroziya və yeyilmənin baş verməsinə səbəb yanacağın tərkibində metalların olmasıdır.

Dizel yanacaqlarının yeyilməyə qarşı xassəsi. İti sürətli dizel mühərriklərində yanacaq sürtünən hissələr üçün yağlayıcı vasitə hesab olunur. Yanacaqların yağlama xassəsi yağlara nisbətən aşağı olur. Çünki yağlara nisbətən yanacağın tərkibində səthi-aktiv maddələrin miqdarı

və özlülüyü aşağı olur. Səthi-aktiv maddələrin miqdarının, özlülüyünün və qaynama temperaturunun artması ilə yanacağın sürtünməyə qarşı xassəsi də yaxşılaşır.

Kükürdün miqdarına görə dizel yanacaqlarına qarşı qoyulan ciddi tələblərlə və ekoloji təmiz yanacaqlara keçidlə əlaqədar olaraq onların hidrotəmizlənməsi daha sərt şəraitdə aparılır. Bu zaman dizel yanacaqları kükürd, azot və oksigen saxlayan birləşmələrdən təmizlənir və bu da yanacağın yağlama qabiliyyətinə mənfi təsir göstərir. Buna görə də dizel yanacaqlarının yağlayıcı xassəsini artırmaq üçün ən real üsul, yeyilmənin qarşısını alan aşqarlardan istifadə etməkdir.

Dizel yanacaqlarının kimyəvi stabilliyi - onun nəqli, istismarı və xüsusilə saxlanma zamanı oksidləşməyə qarşı davamlılığı ilə xarakterizə olunur. Bu problem, neftin dərin emalı və əmtəə dizel yanacaqlarının tərkibinə ikinci emaldan alınan orta distillat fraksiyalarının (katalitik krekinqin yüngül qazoylu, visbrekinq, koklaşma) əlavə edilməsilə əlaqədar meydana çıxır. İkinci emal məhsullarının tərkibində doymamış karbohidrogenlər, o cümlədən diolefinlər və ditsikloolefinlər, həmçinin xeyli miqdar kükürdlü, azotlu və qatranlı birləşmələr olur. Heteroatomlu birləşmələrin olması (xüsusilə, doymamış birləşmələrlə birlikdə), onların oksidləşdirici polimerləşməsinə və polikondensləşməsinə imkan yaradır. Bu isə qatran və çöküntünün əmələ gəlməsinə səbəb olur. Azotlu və kükürdlü birləşmələr ən güclü qatran və çöküntü əmələ gətirici promotorlar hesab olunurlar.

Kimyəvi stabillik yanacaqda əmələ gələn çöküntünün miqdarı (mq/100 ml) ilə müəyyən edilir. Katalitik krekinq qazoylunun kimyəvi stabilliyi birbaşa distillə və ya hidrotəmizləmədən sonra alınan distillat fraksiyalarından xeyli aşağı olur.

13.7. Dizel yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Neft emalı sənayesində üç markada dizel yanacaqları istehsal olunur (cədvəl 13.12.): havanın temperaturu 0°C və daha yüksək olduqda işlədilən yay - II; -20°C temperatura qədər işlədilən qış - 3 (bu halda dizel yanacağının $t_{don} < -35^{\circ}C$ və $t_b < -25^{\circ}C$, yaxud $-30^{\circ}C$ temperatura qədər işlədilən qış yanacaqlarında $t_{don} < -45^{\circ}C$ və $t_b < -35^{\circ}C$ olmalı

dır) və -50°C temperatara qədər işlədilər arktika - A. II və 3 markalı dizel yanacaqlarında kükürdün miqdarı I növ yanacaqlar üçün 0,2%-dən və II-növ yanacaqlar üçün - 0,5%-dən, A-markalılarda isə - 0,4%-dən çox olmur. Dizel yanacaqlarına olan tələbatı ödəmək üçün istehlakçı ilə razılaşmaqla bulanma temperatu normalaşmamış, donma temperaturu 0°C olan yanacaqların tətbiqi və emalına icazə verilir.

Cədvəl 13.12

Dizel yanacaqlarının xarakteristikaları (ГОСТ 305-82)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar		
	II	3	A
Setan ədədi, azı	45	45	45
Fraksiya tərkibi:			
50%-nin qovulma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çoxu	280	280	255
90%-nin qovulma temperaturu (qovulmanın sonu), $^{\circ}\text{C}$, çoxu	360	340	330
Kinematik özlülük, 20°C -də, mm^2/s	3'0-6'0	1'8-5'0	1'5-4'0
Donma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, iqlim qurşağı üçün, çoxu:			
Mülayim	-10	-35	-
Soyuq	-	-45	-55
Bulanma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çoxu, iqlim qurşağı üçün:			
Mülayim	-5	-25	-
Soyuq	-	-35	-
Bağlı tigeldə alışıma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, azı:			
qaz-turbin, gəmi və teplovoz dizelləri üçün	62	40	35
Ümumi təyinatlı dizellər üçün	40	35	30
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:			
I növ üçün	0,20	0,20	0,20
II növ üçün	0,50	0,50	0,40
Merkaptan kükürdünün kütlə payı, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
Yanacaqda həqiqi qatranın miqdarı, $\text{mq}/100\text{sm}^3$, çoxu	40	30	30
Turşuluq, $\text{mqKOH}/100\text{sm}^3$, yanacaqda, Çoxu	5	5	5
Yod ədədi, $\text{q J}_2/100$ yanacaqda, çoxu	6	6	6
Külü, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
10% qalıqda koks, %, çoxu	0,20	0,30	0,30
Süzülmə əmsalı, çoxu	3	3	3
Sıxlıq, 20°C -də, kg/m^3 , çoxu	860	840	830

Qeyd. II, 3, A markalı yanacaqlar üçün: hidrogen-sulfid, suda həll olan turşu və qələvilər, mexaniki qarışıqlar və su - olmur, mis lövhə üzərində sınaqda dözdür.

Dizel yanacaqları üçün aşağıdakı şərti işarələr qəbul olunmuşdur: kükürdün miqdarı və alışıma temperaturu nəzərə alınmaqla yay (II - 0,2-40), kükürdün miqdarı və donma temperaturu nəzərə alınmaqla qış (3 - 0,2-mənfi 35). Arktika yanacaqları üçün şərti işarə olaraq yalnız kükürdün miqdarı göstərilir: A-0,2.

Kükürdün miqdarına görə dövlət standartının (MDB dövlətlərində) tələblərini təmin edən dizel yanacaqları birbaşa qovma və hidrotəmizləmədən alınan fraksiyaların müxtəlif nisbətlərdə qarışığından alınır. Hidrotəmizləmə üçün xammal olaraq ikinci emal və birbaşa distillədən alınan orta-distillat fraksiyalarından, bir çox hallarda isə katalitik krekinqin yüngül qazoyl və birbaşa qovulmadan alınan dizel yanacağının qarışığından istifadə olunur. Birbaşa qovulmuş fraksiyalarda emaldan asılı olaraq kükürdün miqdarı 0,8-1,0%, (kükürdlü neftlər üçün), hidrotəmizlənmiş fraksiyalarda isə onun miqdarı 0,08-0,1% intervalında dəyişir. İxrac dizel yanacaqlarında (MDB ölkələri) kükürdün miqdarı 0,2% olur (cədvəl 13.13-də).

Cədvəl 13.13

İxrac dizel yanacaqlarının xarakteristikaları (ТЭ 38. 401-58-110-94)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar	
	ДЛЭ	ДЗЭ
Dizel indeksi, azı	53	53
Fraksiya tərkibi: qovulma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, çoxu		
50%	280	280
90%	340	330
96%	360	360
Kinematik özlülük, 20°C , mm^2/s	3'0-6'0	2'7-6'0
Temperatur, $^{\circ}\text{C}$:		
Donma, çoxu	-10	-35
Süzülmə, azı	-5	-25
Bağlı tigeldə alışıma, azı	65	60
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:		
I növ	0'2	0'2
II növ	0'3	-
Mis lövhə üzərində sınaq	Tab gətirir	
Turşuluq, $\text{mqKOH}/100\text{sm}^3$, çoxu	3'0	3'0
Külü, %, çoxu	0'01	0'01
10% qalıqda koks, %, çoxu	0'2	0'2
Rəngi, ЦHT vahidi, çoxu	2'0	2'0
Mexaniki qarışıqın miqdarı 10°C -də şəffaflyq		Olmur Şəffaf
20°C -də sıxlıq, kg/m^3 , çoxu	860	845

**Depressor aşqarlı qış dizel yanacaqlarının
xarakteristikaları**

İxrac dizel yanacaqları kükürdün miqdarına qoyulan tələblərdən asılı olaraq, birbaşa qovulmuş dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənməsindən alınır. Şifarişçilərin tələbi nəzərə alınaraq, onun keyfiyyəti üçün dizel indeksləri müəyyən olunur. Bundan başqa suyun miqdarının və süzülmə əmsalının təyininin əvəzinə ekspress üsulla yanacağıın şəffaflığı müəyyən edilir.

Depressor aşqarlı qış dizel yanacaqları. 1981-ci ildən başlayaraq (cədvəl 13.14-də) ДЗп markalı qış dizel yanacağı istehsal olunur. O, $t_{bu} = -5^{\circ}\text{C}$ olan yay dizel yanacağı əsasında alınır. Cüzi miqdar aşqarın əlavə olunması tam süzülmə temperaturunun 15°C -ə qədər, donma temperaturunun isə -30°C -ə qədər aşağı düşməsinə səbəb olur və yay dizel yanacağıının qış mövsümündə -15°C -ə qədər temperaturda istifadə olunmasına imkan verir.

İqlim şəraiti -25 və -45°C temperatur olan soyuq rayonlarda işlətmək üçün dizel yanacaqları istehsal olunur. Texniki şərtlərə uyğun olaraq iki markada yanacaq alınır: ДЗп-15/-25 (bulanma temperaturu -15°C olan baza dizel yanacağı, tam süzülmə temperaturu -25°C olan – əmtəə yanacağı) və Arktika dizel yanacağı Дан – $-35/-45$ (bulanma temperaturu -35°C olan baza dizel yanacağı, tam süzülmə temperaturu -45°C olan – əmtəə yanacağı).

Əsasən iki markada ekoloji təmiz yay (ДЛЭЧ-В və ДЛЭЧ), bir markada isə qış dizel yanacaqlarının (ДЗЭЧ) buraxılması nəzərdə tutulur. Bu yanacaqlarda kükürdün miqdarı çoxu 0.05% -ə qədər (I növ) və 0.1% -ə qədər (II növ) olur.

Aromatik karbohidrogenlərin miqdarına görə qoyulan sərt (tələblər) nəzərə alınaraq, normalar qəbul edilmişdir: ДЛЭЧ-В markalı yanacaq üçün çoxu 20% , ДЗЭЧ markalı yanacaq üçün çoxu 10% (cədvəl 13.15).

Ekoloji təmiz yanacaqlar dizel yanacağıının hidrotəmizlənməsi ilə istehsal olunur, həm də xammal olaraq ikinci proseslərin distillat fraksiyalarının hidrotəmizlənməsinə də icazə verilir.

Göstəricilər	Markalar üçün norma		
	ДЗп	ДЗп-15/-25	Дан-35/-45
	ТШ.88. 101889-81	ТШ.38.401-58-36-92	
Setan ədədi, azı	45	45	40
Fraksiya tərkibi: temperaturda qovulur, $^{\circ}\text{C}$, çoxu:			
50%	280	280	280
90% (qovulmanın sonu)	360	360	340
Ümumi təyinatlı dizel yanacaqları üçün kinematik özlülük, 20°C -də, mm^2/s	3,0-6,0	1,8-6,0	1,5-5,0
Temperatur, $^{\circ}\text{C}$, çoxu:			
Donma	-30	-35	-55
Bulanma	-5	-15	-35
Tam süzülmə	-15	-25	-45
Bağlı tigeldə alışma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$, azı:			
Ümumi təyinatlı dizel yanacaqları üçün	40	40	35
Gəmi və buxar istilik dizel yanacaqları üçün	62	35	30
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:			
I növ	0.2	0.2	0.2
II növ	0.5	0.5	0.4
Merkaptan kükürdünün kütlə payı, %, çoxu	0.01	0.01	0.01
Baza yanacağıında həqiqi qatranın qatılığı, $\text{mq}/100\text{sm}^3$, çoxu:	40	-	-
Yanacağıın turşuluğu, $\text{mq KOH}/100$ sm^3 , çoxu:	5	5	5
Yod ədədi, $\text{qJ}_2/100$ q yanacaq, ço- xu:	6	5	5
Külü, %, çoxu:	0.01	0.01	0.01
10% qalıqda koks, çoxu:	0.3	0.2	0.2
Süzülmə əmsalı, çoxu:			
Baza yanacağı üçün	2,0	-	-
Aşqarlı yanacaq üçün	3.0	3.0	3.0
Sıxlıq, 20°C , mq/m^3 , çoxu:	860	860	840
Rəngi, ЦHT vahidi, çoxu:	2.0	2.0	2.0

Qeyd. Bütün markalı yanacaqlar üçün: hidrogen-sulfid, suda həll olan turşu və qələvilər, mexaniki qarışıqlar və su - olmur; mis lövhə üzərində sınaqda – tab gətirir.

Cədvəl 13.15
Ekoloji təmiz dizel yanacaqlarının xarakteristikaları
(TŞ 38. 1011348-90)

Göstəricilər	Markalar üçün normalar		
	ДЛЭЧ-В	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ
Setan ədədi, azı:	45	45	45
Fraksiya tərkibi:			
Qovulma temperaturu, °C, çoxu:			
50%	280	280	280
96% (qovulmanın sonu)	360	360	340
Kinematik özlülük, 20°C, mm ² /s	3,0-6,0	3,0-6,0	1,8-5,0
Temperatur, °C, çoxu:			
Donma	-10	-10	-35
Tam süzülmə	-5	-5	-25
Bağlı tigeldə alışma temperaturu, °C, azı:			
Qaz-turbin, gəmi və teplovoz dizelləri üçün	400	40	35
Ümumi təyinatlı dizellər üçün	62	62	40
Yanacaqda kükürdün kütlə payı, %, çoxu:			
I növ	0,05	0,05	0,05
II növ	0,1	0,1	0,1
Mis lövhə üzərində sınaq		tab gətirir	
Turşuluq, mq KOH/sm ³ yanacaqda, çoxu:	5,0	5,0	5,0
Külü, %, çoxu	0,01	0,01	0,01
10%-li qalıqda köks, %, çoxu	0,2	0,2	0,2
Rəng, ЦИТ vahidi, çoxu	2,0	2,0	2,0
Su və mexaniki qarışıqların miqdarı		Olmamalı	
20°C-də sıxlıq, kq/m ³ , çoxu	860	860	840
Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, %, çoxu:	20	-	10

13.8. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar

Reaktiv mühərriklərin iş prinsipi Nyutonun üçüncü qanununa – (təsir əks təsirə bərabərdir) əsaslanır. Bu qanuna əsasən hər bir təsiredici qüvvə qiymətçə (kəmiyyətçə) özünə bərabər və istiqamətçə əks olan başqa bir qüvvənin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Reaktiv mühərriklərdə uçuşu təmin edən qüvvələr də Nyutonun bu qanununa tabedir.

Müasir aviasiya əsasən hava-reaktiv mühərriklərlə (HRM) təchiz olunur. Bu mühərriklərdə yanacaq, eləcə də əvvəlcədən kompressorda sıxılaraq qızmış hava eyni vaxtda arasıkəsilmədən yanma kamerasına verilir. Mühərrikin işə salınmasında, yəni işçi qarışığın yandırılmasında kənardan verilən qığılcımdan istifadə olunur. Yanma kamerasında yanmadan alınan qazlar turbina daxil olur. Alınan istilik enerjisinin bir hissəsi turbinin təkərini hə-

rəkətə gətirən, həmçinin yanacaq və yağ nasoslarını işlədən mexaniki enerjiyə çevrilir. Turbinin valı hesabına kompressorun rotoru da hərəkətə gəlir. Yanacağın yanma məhsulları turbindən qaz axını şəklində reaktiv soploda genişlənərək yüksək sürətlə oradan atmosfərə çıxır və reaktiv güc yaradır. Yaranmış güc hesabına təyyarənin uçuşu təmin olunur.

HRM-də yanacaq nasos vasitəsilə çox da yüksək olmayan təzyiqlə (0,02-0,03 MPa) xırda məsaməli süzgəcdən keçərək yüksək təzyiqlik yaradan əsas yanacaq tənzimləyici nasosa verilir. Sonuncunun köməyiylə yanacaq forunkalarla güclü burulğan axınlı qızmış hava olan yanma kamerasına püskürülür. Bu, həm yanacağın buxarlanma səthinin artmasını, həm də onun buxarlarının mühərrikin yanma kamerasında bərabər paylanmasını təmin edir.

Turboreaktiv mühərriklərdə yanacaq yağ-yanacaq radiatorlarından keçərək sürtkü yağının temperaturunu aşağı salır, yəni soyuducu vasitə funksiyasını yerinə yetirir. Bununla yanaşı, yanacaq nasosunun sürtünən hissələrinin yeyilməsinin qarşısı alınır. Tənzimləyici cihazla yanacağın verilməsi tənzimlənməklə təyyarənin uçuş sürəti nizamlanır.

Uçuş sürəti səs sürətindən iti olan aparatlarda yanacaq bakında temperatur mənfə 50°C (sürət 1M olduqda) - müsbət 250°C (sürət 3M olduqda) intervalında dəyişir. M – sabit ədəd olub aparatın uçuş sürətinin səs sürəti nisbətində bərabərdir (M = 1200km/saat).

Mühərrikin daha etibarlı və fasiləsiz işləməsinin təmin olunması üçün reaktiv mühərrik yanacaqları aşağıdakı xassələrə malik olmalıdır.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarının əsas xassələri: Müasir reaktiv mühərriklərinin yanacaqlarının tam yanmasının təmin olunması üçün yüksək buxarlanma; təyyarənin uzaq məsafəyə uçmasını əvvəlcədən təyin edən yanma istiliyi və tam yanma; yanacağın yanma kamerasına verilməsini təmin etmək üçün aşağı temperatur və çalxalanma; termooksidləşməyə qarşı və yüksək Kimyəvi davamlılığı ilə xarakterizə olunan, çöküntü əmələ gətirməyə az meyli olma; materiallarla yaxşı uyuşma; metal səthinə qarşı korroziya aqressivliyinin aşağı olması

və texniki rezin məmulatlarına təsirin olmaması; yanacaq cihazlarının hissələrinin yeyilməsinin qarşısını alma; statik elektrik yükünün toplanmasına təsir edən antistatik xassəsinə malik olmalıdır.

Buxarlanma. Reaktiv yanacaqlarının ən vacib xassələrindən biri onun buxarlanmasıdır. Buxarlanma yanacağın stabil yanma müddətinə, tam yanmasına, yanma kamerasında qurum əmələ gətirməsinə, yanacaq nasosunun stabil işləməsi və təyyarənin yüksək məsafələrdə uçuşu zamanı yanacaq sistemində buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinə təsir edir. Mühərrikin işə düşməsi və yüksək uçuşda yanacaq itkisi buxarlanmadan asılıdır. Başqa məqsədlər üçün işlədilən yanacaqlardan fərqli olaraq reaktiv mühərrik yanacaqlarının qaynama temperaturu intervalı çox geniş olur. HRM üçün müxtəlif fraksiya tərkibli yanacaqlardan istifadə olunur: səs sürətinə qədər sürətli aviasiya üçün – qaynama temperaturu intervalı 136-156°C-dən 250-280°C-ə qədər olan kerosin növ (TC-1, PT, T-1 yanacaqları) və geniş fraksiya tərkibli (60-280°C) benzin-kerosin fraksiyası (T-2 yanacağı) və səs sürətindən iti sürətli aviasiya üçün T-8B (165-dən 280°C-ə qədər qaynayan fraksiya) və 195-dən 315°C-ədək temperaturda qaynayan T-6 yanacaqlarından istifadə olunur.

Yanacağın qaynama başlanğıcı - onun yanacaq sistemində buxar tıxacları əmələ gətirməyə meyliyini və işəsalma xassəsinə; 10%-nin (həcmə) qaynama temperaturu – işəsalma xassəsinə; 98%-i (həcmə) isə – yanacağın tam yanmasını müəyyən edən tam buxarlanmanı xarakterizə edir.

Səs sürətindən iti sürətlə ucan təyyarələr üçün işlədilən yanacaqların aerodinamik təsirdən qızması nəticəsində tutumlarda buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün onların qaynama başlanğıcı yüksək götürülür.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların tam yanması və yanma istiliyi. Yanacağın tam yanması azaldıqca, onun mühərrikdə his (qurum) əmələ gətirməyə meyli də artır. Əmələ gələn his forsunkaların çıxışına, yanma kamerasının divarlarına, turbinin kürəklərinin üzərinə çökür. Mühərrikdə qurumun əmələ gəlməsi hədsiz dərəcədə xoşagəlməz hal hesab olunur. Forsunkalarda hisin

toplanması püskürülən (tozlanan) yanacaq axınının formasını dəyişdirir, bu isə öz növbəsində onun buxarlanması və tozlanma şəraitinin pisləşməsinə və həmçinin temperaturun yanma kamerası boyu bərabər paylanmasına öz təsirini göstərir. Turbinin kürəklərində qurumun yığılması onun fırlanma mərkəzinin pozulması və sıradan çıxması kimi hallara gətirib çıxarır. Yanma kamerasının divarlarından qopan qurum hissəcikləri qazlarla birlikdə turbinin kürəklərinə təsir edərək onu aşındırır. Alovda olan his hissəcikləri (yanacağın natamam yanma məhsulları) istiliyin hesabına közərir, bu da öz növbəsində yanma kamerasının divarlarının temperaturunun artmasına səbəb olur, nəticədə divarlarda deformasiya və yanma baş verir.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların səmərəli, tam yanması – hissiz yanan alovun hündürlüyü (azı 20-25mm) və lüminometrik ədəd kimi göstəricilərlə xarakterizə olunur. Bundan başqa yanacağın mühərrikdə his əmələ gətirməyə meyli və alovun şüa yaratması onun tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı ilə də qiymətləndirilir. Lüminometrik ədəd də, oktan ədədi kimi, etalon yanacaq müqayisə üsulu ilə təyin edilir. Etalon kimi, tetralin və oktan götürülür, bunların lüminometrik ədədləri uyğun olaraq 0, 100 qəbul olunur. Reaktiv mühərrikləri üçün lüminometrik ədədi azı 55 olmalıdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının lüminometrik ədədinin qiyməti, hissiz yanan alovun hündürlüyü onun karbohidrogen və fraksiya tərkibindən asılıdır. Bu göstəricilər, naftalin və monotsiklik aromatik karbohidrogenlərdə aşağı, parafin karbohidrogenlərdə isə yüksək olur. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların his əmələ gətirmə meylinə mühərrikin yanma kamerasının quruluşunun da əhəmiyyətli təsiri vardır.

Reaktiv mühərriklərində yanacağın xüsusi sərfi təyyarənin uçuş məsafəsini müəyyən edir. Yanacağın tam yanması və eləcə də aşağı yanma istiliyi artdıqca, yanacağın xüsusi sərfi azalır.

Təyyarənin müxtəlif şəraitlərdə istismarında kütlə və ya həcmi yanma istiliyi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, sürəti səs sürətinə qədər olan təyyarələrin yana-

caq tutumlarına məhdudiyət qoyulmur və buna görə də bu halda kütlə yanma istiliyi əsas rol oynayır. Sürəti səs sürətindən iti olan təyyarələrdə yanacaq tutumunun həcmi vacib olduğundan, həcmi yanma istiliyindən istifadə olunur. Bütün növ reaktiv mühərrik yanacaqları üçün standartlarda və texniki şərtlərdə kütlə yanma istiliyi verilir. Yanacağın həcmi, yanma istiliyinin qiyməti yanacağın yanma istiliyi ilə onun sıxlığı hasilinə bərabər olduğundan dolayı yolla reqlamentləşdirilir.

Yanacağın yanma istiliyi onun karbohidrogen tərkibi ilə müəyyən edilir. Kütlə yanma istiliyi hidrogenin karbona (H/C) olan nisbətindən asılıdır. Bu nisbət parafin karbohidrogenləri üçün daha yüksək, aromatiklər üçün isə aşağıdır.

Karbohidrogenlərin həcmi yanma istiliyi, onların kütlə yanma istiliyi və sıxlığından asılıdır. Aromatik karbohidrogenlər (xüsusilə naftalin) yüksək sıxlığa malikdir, onların həcmi yanma istiliyi naften və parafin karbohidrogenlərindən xeyli yüksək olur.

Axıcılıq (verilmə) – ciddi müəyyən olunmuş həcmə arasıkəsilmədən verilmə qabiliyyətidir. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların axıcılığı, yanacağın nəqli, eləcə də yanacaq sistemindən, mühərrikdən (süzgəcdən süzülməsi də daxil olmaqla) keçməsi, əsasən onun özlülüyü, onun tərkibində mexaniki qarışıq, suyun olması və yanacaq sistemində buxar tıxaclarının yaranması ilə müəyyən olunur.

Müsbət temperaturalarda yanacaqların özlülüyü, onun axıcılıq həddini təyin etmir. Aşağı temperaturalarda isə yanacağın özlülüyü artır, ola bilsin ki, axıcılıq elə həddə çatsın ki, məntəqədə yanacağın normal doldurulması və onun mühərrikə verilməsi pozulsun. Eləcə də yanacaqveren yanacağı tənzimləyən nasosların da normal işləməsi pozulur, püskürülən yanacağın təzyiqi aşağı düşür, yanma kamerasında tozlanması pisləşir və beləliklə də, tam yanma getmir. Ona görə də bir qayda olaraq, reaktiv yanacaqlarının özlülüyü iki – müsbət 20°C və mənfi 40°C temperaturda reqlamentləşdirilir. Yanacaq cihazlarının yeyilməsinin qarşısını almaq üçün T-6 yanacağından başqa bütün reaktiv mühərrik yanacaqları üçün özlülüyün

aşağı həddi (20°C-də) məhdudlaşdırılır.

Yanacağın tərkibində bərk faza yanacağın konstruksiya materiallarına korroziyaedici təsirinin və ya qızmış yanacağın oksidləşməsinin nəticəsində əmələ gələ bilər. Eyni zamanda aşağı temperaturalarda yanacağın tərkibində buz və ya n-parafinlərin kristallarının əmələ gəlməsi də ehtimal olunur. Əmələ gələn bərk fazanın süzülməsi ilk növbədə onun və süzgəcin məsamələrinin ölçülərindən asılıdır.

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda n-parafinlərin kristallarının ayrılma temperaturu, kristallaşmanın başlanğıc temperaturu olub, n-parafinin ərimə temperaturundan və onun miqdarından asılıdır.

Parafin əsaslı neftlər əsasında alınan yanacaqların tərkibində n-parafinlərin miqdarı çox olduğundan, naften əsaslı neftlərdən emal olunmuş (eyni fraksiya tərkibi) yanacaq müqayisədə onlarda kristallaşmanın başlanğıc temperaturu yüksək olur. Bu səbəbdən də parafin əsaslı kükürlü neftlərdən alınan TC-1 yanacağının qaynama sonu aşağı götürülür (250°C-ə qədər).

Reaktiv yanacaqlarının mümkün olan maksimum başlanğıc kristallaşma temperaturu, onun işləmə şəraitindən və təyyarənin yanacaq sisteminin quruluşundan asılı olaraq seçilir. Səs sürətinə qədər sürətlə uçan təyyarələrdə yanacaq uçuş zamanı soyuyur, soyuma dərəcəsi yanacağın ilkin temperaturundan, uçuşun müddətindən və hündürlüyündən, həmçinin yanacaq tutumunun yerləşdirilməsindən asılıdır.

Reaktiv yanacaqlarında buz kristalları yanacağın tərkibində həll olmuş və emulsiya şəklində iştirak edən, yaxud havadan yanacağın səthində kondensləşən suyun mənfi temperaturda donması nəticəsində əmələ gələ bilər. Buz kristalları yanacağın tərkibinə çənlərin və təyyarənin yanacaq tutumlarının divarlarında əmələ gəlmiş qirovdan da düşə bilər. Sistemdən yanacaq verildikdə onun tərkibində olan buz kristalları yanacaq süzgəcində toplanaraq onun məsamələrini tam tutur və nəticədə yanma kamerasına yanacaq daxil olmur. Süzgəcin buz kristalları ilə tutulması yanacağın tərkibində olan suyun miqdarından və süzgəcin məsamələrinin ölçülərindən asılıdır.

Yanacaqda suyun həll olmasının onun karbohidrogen və fraksiya tərkibindən asılılığı haqqında əvvəldə ətraflı məlumat verilmişdir. Təyyarənin istismarı prosesi zamanı buz kristallarının əmələ gəlməsinin qarşısını alan aşqarlardan istifadə olunur.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarında olan mexaniki qarışıqlar və ya mikrohisəciklər, təyyarə texnikasının istismarı şəraitində yanacaq tənzimləyici cihazları, süzgəcləri və forsunkaları tuta bilər, yanacaq sistemindəki cihazlarda çöküntünün əmələ gəlməsinə imkan yaradar, yayılmaya səbəb olar, korroziyanı gücləndirər, yüksək temperatur yaranmış sahələrdə yanacağın oksidləşməsi üçün katalitik təsir göstərir və statik elektrik yükünün toplanmasına səbəb ola bilər.

Yanacağın mexaniki qarışıqlarla çirklənməsi, neft emalı zavodlarında (cihazların korroziya məhsulları, emal prosesində neftdən düşən mexaniki qarışıqlar), nəqləmə zamanı, təyyarə meydanlarında olan ambarlarda baş verə bilər. Mexaniki qarışıqların tərkibi stabil olmur və çirklənmə mənbəyi ilə müəyyən olunur.

Çöküntü əmələ gətirməyə meyllilik. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda çöküntü müxtəlif temperaturalarda yanacaqda gedən oksidləşmə prosesi nəticəsində əmələ gələn müxtəlif təbiətli maddələrdir. Reaktiv mühərrik yanacaqlarında praktiki olaraq doymamış karbohidrogenlər olmadığından, onlar adi atmosfer temperaturunda oksidləşməyə az meylli olurlar. Bununla yanaşı, yanacaq uzun müddət saxlanıldıqda və ya başqa sinif karbohidrogenlərin və həmçinin heteroatomlu birləşmələrin təsiri ilə oksidləşməyə məruz qalırlar.

Yüksək temperaturda yanacağın oksidləşməyə meylliliyi çöküntünün alınması və onun termooksidləşməyə davamlılığı ilə xarakterizə olunur.

Birbaşa distillədən alınan reaktiv yanacaqlarının tərkibindən heteroatomlu birləşmələr hidrotəmizləmə üsulu ilə ayrıldıqdan sonra onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığı artır. Ancaq hidrotəmizləmə zamanı yanacağın tərkibindən yalnız kükürlü birləşmələrin əsas hissəsi (merkaptanlar – tamamilə) deyil, eyni zamanda təbii antioksidləşdiricilər də çıxarılır və nəticədə yanacağın sta-

billiyi pisləşir. Yəni onun saxlanma şəraitində və yüksək temperaturda oksidləşməyə meyli artır. Hidrotəmizlənmiş yanacağın oksidləşmə dərəcəsi onun karbohidrogen tərkibi ilə müəyyən olunur. İlk oksidləşmə məhsulu bir qayda olaraq hidroperoksidlər hesab olunur, sonuncu isə dərhal, xüsusilə yüksək temperaturalarda yenidən oksidləşmə prosesinə məruz qalaraq yanacaqda həll olan oksigen saxlayan neytral və turşu xarakterli birləşmələrə çevrilir. Hidrotəmizləmə prosesindən alınan reaktiv mühərrik yanacaqlarının oksidləşməsi zamanı bərk çöküntünün alınmasına baxmayaraq, bu yanacaqları uzun müddət saxlamaq və aşqarsız işlətmək olmaz. Bu onunla əlaqədardır ki, əmələ gələn hidroperoksidlər təyyarənin yanacaq sistemində işlədilən texniki rezin və kipləşdirici məmulatları parçalayır, turşu xassəli maddələr isə metal materialları korroziyaya uğradır.

Yanacaq cihazlarının hissələrinin hazırlanmasında işlədilən metalların və ərintilərin (xüsusilə, mis, tunc və latun) katalitik təsiri ilə yanacağın oksidləşməsi (yüksək temperaturda) sürətlənir.

Materiallarla uyuşma. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqların saxlanma, nəql olunma və istismarı zamanı metal və ərintiləri korroziyaya uğrada bilər və eləcə də təyyarənin yanacaq sistemində işlədilən texniki rezin və kipləşdirici məmulatları sıradan çıxara bilər. Yanma kamerasının divarlarının və qaz turbininin kürəklərinin korroziyasına yanacaqların yanmasından alınan məhsullar da təsir edə bilər.

Yanacağın korroziya aqressivliyi heteroatomlu birləşmələrin təbiəti və miqdarından, materiallarla təmasda olma müddətindən, həmçinin temperaturdan asılıdır. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının korroziya aqressivliyinə (120°C) sərbəst kükürdün və merkaptanların təsiri aşağıda verilmişdir:

Yanacaq Kükürd/merkaptan, - miqdarı% BB-23 NÜ tuncda korroziya, q/m ²	TC-1			T-2
	0,004/0,003	0`001/0`002	0`001/0`003	0`004/0`002
	0`5	0`8	7`2	6`5

Merkaptanların təsirindən mis və onun ərintiləri daha çox korroziyaya uğrayır. Temperaturun artması ilə merkaptanların korroziya aqressivliyi daha da artır. Merkaptanların korroziya aqressivliyinin yüksək olması nəzərə alınaraq, onların miqdarına reaktiv mühərrik yanacaqlarında ciddi məhdudiyət qoyulur. Yanacağın tərkibində olan üzvi turşular alüminium və duralüminiumdan başqa, bütün metalları (mis və onun ərintiləri, sink, maqnezium, az legirlənmiş polad) korroziyaya uğradır. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində az da olsa həll olmamış və emulsiya şəklində su olduğundan materiallarda elektrokimyəvi korroziya gedir. Elektrokimyəvi korroziya nəticəsində çənlərin divar və dibində, yanacaq cihazlarının polad hissələrində pas ləkələri əmələ gəlir. Poladın korroziyası tərkibi əsasən dəmir-hidroksiddən ibarət kiçik dispers qəhvəyi rəngli hissəciklərin alınması ilə nəticələnir. Bu bərk hissəciklər yanacağın tərkibində asılqan şəklində olub, yanacaq sistemindəki süzgəclərdə, nasoslarda çöküntü şəklində toplanı bilər.

Yüksək temperaturda (40-50°C) reaktiv mühərrik yanacağının tərkibində emulsiya şəklində suyun olması, yanacaqda mikroorqanizmlərin iştirakı ilə biokimyəvi korroziyanın getməsinə səbəb olur. Mikroorqanizmlərin maksimum inkişafı bir qayda olaraq su və yanacaq fazaları sərhəddində gedir.

Qaz korroziyası kimyəvi təbəitli olub, yanacağın yanma məhsullarının tərkibində kükürd-oksidin, vanadium-oksidlərin, molibden və natriumun olması nəticəsində baş verir.

Qaz korroziyasının sürəti və başlama temperaturu yanacaqda olan kükürdün miqdarından asılıdır:

Yanacaqda kükürdün miqdarı, %	0'01	0'015	0'07	0'13	0'1
Korroziyanın sürəti, q/(m ² saat)	0'75	1'25	2'10	4'90	4'90
Korroziyanın başlama temperaturu, °C	1040	1030	1015	965	960

Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda vanadiumun olması turbinin kürəklərində qaz korroziyasının getməsinə səbəb olur.

Yanacağın turşuluğunu azaltmaq və ya ondan hidrogen-sulfidi ayırmaq məqsədilə qələvi ilə təmizləmədən

sonra su ilə lazımı qədər yuyulma aparılmadıqda onun tərkibində natriumun birləşmələri qala bilər. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibinə vanadium birləşmələri neftin düz distilləsi zamanı, molibden birləşmələri və həmçinin kobalt, nikel və sink həmin elementləri saxlayan katalizatorlar iştirakı ilə emal zamanı daxil ola bilər. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində bu elementlərin miqdarına (texniki normaya görə çoxu 10⁻⁵%) spektral analiz vasitəsilə nəzarət edilir.

Yeyilməyə qarşı xassələri. Reaktiv mühərriklərinin istismarı zamanı sürtünən səthlərdə və qovşaqlarda intensiv yeyilmə gedir. Bu isə bir çox xoşagəlməz hadisələrlə nəticələnir. Yeyilmənin qarşısını almaq üçün sürtünən hissələrin və şabəkələrin yanacağın özü ilə etibarlı yağlanması təmin edilməlidir. Bununla əlaqədar, yanacaq normal yağlama və ya yeyilmənin qarşısını alma qabiliyyətinə malik olmalıdır.

Yeyilmənin qarşısını alma xassəsi model qurğularda təyin edilir: HP-21Φ-2 tənzimləyici-nasos laboratoriya divar cihazında bütün marka yanacaqların, УПC-0,1 və ПСГ-2 cihazlarında isə yalnız hidrotəmizləmədən alınan yanacaqların təyinatı aparılır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının yeyilmənin qarşısını alma xassəsi yanacağın özlülüyündən, onun tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrdən və səthi-aktiv maddələrdən asılıdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının özlülüyünün 1'26-1'98 mm²/s (20°C-də) intervalında olması onların yeyilməyə qarşı xassələrinə praktiki olaraq təsir göstərmir, özlülük 1'26mm²/s-dən kiçik (20°C) olduqda isə yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsi nəzərə çarpacaq dərəcədə pisləşir. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrin bir hissəsi, xüsusən turşu xassəli oksigen saxlayan maddələr səthi-aktiv xassəyə malik olub, yanacağın yeyilməyə qarşı təsir xassəsini xeyli yaxşılaşdırır. Bu nöqtəyi-nəzərdən heteroatomlu birləşmələrin yanacağın tərkibindən çıxarılması məqsədəuyğun hesab olunmur. Lakin bu birləşmələr, yüksək temperaturalarda (≥100°C) asanlıqla oksidləşərək çöküntü əmələ gətirir, yəni neftin birbaşa distilləsindən alınan reaktiv mühərrik

yanacaqlarının termooksidləşməyə qarşı stabilliyinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də çox hallarda düz distillə yanacaqları hidrotəmizlənməyə (kükürdsüzləşdirmə üçün) uğradılır. Nəticədə isə yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsi və kimyəvi stabilliyi pisləşir.

Ona görə də düz distillədən alınan TC-1 yanacağının yeyilməyə qarşı xassəsi, hidrotəmizlənmiş yanacağa nisbətən yaxşı olur (hidrotəmizləmə zamanı heteroatomlu birləşmələrin müəyyən bir hissəsi ayrılır, hətta onların quruluşları da dəyişir, bunun nəticəsində onların səthaktivlik xassəsi az hiss olunur). Hidrotəmizlənmiş PT-yanacağının yeyilməyə qarşı xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün ona 0.003% «K» aşqarı qatılır. Yanacaqda həll olmuş oksigenin miqdarı artdıqca, sürtünən səthdə oksidləşmə intensivliyi güclənir, bu isə yeyilmənin artmasına səbəb olur. Uçuş yüksəkliyi artdıqca, yanacaqda həll olan oksigenin miqdarı azalır və buna görə də onun yeyilməyə qarşı xassəsi də yaxşılaşır.

Dünya təcrübəsində xüsusi aşqarlardan istifadə etməklə, yanacağın yeyilməyə qarşı xassəsinin səmərəli artırılmasına nail olunur.

Elektrik xassəsi. İstər MDB, istərsə də başqa ölkələrdə aviasiya texnikasının istismarı zamanı statik elektrik yükündən partlayış və yanğının başvermə halları qeyd alınmışdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqları əsas etibarilə qeyri-polyar və ya zəif polyar birləşmələrdən ibarət olduğundan, onlar praktiki olaraq dielektrik hesab olunurlar, yəni elektrik cərəyanını pis keçirirlər.

Yanacağın tərkibində az miqdar polyar birləşmələr və suyun olması yükün yaranmasına səbəb olur. Qurulmuş və polyar birləşmələrdən təmizlənmiş karbohidrogenlər və yanacaq, praktiki olaraq elektriclənmir. Əslində isə təcrübədə tam təmizlənmiş yanacaq olmur və buna görə də bütün əmtəə yanacaqlarında statik elektrik yükündən qılgıncım əmələgəlmə təhlükəsi gözlənilə bilər.

Yanacağın elektrik xassəsi müəyyən dərəcədə xüsusi elektrik keçiriciliyi ilə təyin edilir. Əmtəə reaktiv mühərrik yanacaqları üçün pikos Simens/metr vahidi ($1\text{pSm/m}=10^{-12}\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$) ilə ifadə olunur.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarının elektrik keçiriciliyi sabit kəmiyyət deyil, ancaq temperaturdan asılıdır və sonuncunun yüksəlməsi ilə artır. O, standart əmtəə yanacağı üçün 10pSm/m -dən yüksək olmur. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik keçiriciliyi $4-7\text{pSm/m}$ olan əmtəə yanacaqlarında statik elektrik yükünün toplanma təhlükəsi daha çoxdur.

Elektriclənmə dərəcəsini xarakterizə edən əsas meyar, tutumda olan yanacağın səthindəki elektrik sahəsinin gərginliyi və yükün qiyməti, həmçinin yükün həcmi sıxlığı (ρ_i , mKl/m^3) hesab olunur. Yanacağın elektrik keçiriciliyi artdıqca, yükün relaksasiyası sürətlənir və onun toplanması baş vermir.

Çalxalanma sürəti və süzülmə dərəcəsi artdıqca, yanacağın elektriclənməsi də artır. Statik elektrik yükündən yanğın təhlükəsizliyini təmin etmək üçün reaktiv mühərrik yanacaqlarının çalxalanma sürəti məhdudlaşdırılır. V.N.Qorelov və V.V.Malıyevin nəticələrinə görə aviotexnikanın təyin edilmiş yanacaqda doldurulma sürəti belə olmalıdır: T-2 yanacağı üçün 500 l/dəq ; TC-1 və PT-700 1 l/dəq ; T-8 və T-8B-1100 1 l/dəq (T-6 üçün isə məhdudlaşdırılmır).

Elektriclənmə, əsasən süzgülərdə, xüsusilə daha zərif təmizləyici süzgülərdə gedir. Süzgülərdə yanacağın elektriclənməsi 200 dəfə artır.

Statik elektrik yükündən müdafiə üçün müxtəlif texniki üsullardan istifadə etmək olar: neytrallaşdırıcılardan, yüksüzləşdirici süzgülərdən və s. Bunlardan istifadə etməklə, problemin yalnız lokal həllinə, antistatik aşqarlardan istifadə etməklə isə etibarlı həllinə nail olmaq olar.

Reaktiv mühərrik yanacaqlarına əlavələr. Rusiyada reaktiv mühərrik yanacaqları üçün buraxılan aşqarların sayı məhduddur: antioksidləşdirici (aqidol-1), yeyilməyə qarşı (distillə olunmuş neft turşuları - DNT və «Etil» firması, Xaytek-580), antistatik (Siqbol), su kristallarına qarşı - maye H, ТГФ, ТГФ-М. Bu vəziyyət, aşqarlara qarşı daha ciddi tələblərin qoyulması, həddən çox baha başa gəlməsi və müəyyən nəticəyə gəlmək üçün uzun müddət sınağın aparılması ilə əlaqədardır.

Reaktiv mühərrik yanacaqları üçün işlədilən aşqarlara qoyulan əsas tələblər: aşqar yüksək effektivliyə ma-

lik olmalıdır, yəni az miqdar əlavə edilməli və o, yanacağın başqa göstəricilərini pisləşdirməməlidir, öz keyfiyyətini təmiz halda və eləcə də yanacağın tərkibində uzun müddət saxlamalıdır.

Ümumi məqsədli antistatik və su kristallarına qarşı aşqarlar praktiki olaraq, bütün yanacaqlar üçün buraxılır, antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqarlar isə yalnız hidrotəmizlənmədən alınan PT, T-8B, T-6 yanacaqlarının istismar keyfiyyətini yüksək səviyyədə saxlamaq üçün işlədilir.

13.9. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi

Səs sürətindən aşağı sürətlə uçan təyyarələr üçün TC-1, T-1, T-1C, T-2 və PT və səs sürətindən yuxarı sürətlə uçan təyyarələr üçün isə T-6 və T-8B yanacaqları istehsal olunur (Cədvəl 13.16.).

Hazırda kütləvi sürətdə TC-1 (əla birinci növ), PT (əla keyfiyyət kateqoriyalı) yanacaqları istehsal olunur. Kütləvi reaktiv mühərrik yanacaqlarının istehsalı üçün xammal kimi, əsasən neftin 140-180°C temperatur intervalında qaynayan ortadistillat fraksiyasından istifadə olunur.

TC-1 yanacağı. Emal olunan neftin keyfiyyətindən asılı olaraq (distillatda ümumi kükürdün və merkaptanın miqdarı) yanacaq neftin ya birbaşa distilləsindən, ya da hidrotəmizlənmiş və yaxud merkaptansızlaşdırılmış komponentlərlə qarışığından alınır (qarışıq yanacaq). Yeyilməyə qarşı xassənin əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşməməsi üçün qarışıqdan hidrotəmizlənmiş komponentlərinin miqdarı 70%-dən yuxarı olmamalıdır. Neftin kerosin distillatında ümumi kükürdün və merkaptan kükürdünün miqdarı dövlət standartına uyğun olmadıqda – hidrotəmizləmə, merkaptan kükürdünün miqdarı standarta uyğun olmadıqda isə – demerkaptanlaşma aparılır. Demerkaptanlaşma proseslərində (MDB-də və digər xarici ölkələrdə) «Meroks» prosesi və yaxud onun modifikasiya olunmuş müxtəlif növləri tətbiqini tapmışdır. «Meroks» prosesində kükürdün ümumi miqdarı azalmır. Lakin xüsusi katalizatorlar iştirak etməklə, havanın oksigeni ilə distillat merkaptanları disulfidlərə oksidləşdirilir. Proses

qələvi mühitində aparılır.

Cədvəl 13.16

Reaktiv mühərrik yanacaqları üçün texniki normalar

Göstəricilər	Səs sürətindən aşağı sürətlə uçan təyyarələr üçün ГOCT 10227-86					Səs sürətindən yüksək sürətlə uçan təyyarələr üçün ГOCT 10308-89	
	TC-1*	T-1	T-1C	T-2	PT	T-6	T-8B
20°C-də sıxlıq, kq/m ³ , azı	780 (775)	800	810	755	775	840	800
Fraksiya tərkibi: q.b., °C azı;	-	-	-	60	135	195	165
Çoxu	150	150	150	-	155	-	-
Qovulma temperaturu, °C, çoxu:							
10%	165	175	175	145	175	220	185
50%	195	225	225	195	225	255	norma- laşdırılmır
90%	230	270	270	250	270	290	norma- laşdırılmır
98%	250	280	280	280	280	315	280
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda:	1'30 (1,25)	1'50	1,50	1'05	1'25	≤4'5	≥1'5
20°C, azı	8	16	16	6	16	60	16
-40°C, çoxu	43120 (42900)	42900	42900	43100	43120	42900	42900
Aşağı yanma istiliyi, kC/kq, azı							
Hissiz alovun hündürlüyü, mm, azı	25	20	20	25	25	20	20
Turşuluq, mqKOH/100sm ³ yanacaq	≤0'7	≤0'7	≤0'7	≤0'7	0'2-0'7	0'4-0'7	0'4-0'7
Yod ədədi, q J ₂ /100q yanacaq, çoxu	2,5 (3,5)	2'0	2'0	3'5	0'5	0'8	0'9
temperatur, °C: bağlı tiqeldə alışıma, azı	28	30	30	-	28	62	45
Kristallaşma başlanğıcı, çoxu	-60	-60	-60	-60	-55	-60	-50
150°C-də statik şəraitlərdə termooksidləşdirici davamlıq, çoxu: çöküntünün miqdarı, mq/100sm ³ yanacaqda	18	35	6	18	6	6	6
Həll olan qatranın miqdarı mq/100sm ³ yanacaqda	-	-	-	-	30	60	-

Cədvəl 13.16-nin davamı

Göstəricilər	Səs sürətindən aşağı sürətlə uçan təyyarələr üçün GOST 10227-86					Səs sürətindən yüksək sürətlə uçan təyyarələr üçün GOST 10308-89	
	TC-1*	T-1	T-1C	T-2	PT	T-6	T-8B
Həll olmayan qatranın miqdarı, mq/100 sm ³ yanacaqda	-	-	-	-	-	-	-
Həqiqi qatranın miqdarı, mq/100sm ³ , çoxu Aromatik karbohidrogenlər, kütlə payı, %, çoxu:	3(5)	6	6	5	4	4	4
ümumi kükürd	22 0'20 (0,25)	20 0'10	20 0,10	22 0'25	22 0'10	10 0'05	22 0'10
merkaptan kükürdü	0'003 (0,005)	-	0'001	0,005	0'001	Olmur	0,001
Naftən karbohidrogenləri	-	-	-	-	1'5	0'5	2'0
Külü, %, çoxu	0'003	0'003	0'003	0'003	0'003	0'003	0'003
Lüminometriya ədədi, azı	-	-	-	-	50	45	50
150-180°C-də dinamik metodla termooksidləşməyə qarşı davamlılıq:	-	-	-	-	-	-	-
5 saatda süzgəc üzərində təzyiqin düşməsi, kPa, çoxu	-	-	-	-	10	10	10
Qızdırıcı üzərində Çöküntü, balla, çoxu	-	-	-	-	2	1	1
Su ilə qarşılıqlı təsir, Balla, çoxu:	-	-	-	-	-	-	-
səth sərhədində vəziyyəti	1	-	-	-	1	1	1
Ayrılmış fazaların vəziyyəti	1	-	-	-	1	1	1
Texnikanın doldurulma temperaturunda, azı	50	-	-	50	50	-	50
20°C-də, çoxu	600	-	-	600	600	-	600
Doymuş buxar təzyiqi, hPa, çoxu	-	-	-	133	-	-	-

* mötərizədə birinci növ TC-1 üçün göstəricilərin qiymətləri (əla növdən fərqli) verilmişdir.

T-1 yanacağı – 130-280°C temperatur intervalında qaynayan, naftən əsaslı az kükürd saxlayan neftlərin birbaşa qovulma məhsuludur. O, çoxlu miqdar naftən turşuları saxladığına görə qələvilərlə yuyulur.

Heteroatomlu birləşmələrin (xüsusən də oksigenli) miqdarının yüksək olması, bir tərəfdən yeyilmə xassəsini və yanacağın kimyəvi sabilliyini nisbətən yaxşılaşdırır, digər tərəfdən isə onun termooksidləşdirici sabilliyini azaldır.

Uzun müddət T-1 yanacağının aviasiyada işlənməsindən əldə edilən təcrübə göstərdi ki, onun termooksidləşdirici sabilliyinin aşağı olması hesabına mülki təyyarələrdə (TU-15, ИЛ-62, ИЛ-76) işləyən НК-8 mühərrikində qatran çöküntüsünün miqdarı artır. Bu isə mühərrikin istismar müddətini demək olar ki, 2 dəfə azaldır. T-1 yanacağının istehsalı çox məhduddur və o, yalnız birinci kateqoriya keyfiyyətində istehsal olunur.

T-2 yanacağı (birinci keyfiyyət kateqoriyalı) - geniş fraksiya tərkibli, 60-280°C temperatur intervalında qaynayan birbaşa distillə məhsuludur; 40% benzin fraksiyası saxlayır, bu da onun doymuş buxar təzyiqinin yüksək, özlülüyünün və sıxlığının aşağı olmasına səbəb olur.

T-2 yanacağının doymuş buxar təzyiqinin yüksək olması, təyyarənin yanacaq sistemində buxar tıxacları əmələ gətirmək təhlükəsi yaradır. Bu isə daha yüksəklərdə uçuşu məhdudlaşdırır. Özlülüyün aşağı olması yeyilmənin sürətlənməsinə səbəb olur. Nəticədə yanacaq aqreqatlarının istismar müddəti azalır. Aşağı sıxlıq isə uçuş məsafəsini məhdudlaşdırır. T-2 yanacağı TC-1 və PT yanacaqları üçün ehtiyat yanacağı hesab olunur.

PT yanacağı – 135-280°C temperatur intervalında qaynayan, birbaşa qovulmadan alınan distillatın hidrotəmizlənməsindən alınır. Hidrotəmizləmə üçün xammal olaraq, ümumi və merkaptan kükürdünün miqdarı normadan yuxarı olan və TC-1 yanacağının alınması mümkün olmayan distillatdan istifadə olunur.

Hidrotəmizləmə zamanı neft distillatı kükürd, azot və oksigenli qeyri-stabil və aqressiv birləşmələrdən təmizlənir. Bu zaman əvvəldə göstərildiyi kimi, yanacağın termiki sabilliyi artır və korroziya aqressivliyi azalır.

Hidrotəmizləmə prosesi zamanı yanacağın aşağı

düşən keyfiyyətlərini (kimyəvi sabillik, yeyilməyə qarşı xassə) yaxşılaşdırmaq üçün antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqarlardan istifadə olunur.

Az kükürlü Qərbi Sibir neftlərinin emalından alınan birbaşa distillata antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqar daxil etməklə (istismar keyfiyyətini yüksək saxlamaq üçün) PT yanacağı almaq olur.

PT yanacağı əla keyfiyyət kateqoriyasına qoyulan bütün tələblərə cavab verir və bəzi istismar göstəricilərinin üstünlüyünə görə beynəlxalq normalara uyğundur. O, yeyilməyə qarşı yüksək xassəyə, kimyəvi və termooksidləşdirici sabilliyə malikdir. Konstruksiya materiallarına münasibətdə aqressiv deyildir. Praktiki olaraq özündə merkaptan saxlamır. Ümumi kükürdün miqdarı 0'02%-dən aşağıdır. Keyfiyyətini dəyişmədən 10 ilə qədər saxlanıla bilər və mühərrikin işini tam təmin edir.

Səs sürətindən iti sürətlə ucan təyyarələr üçün nəzərdə tutulan - T-6 və T-8B yanacaqlarının xarakteristikası cədvəl 13.16-da verilmişdir.

T-6 yanacağı – dərin hidrogenləşmə prosesindən alınır.

T-8B yanacağı – neftin birbaşa qovulmasından alınan distillatların hidrotəmizlənməsi nəticəsində alınır. Onu az kükürd saxlayan neftlərin birbaşa qovulmasından da almaq olar. T-6 və T-8B yanacaqlarının kimyəvi sabilliyini və yeyilməyə qarşı xassələrini yüksəltmək üçün onlara aşqarlar əlavə olunur: antioksidləşdirici Aqidol-1 - 0'003-0'004% (kütlə payı) və yeyilməyə qarşı «K» - 0'002-0'004% (kütlə payı).

13.10. Qazan, qaz-turbin, gəmi və ocaq yanacaqları

Qazan yanacaqları stasionar buxar qazanlarında, gəmi və lokomotivlərdə, sənaye sobalarında işlədilir. Qazan yanacaqları kimi daha çox krekinq prosesindən alınan qalıq məhsullarından, mazutdan və qatranla zəngin ağır neftlərdən istifadə olunur.

İstismar sahəsindən asılı olaraq, qazan yanacaqları ocaq mazutuna («40» və «100» markalarda), ağır donanma mazutuna (Φ-5 və Φ-12) və sənaye sobalarında işlədilən yanacaqlara bölünür (cədvəl 13.17.).

«40» və «100» markalı ocaq mazutları neftin emal qalıqlarından hazırlanır. «40» markalı mazutun donma

temperaturunu 10°C-ə qədər azaltmaq üçün ona 8-10% orta distillat fraksiyası əlavə edilir, «100» markalı mazuta isə əlavə edilmir.

Φ-5 markalı donanma mazutu, neftin birbaşa distillə məhsulları ilə qarışdırılmasından əsasən depressor aşqarı əlavə olunmaqla 60-70% birbaşa distillə mazutu ilə 30-40% dizel yanacağının qarışdırılmasından alınır.

Cədvəl 13.17
Qazan yanacaqları üçün texniki normalar
(ГОСТ 10585-75)

Göstəricilər	Donanma mazutu		Ocaq mazutu	
	Φ-5	Φ-12	40	100
50°C-də özlülük, çoxu şərti, ŞO°	5'0	12'0	-	-
kinematik özlülüyə uyğunluğu, mm ² /s	36'2	89,0	-	-
80°C-də özlülük, çoxu: şərti, ŞO°	-	-	8,0	16,0
Kinematik özlülüyə uyğunluğu	-	-	59,0	118,0
Dinamik özlülük, 0°C-də, Pa s, çoxu	2,7	-	-	-
Küllülük dərəcəsi, % çoxu, mazut üçün:				
az küllü	-	-	0,04	0,05
küllü	0'05	0'10	0'12	0'14
Kütlə payı, %, çoxu:				
mexaniki qarışıqlar	0'10	0'12	0'5	1'0
Su	0'3	0'3	1'0	1'0
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu, mazut üçün:				
daha az kükürlü	-	-	0'5	0'5
Azkükürlü	-	0'6	1'0	1'0
kükürlü	2	-	2,0	2,0
Çox kükürlü	-	-	3'5	3'5
Koks ədədi, % (kütlə), çoxu	6'0	-	-	-
Alışma temperaturu, °C, azı:				
qapalı tigeldə	80	90	-	-
açıq tigeldə	-	-	90	110
Donma temperaturu, °C, çoxu	-5	-8	10;25*	25;42*
Yanma istiliyi (aşağı) quru yanacağa hesablanmış, kC/kq, azı, mazut üçün:				
daha az kükürlü, az kükürlü və kükürlü	41454	41454	40740	40530
çox kükürlü	-	-	39900	39000
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	955	960	-	-

*çox kükürlü neftdən alınan mazut üçün

Qeyd: bütün markalardan olan yanacaqlar üçün suda həll olan turşu və qələvi, hidrogen-sulfid - iştirak etmir.

Onun tərkibində 22%-ə qədər ikinci emaldan alınan kerosin-qazoyl fraksiyasından, o cümlədən katalitik və termiki krekinqin yüngül qazoylundan istifadə olunmağa icazə verilir. Az miqdarda Ф-12 markalı donanma mazutu neftin birbaşa distillə qurğusunda alınır. Ф-12 mazutunun Ф-5-dən əsas fərqi kükürdə qoyulan tələbin ciddi (<2`0%-ə qarşı < 0`8%) və 50°C temperaturda özlülüyə qoyulan tələbin isə bir qədər az ciddi (< 5ŞÖ⁰-ya qarşı < 12ŞÖ⁰) olmasıdır.

Qazan, donanma və ağır motor yanacaqlarına qoyulan tələblər onların istismar şəraitləri ilə müəyyən edilir, özlülük, kükürdün miqdarı, yanma istiliyi, donma temperaturu, alışma, suyun miqdarı, mexaniki qarışıqlar və küllülük kimi göstəricilərlə təyin olunur. Özlülük texniki göstəricisi qazan və ağır motor yanacaqları üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu göstərici doldurma-boşaltma əməliyyatlarını və üsullarını, daşınma və verilməni, boru kəmərləri ilə nəql edildikdə hidravlik müqaviməti, forsunkların səmərəli işləmə şəraitini müəyyən edir. Saxlanma müddətində mexaniki qarışıqların çökmə sürəti və həmçinin yanacağın sudan ayrılma qabiliyyəti də özlülükdən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Təcrübədə əksər hallarda özlülük – temperatur əyri-lərindən istifadə olunur. Temperaturun artması ilə özlülük-lər arasındakı fərq xeyli azalır. Temperatur 100°C-dən çox olduqda, bütün mazutların özlülüyü təxminən eyni olur.

Başqa tünd neft məhsulları kimi, mazutlar üçün də özlülüyn temperaturdan asılılığı təxminən Valter düsturu ilə ifadə olunur:

$$\lg \lg(v \cdot 10^{-6} + 0^{\cdot}8) = A - B/T$$

burada, v - kinematik özlülük, mm^2/s ; A və B -əmsallar; T - mütləq temperatur, K .

Özlülük yanacağın additiv xassəsi deyil. Müxtəlif qazan yanacaqları qarışdırıldıqda qarışıqın özlülüyü təcrübi yolla təyin olunur. Belə qarışıqların təxmini özlülüynü məlum nomogramdan tapmaq olur.

Aşağıdakı düsturla hesablama daha yaxşı nəticə verir:

$$\lg \lg(v_{\text{qar}} + 0^{\cdot}8) = x \lg \lg(v_1 + 0^{\cdot}8) + (1-x) \lg \lg(v_2 + 0^{\cdot}8)$$

burada, v_1, v_2, v_{qar} – 1`2 komponentlərinin və qarışıqın kinematik özlülüyü, mm^2/s ; x - komponentlərdən birinin miqdarıdır, %.

Qalıq yanacaqlarının tərkibində olan kükürdün miqdarı neftin emal növündən (kükürlü və ya yüksək kükürlü) və yanacağın alınma texnologiyasından asılıdır. Kükürd qalıq yanacaqlarının tərkibində əlaqəli (birləşmələr) şəkildə olur (merkaptan kükürdü, hidrogen-sulfid). Orta distillat fraksiyalarına nisbətən qalıq yanacaqlarının tərkibində aqressiv korroziya törədən merkaptan kükürdünün miqdarı az olur. Ona görə də kükürlü açıq rəngli neft məhsullarına nisbətən kükürlü mazutların aqressivliyi aşağı olur.

Kükürlü yanacaqların yanması zamanı kükürd oksidlərə - SO_2 və SO_3 -ə çevrilir. Tüstü qazlarının tərkibində olan kükürd oksidi, yanma zamanı alınan su ilə birləşərək metal səthlərini ciddi korroziyaya uğradır.

Mazutun tərkibində kükürdün olması ətraf mühitə təsir edir. Son illərdə bir sıra inkişaf etmiş ölkələrdə mazutun tərkibində kükürdün miqdarı 0`5-1`0%-ə qədər məhdudlaşdırılmışdır.

Yanma istiliyi yanacaq üçün ən mühüm göstəricilərdən biri olub, onun sərfini (xüsusilə gəmi enerji qurğularında işlədilən yanacaqlar üçün) müəyyən edir. Belə ki, gəminin yanacaq tutumuna doldurulmuş mazutun istilik törətməsi nə qədər yüksək olarsa, gəmi o qədər uzaq məsafəyə üzə bilər. Yanma istiliyi $H:C$ nisbətindən, həmçinin yanacağın element tərkibindən və onun külündən asılıdır. Qazan yanacaqları üçün aşağı yanma istiliyi reqlamentləşdirilir. Sıxlığı $940-970 \text{ kq}/\text{m}^3$ olan qazan yanacaqları üçün bu göstərici $39900-41454 \text{ kC}/\text{kq}$ intervalında dəyişir, eyni zamanda dizel yanacaqları üçün (sıxlığı $835-855 \text{ kq}/\text{m}^3$ olan) isə təxminən $42000 \text{ kC}/\text{kq}$ olur. Kükürlü və ya az kükürlü yanacaqlara nisbətən yüksək kükürlü neftlərin yanma istiliyi həmişə aşağı olur. Yanacağın sıxlığını və $H:C$ nisbətini bildikdə, məlum nomogram üzrə onun yanma istiliyini tapmaq olur.

Donma temperaturu da özlülük kimi, yanacağın tö-

külmə və nəql olunma şəraitini xarakterizə edir. Donma temperaturu əsas iki faktordan - emal olunan neftin keyfiyyətindən və yanacağın alınma üsulundan asılıdır. «40» və «100» markalı ocaq mazutları üçün donma temperaturu 22-25°C intervalında olub, saxlanma zamanı praktiki olaraq stabil qalır. Qalıq və distillat fraksiyalarının qarışdırılmasından alınan ağır motor yanacaqları həddən artıq qeyri-stabil olur, saxlanma zamanı onların donma temperaturu 4-15°C arta bilir (soyutma və qızdırma sürətinin donma temperaturuna təsiri böyükdür). Qazan yanacağının donma temperaturuna yanacağa əlavə olunan distillat fraksiyasının donma temperaturu da təsir edir.

Donma temperaturunu aşağı salmaq üçün etilen və vinilasetat əsasında sintez olunmuş sopolimerdən aşqar kimi istifadə olunur. Aşqar kristallaşan parafinin quruluşunu modifikasiya edir və davamlı kristal qəfəsinin əmələ gəlməsinin qarşısını alır.

Alışma temperaturu qalıq yanacaqlarının yanğına qarşı təhlükəsizliyini müəyyən edir. Dəniz enerji qurğularında istifadə olunan yanacaq üçün alışma temperaturu bağlı tigeldə normalaşdırılır (>75-80°C), qazan yanacaqları – açıq tigeldə (90-100°C) normalaşdırılır; bu normalar dəniz enerji və qazan qurğularının təhlükəsiz işləməsinə təmin edir.

Suyun, mexaniki qarışıqların və mineral komponentlərin qazan yanacaqlarının tərkibində olması xoşagəlməz hal hesab olunmur. Belə ki, onların yanacağın tərkibində iştirakı qazan aqreqatlarının iqtisadi göstəricilərini pisləşdirir və korroziyanı sürətləndirir. Dəniz energetika qurğularında çox su saxlayan qazan yanacaqlarından istifadə etdikdə, sonuncunun sürtünən səthləri normal yağlama qabiliyyəti aşağı düşür. Bir qayda olaraq, su qazan yanacağı ilə çox davamlı emulsiya yaradır. Emulsiyanın davamlılığının yüksək olmasına səbəb, mazutun yüksək özlülüyə malik olması və onların tərkibində səthi-aktiv qatran-asfalt birləşmələrinin iştirak etməsidir. Temperaturun artması ilə səthi gərilmə, özlülük azalır və buna görə emulsiya parçalanır.

Digər tərəfdən, bütün həcmdə bərabər paylanmış su yanacağın istismar xassəsinə müsbət təsir göstərir. Suyun

kiçik dispers hissəciklərinin buxarlanması ani olaraq «mikropartlayış» formasında baş verir, yanma prosesi lazımi səviyyədə tam və tədricən gedir. Bu işə yanacağın xüsusi sərfinin və işlənmiş qazların tüstülənməsinin azalmasına səbəb olur.

Mexaniki qarışıqlar, süzgəc və forsunkaları çirkləndirir, yanacağın püskürülmə prosesini pozur. Mexaniki qarışıqların miqdarına qoyulan tələblər müəyyən edilmişdir: «40» markalı mazut üçün – çoxu 0`5%, «100» markalı mazut üçün isə – çoxu 1`0%.

Küllülük dərəcəsi göstəricisi - yanacaqda metal duzlarının olması ilə xarakterizə olunur. Yanacaq yandıqda kül qızmış qazanın səthlərinə və qaz-turbin hissələrinin üzərinə çökür. Bu istilikkeçirməni pisləşdirir və ayrılan qazların temperaturunu artırır.

Yanacağın küllülük dərəcəsi başlıca olaraq, neftin tərkibində olan duzların miqdarından asılıdır. Son illərdə neft emalı zavodlarında neftin duzsuzlaşdırılma prosesinin yaxşılaşdırılması duzsuz neftlərin alınmasına (duzun miqdarı çoxu – 3-5 mq/l) imkan vermiş və nəticədə küllülük dərəcəsi göstəricisi yüksək olan qazan yanacağının istehsalına nail olunmuşdur.

13.11. Qaz-turbin yanacaqları

Qaz-turbin qurğularında yanma kamerasına eyni vaxtda arasıkəsilmədən yanacaq və hava (kompresorun köməyi ilə) verilir. Yanma nəticəsində alınan tüstü qazları yüksək təzyiqlə turbinin kürəklərinə püskürülür və beləliklə də, qaz-turbin işə düşür.

Qaz-turbinlərdən neft kimya sənayesində, dizel avtomobillərində, çay və dəniz gəmilərində, stasionar və səyyar elektrik stansiyalarında və s. istifadə olunur.

Qaz-turbin qurğuları üçün neft yanacaqları ikinci emal distillatlarından və neftin birbaşa distilləsindən alınır. Qaz-turbin yanacaqlarına qoyulan tələblər cədvəl 13.18-də vermişdir. O, küllülük dərəcəsinin 0`01% olması ilə xarakterizə olunur (dizel yanacaqlarındakı səviyyədə). Küllülük dərəcəsinin artması turbinin hissələrində çöküntünün yığılmasına səbəb olur. Yanacaqda vanadium və kükürdün miqdarına ciddi məhdudiyət qoyulur. Vanadiumun işti-

rakı qaz-turbinin kürəklərində yüksək temperaturlu vanadium korroziyasının baş verməsinə səbəb olur. Bu zaman aktiv V_2O_5 korroziyanın törədiciyi olur. Vanadium-oksidi 600°C -dən yüksək temperaturda yarı maye vəziyyətdə olur və metal səthinin oksigenlə oksidləşməsində katalizator rolunu oynayır. Yanacağın tərkibində vanadiumun miqdarı artdıqca korroziya sürəti də artır. Kükürd, dəmir ərintilərinin vanadium korroziyasını gücləndirir.

Cədvəl 13.18

Qaz-turbin yanacaqları üçün texniki normalar
(ГОСТ 10433-75)

Göstəricilər	Yanacağın markası	
	A	B
Sərti özlülük, 50°C -də, çoxu	1`6	3`0
İstilik-törətmə (aşağı), azı	39800	39800
Küllülük, %, çoxu	0,01	0,01
Kütlə payı, %, çoxu:		
vanadium	0`00005	0`0004
natrium və kaliumun cəmi	0`0002	-
kalsium	0`0004	-
kükürd	1`8	2`5
mexaniki qarışıqlar	0`02	0`03
su	0`1	0`5
Koks ədədi, %, çoxu:	0`2	0`5
Temperatur, $^\circ\text{C}$:		
qapalı tiqeldə alışma, azı	65	62
donma, çoxu	5	5
Yod ədədi, $\text{qJ}_2/100\text{q yanacaq}$, çoxu	-	45
Sıxlıq, 20°C -də, kg/m^3 , çoxu	-	935
Qurğuşunun kütlə payı, %	yoxdur və ya $\leq 0`0001\%$	-

Qeyd: A və B markalı yanacaqlarda suda həll olan turşu və qələvin miqdarı - yoxdur.

Vanadium neftdə bərabər paylanmır. Onun əsas hissəsi neftin emalı zamanı alınan qalığın tərkibində cəmləşir. Çox az hissəsi isə birbaşa distillat fraksiyalarının tərkibinə daxil olur (İkinci emaldan sonra ayrılan fraksiyaların tərkibində isə daha az olur). Vanadiumun hətta az hissəsi də natrium və kaliumun iştirakı ilə metal səthlərini korroziyaya uğradır. İki növ yanacaq istehsal olunur: A- və B-markalarda. İşlənmə şəraitindən asılı olaraq, A-markalı

(energetik qurğular üçün) yanacaqlara B markalı yanacaqlarla müqayisədə daha ciddi tələblər qoyulur. Qaz-turbin yanacaqları $180-420^\circ\text{C}$ temperatur intervalında qaynayan koklaşmadan alınan yüngül qazoyun və katalitik krəkin qin, birbaşa distillədən alınan dizel yanacaqlarının kompaundlaşdırılmasından alınır. Qaz-turbin yanacaqları bəzi hallarda yalnız birbaşa distillə məhsulları əsasında da alınır. Bu halda donma temperaturu (5°C) ilə əlaqədar çətinliklər meydana çıxır. Bu göstərici də dəniz nəqliyyatında işlədilən yanacaqlar üçün çox vacibdir. Donma temperaturunu depressor aşqarlarından istifadə etməklə aşağı salmaq olur.

Ocaq yanacaqları. Ocaq məişət yanacaqları birbaşa distillə olunan dizel fraksiyalarından və ikinci emaldan - termiki, katalitik krəkin və koklaşma distillatlarından alınır. Ocaq məişət yanacaqları üçün normalar cədvəl 13.19-da verilmişdir.

Cədvəl 13.19

Ocaq məişət yanacağı üçün texniki normalar
(ТШ 38. 101656 - 87)

Göstəricilər	Qiymətlər
Fraksiya tərkibi:	
10% qovulan temperatur, $^\circ\text{C}$, azı	160
90% qovulan temperatur, $^\circ\text{C}$, çoxu	360
Kinematik özlülük, 20°C -də, mm^2/s , çoxu	8`0
Donma temperaturu, $^\circ\text{C}$, çoxu:	
Sentyabrın 1-dən aprelin 1-ə qədər	-15
Aprelin 1-dən sentyabrın 1-ə qədər	-5
Alışma temperaturu, qapalı tiqeldə, $^\circ\text{C}$, azı	45
Kükürdün kütlə payı, %, çoxu:	
az kükürlü neftlərdə	0`5
kükürlü neftlərdə	1`1
Mis lövhə üzərində sınaq	Dözür
Turşuluq, $\text{mqKOH}/100 \text{ sm}^3$ yanacaq, çoxu	5`0
Küllülük, %, çoxu	0`02
Koks ədədi (10% qalıqda), çoxu	0`35
Suyun miqdarı	İzi
Rəngi	Açıq qəhvəyidən qaraya qədər
Sıxlıq 20°C -də kg/m^3	normalaşdırılmış, təyini vacibdir

Qeyd: Hidrogen-sulfid, suda həll olan turşular və qələvilər, mexaniki qarışıqlar - iştirak etmir.

Soyuq qurşaqlarda qış mövsümündə işlədilən yanacaqlar qızdırıcı qurğularda olan xətlərdə öz axıcılığını itirə bilər, parafinlər iri məsaməli süzgeçləri tutar. İsti generatorun forsunkalarından qabaq $0`5\text{mm}$ ölçülü tor qo-

yulur. Az miqdar yanacaq (0`5-3kq/saat) işləyən məişət qızdırıcı qurğusu bağlı yerdə qızır və odluğa yaxın yerləşdirilmiş süzgəcdə tutulmur. Bu halda yanacağın nəqli zamanı axıcılığı və yanma kamerasına vurulması təmin olunur. Heyvandarlıq fermalarında açıq havada yerləşdiriləcək 28-70kq/saat yanacaq işlədən istilik generatorları və ya qazanların istismarı zamanı süzgəclər parafınla tutula bilər. Bu halda aşağı temperaturda yanacağın nəinki axıcılığını, hətta onun süzgəcdən keçməsinə də yaxşılaşdırmaq vacibdir.

Ocaq yanacağının aşağı temperatur xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün sənayedə etilen və vinilasetat sopolimeri əsasında sintez olunan depressor aşqarından istifadə olunur.

Sıxılmış qazlar yanacaq kimi. Məişət üçün işlədilən sıxılmış karbohidrogen qazları - neftin ilkin distilləsi, termiki və katalitik krekinq, katalitik riforminqdən alınan propan və butan əsasında buraxılır. Sənayedə tərkibində C₃ karbohidrogenlərinin miqdarı 75% -dən az olmayan texniki qış propan və butan qarışığı istehsal edilir. Texniki yay propan və butan qarışığında C₄ karbohidrogenlərinin miqdarı 60%-dən artıq olmamalıdır. Texniki butan qarışığının 60%-dən çoxunu butan və butilenlər təşkil edir.

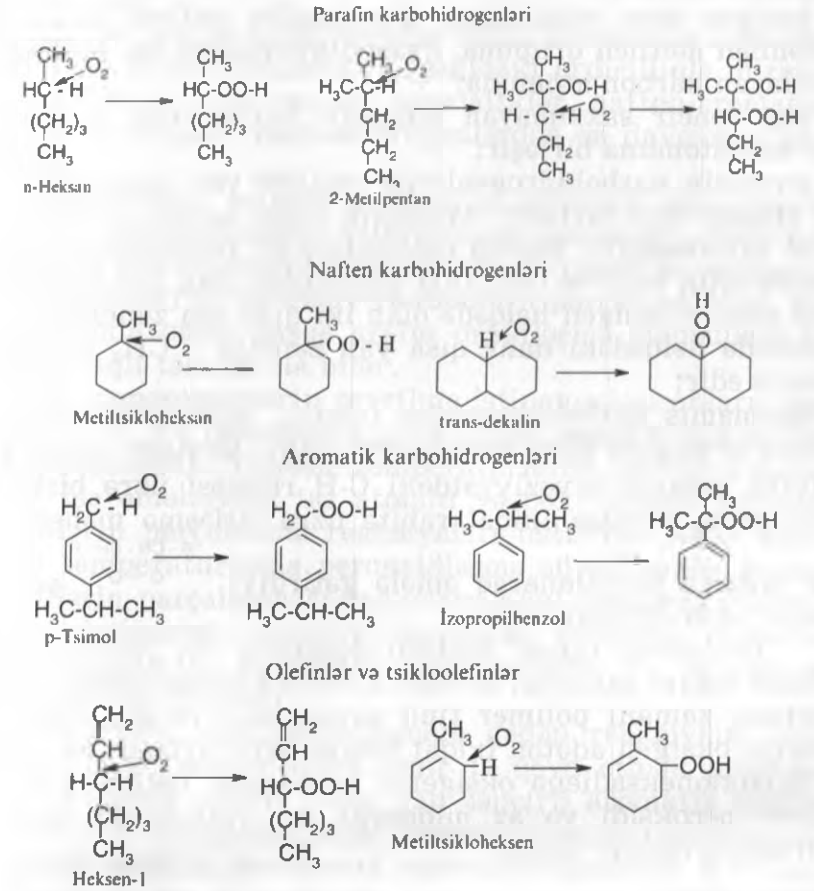
13.12.Motor və reaktiv yanacaqlarının kimyəvi stabilləşdirilməsi

Yanacaqların kimyəvi stabilləşdirilməsi dedikdə onun tərkibini təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin oksidləşməsinin qarşısının alınması və ya onların oksidləşmə sürətinin azaldılması nəzərdə tutulur.

Karbohidrogenlərin oksidləşməsi barədə 7, 8, 9 və 11-ci fəsillərdə ətraflı məlumat verilmişdir. Burada isə yalnız müxtəlif sinif karbohidrogenlərin bəzi tipik nümayəndələrinin oksidləşmə istiqamətləri, yanacağın oksidləşmə məhsulları, daha ətraflı isə oksidləşmənin qarşısını almaq üçün işlədilən antioksidləşdiricilərin təsir mexanizmi barəsində məlumat verilir.

Öz-özünə oksidləşmə reaksiyasının mexanizminə baxılarkən karbohidrogen molekuluna molekulyar oksigenin daxil olması vacib faktor hesab olunur. Maye fazada öz-

özünə oksidləşmə zamanı oksigenin müxtəlif quruluşlu karbohidrogen molekullarına oksigenin ilk növbədə birləşmə istiqaməti K.İ.İvanovun tədqiqatları nəticəsində müəyyən olunmuşdur. Oksigenin birləşmə istiqamətlərinin sxemi aşağıda göstərilir:



Göstərilən reaksiyalardan aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar:

- oksigen karbohidrogenə C-H əlaqəsi üzrə birləşərək ROOH hidroperoksidi əmələ gətirir; oksigen doymuş karbohidrogenlərdən (parafin, izoparafin və naftenlər) üçlü karbon atomuna daha asan, ikili karbon atomuna nisbətən

çətin, birli C-H rəbitəsinə isə daha çətin birləşir. Dördlü karbon oksidləşmir və onun yanındakı üçlü C-H rəbitəsi çətin oksidləşir (məsələn, 2,2,4-trimetilpentan oksidləşməyə qarşı davamlıdır). Normal quruluşlu parafin sırası karbohidrogenlərə oksigen ikinci karbon atomundan birləşməyə başlayır;

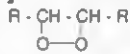
- oksigen əvəz olunmamış monotsiklik naften həlqəsinə istənilən metilen qrupuna, əvəzolunmuşlarda isə əvəzedici saxlayan karbon atomuna;

- yan zəncir saxlamayan bitsiklik naftenlərdə müştərək karbon atomuna birləşir;

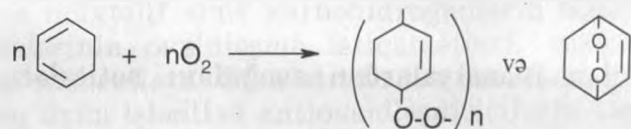
- aromatik karbohidrogenlərdə oksigen yan zəncirdəki C-H əlaqəsi üzrə birləşir. Aromatik həlqə oksidləşmə prosesini aktivləşdirir. Bunun nəticəsidir ki, oksidləşmə prosesində üçlü, ikili və birli C-H əlaqəsində olan fərqi dəqiqliyi azalır; oksigen həlqədə olan iki qısa yan zəncirdən ilk növbədə həlqədəki daha qısa yan zəncirə – CH₃ qrupuna həmlə edir;

- doymamış karbohidrogenlər (olefin, tsikloolefin) oksidləşmə prosesinə daha asan məruz qalır. Oksigen ikiqat rəbitəyə nəzarən α-vəziyyətdəki C-H rəbitəsi üzrə birləşir. Oksigenin birbaşa ikiqat rəbitə üzrə birləşmə məhsulları

və onların parçalanaraq əmələ gətirdiyi peroksidlər əldə edilməmişdir.



Qoşulmuş ikiqat rəbitəli dienlərin və yan zəncirdə ikiqat rəbitə saxlayan aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı polimer tipli peroksidlər əmələ gəlir; bu zaman oksigen adətən ikiqat rəbitə üzrə birləşir. Məsələn, 1,3-tsikloheksadienə oksigenin birləşməsi nəticəsində polimer peroksidi və az miqdarda 1,4-vəziyyətdə oksigen birləşmiş maddə alınır:



Maye fazada karbohidrogenlərdən ən asan oksidləşəni olefinlərdir. Kimyəvi sabilliklərinin artmasına görə onları aşağıdakı sıra üzrə düzmək olar: tsiklik və açıq

zəncirli dienlər (qoşulmuş ikiqat rəbitəli), alkenilaromatiklər, tsikloolefin və olefinlər. Olefin sırası karbohidrogenlərində ikiqat rəbitə molekulun mərkəzinə yaxınlaşdıqca, sabillikdə azalır, qoşulmamış bir-birindən aralıq dien karbohidrogenlərinin sabilliyi təxminən olefinlərin sabilliyi kimidir.

Maye fazada oksidləşməyə qarşı davamlılıq dərəcələrinə görə karbohidrogenləri aşağıdakı ardıcılıqla düzmək olar: olefinlər, yan zəncirli aromatiklər, naften-aromatiklər və doymuşlar. Karbohidrogenlərdən ən davamlısı benzoldur.

Oksidləşmə zamanı əmələgələn peroksid birləşmələri yenidən peroksidləşmə qabiliyyətinə malikdir. Hidroperoksidlər daha davamlı birləşmələrə də (spirtlər, karbonilli birləşmələr) və ya aktiv radikallara parçalana bilər, eyni zamanda onlar başqa aralıq oksidləşmə məhsulları ilə də qarşılıqlı təsirdə ola bilər.

Hidroperoksidlərin çevrilmə istiqamətləri onların quruluşundan və oksidləşmə şəraitindən asılıdır (daha çox temperaturdan). Yüksək temperaturlarda peroksidləşmə, sonra isə əmələgələn iki atomlu və çox atomlu hidroperoksidlərin parçalanma reaksiyaları üstünlük təşkil edir. Aşağı temperaturlarda peroksidləşmə sürəti azalır və peroksidlərin parçalanması baş verir. Eyni zamanda göstərilən iki istiqamət, ancaq ən başlıcası, mülayim temperaturda spirtlərin, karbonilli birləşmələrin və turşuların əmələgəlməsi ilə gedir.

Öz-özünə oksidləşmə zamanı gedən reaksiyalar müəkkəb və çoxmərhələlidir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, oksidləşmə zamanı uzun yan zəncirli aromatik karbohidrogenlər turş məhsullarla yanaşı sıxlaşma məhsullarını da əmələ gətirir; doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı isə qatranlaşma prosesində əsas rol oynayan kondensləşmə və polimerləşmə reaksiyaları da gedir.

Öz-özünə oksidləşmə reaksiyası yanacaqlarda həll olan, həmçinin də ətraf mühitdən ona diffuziya etmiş oksigenin iştirakı ilə gedir. Yanacaqda həll olan oksigenin miqdarı azota nisbətən daha çoxdur və bu yanacağın fiziki xassələrindən, atmosfer təzyiqindən, saxlanma şəraitindən və s. asılıdır. 20°C və 760 mm c. st.-da benzində 87mq/kq həll

olmuş oksigen müəyyən edilmişdir. Bu, kerosində 50, aviasiya benzinində - 13-25mq/κq, sürtkü yağlarında isə 7-11% (həcmə) təşkil edir. Yanacağıın süzülməsi prosesində hava ilə təmasda olan səthin artması hesabına həll olan oksigenin miqdarı artır. Təzyiq azaldıqda, yanacaqda olan oksigenin miqdarı azalır.

Yanacağıın öz-özünə oksidləşmə reaksiyası öyrənilərəkən onun real saxlanılma, nəql olunma və istismar şəraiti də nəzərə alınmalıdır. Bu zaman bir çox faktorların, o cümlədən işıq şualarının, yüksək temperaturun, oksigenin qatılığının və metalların katalitik təsiri nəticəsində, ola bilsin ki, karbohidrogenlərin zəncirvari radikal çevrilmələri fəallaşsın. Bununla yanaşı, temperaturun aşağı olması, oksigenin sistemə daxil olmasının məhdudlaşdırılması, oksidləşmə prosesinin ləngiməsinə səbəb olur. Yanacağıın tərkibinə heteroatomlu (oksigen, azot, kükürd) birləşmələr daxildir (dizel yanacağıının tərkibinə daxil olan ümumi kükürdün miqdarınının 1% olması, 6-7% kükürdlü birləşmələr deməkdir). Yanacağıın tərkibində çox az miqdarda müxtəlif metallar qarışığı da olur. Ümumiyyətlə, qeyri-karbohidrogen birləşmələrdən bəziləri zəncirvari oksidləşmə prosesini zəiflədir, bəziləri isə, əksinə, yanacağıın oksidləşmə prosesini sürətləndirir.

Yanacağıın saxlanması zamanı onun tərkibində alınan qatran maddələrin əmələgəlməsində təkə oksigenli birləşmələrin dərin sıxlaşma məhsulları deyil, başqa oksidləşmə məhsulları da iştirak edir. Təbii şəraitdə saxlanılan krekinq-benzininin tərkibində əmələgələn qatran bütün oksidləşmə məhsullarına görə 15-20% təşkil edir; burada, qatrandan olan oksigenin təxminən 20%-i mürəkkəb efir və laktonların payına düşür.

Y.B.Çertkov və V.N.Zrelov bir başa distillə və termiki krekinqdən alınan liqroin-kerosin fraksiyasının (80-320°C) saxlanması zamanı alınan oksigenli birləşmələrin tərkibini tədqiq etmişlər. Müəyyən etmişlər ki, ilk növbədə, yan zəncirində ikiqat rabitə saxlayan aromatik karbohidrogenlər oksidləşmə prosesinə məruz qalırlar. Oksidləşmə məhsullarının əsasən spirtlərdən ibarət olmasını müəyyən etmişlər, ancaq T-1 yanacağıından, həmçinin fenol da ayırmışlar. Müəlliflər karbonil qrupu saxlayan bir-

leşmələr və turşuların əmələgəlməsini oksidləşmə prosesinin əsas istiqamətinə daxil etməmişlər. Spirtlərin sonrakı çevrilmələri – neytral xarakterli turşular, keton və aldehidlərin çevrilmələri isə – turş xarakterli qatran maddələrinin alınması ilə nəticələnir. Turş qatran neytral qatrandan miqdarca xeyli az olur. Saxlanma zamanı əmələgələn (xromotoqrafik metodla ayrılmış) oksigenli birləşmələrin ümumi miqdarı bir başa distillə yanacağıları üçün 0,1-0,2, krekinq kerosinləri üçün isə 0,5-1,2% təşkil edir.

Neytral qatranlar oksidləşmə prosesini ləngidir (tormozlaşdırır), turş xarakterli birləşmələr (tərkibinə oksitürşular daxil olan) isə prosesi çox ciddi fəallaşdırır.

Yanacaqdan ayrılmış qatranın tərkibinə karbon, hidrogen, oksigendən başqa azot və kükürd də daxil olur.

Birbaşə distillədən alınmış kükürdsüz dizel yanacağıını işıqda 2-5 il saxladıqdan sonra onun tərkibində oksigenli birləşmələrin (qatran-asfaltlı) miqdarı 2,6-4,9% təşkil edir. Əmələgəlmiş sıxlaşma məhsullarının molekullarının kütləsi ikinci məhsulun molekullarından 1,5-2 dəfə yüksək olur.

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, oksidləşmə prosesinin xarakterinin müxtəlif olması prosesin aparılma şəraiti və yanacağıın karbohidrogen tərkibi ilə əlaqədardır.

Motor və reaktiv yanacağılarının tərkibində gedən oksidləşmə prosesinin qarşısını almaq və yaxud ləngitmək üçün antioksidləşdiricilərdən istifadə olunur.

Antioksidləşdiricilərin təsir mexanizminə gəldikdə isə N.N.Semyonov onların iki istiqamətdə təsirini göstərmişdir: antioksidləşdiricilərin aktiv peroksid radikalı və ya hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsiri.

Birinci istiqamətdə zəncirvari reaksiyalarda iştirak edən R• və ROO• radikalı



və



ilkın karbohidrogenə nisbətən antioksidləşdirici ilə daha asan reaksiyaya girir



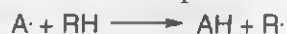
və ya



(AH – antioksidləşdiricini göstərir)

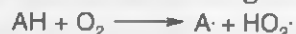
R-H rabitəsi ilə müqaisədə A-H rabitəsi nə qədər zəif olarsa, onun inhibitor kimi səmərəliliyi də bir o qədər yüksək olar. İnhibitor molekulundan hidrogen atomunun peroksid radikalına verilməsi nəticəsində hidroperoksid və inhibitor radikalı (A \cdot) əmələ gəlir. Əgər işlədilən antioksidləşdirici «qüvvətli» antioksidləşdiricilər qrupuna daxildirsə, bu halda A \cdot radikalı az aktiv olur və praktiki olaraq RH-la reaksiyaya girmir. A \cdot radikalı bir-biri ilə rekombinasiyaya uğraya bilər və ya başqa sərbəst radikal-larla reaksiyaya girərək artıq zəncirin davam etməsində iştirak edə bilməyən maddəyə çevrilir; beləliklə də, zəncirin qırılması baş verər.

Bəzi inhibitorların A \cdot radikalı başlanğıc karbohidrogenlərlə reaksiyaya daxil olaraq R \cdot radikalı əmələ gətirir



Belə hallarda inhibitor zəncirin davam etməsində iştirak edir və «zəif» qrupa daxil olur; onun iştirakı ilə zəncirvari reaksiya zəif sürətlə gedir.

İnhibitordan hidrogen atomu asan qopursa, bu zaman, ola bilsin ki, inhibitor bilavasitə oksigenlə oksidləşsin



və iki sərbəst radikal əmələgəlsin; bu halda antioksidləşdirici tez sərf olunur və inhibitorlaşdırıcı prosesin effekti azalır.

Yoxlanan inhibitorların təsirinin səmərəliliyinin qiyməti yalnız onun xassəsindən deyil, eyni zamanda oksidləşmə prosesinin (tormozlaşdırılacaq) növündən də asılıdır. Bəzən eyni inhibitor bir oksidləşmə reaksiyası üçün effektiv olduğu halda, digər oksidləşmə prosesi üçün isə effektiv olmur. «Qüvvətli» inhibitorlara fenollar, aromatik aminlər, aminofenollar, «zəif»lərə – bəzi spirtlər, xinnon və aminlər aiddir.

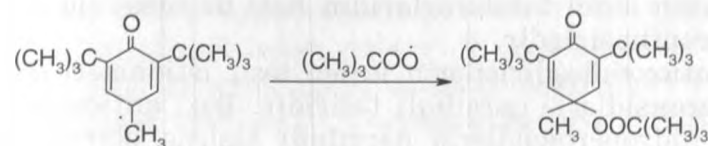
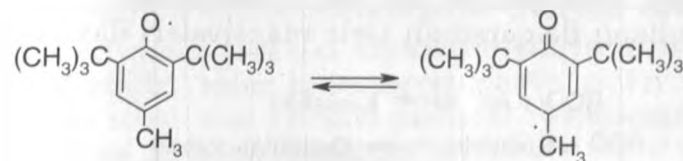
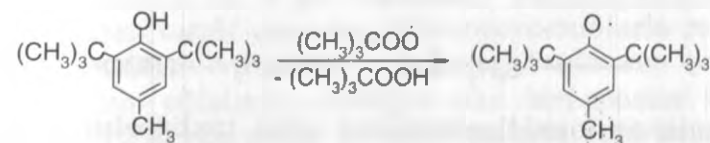
Fenol və alkilfenollardan stabil radikalın əmələgəlməsi ətraflı öyrənilmiş; belə fenoksidradikalın molekulyar birləşmələrə rekombinasiya yolları da tədqiq edilmişdir. Reaksiya məhsullarının identifikasiyası göstər-

mişdir ki, A \cdot fenoksi radikalı xinnon formaya keçdikdən əvvəl və sonra aşağıda göstərilən sxem üzrə peroksid radikalı ilə reaksiyaya daxil olur

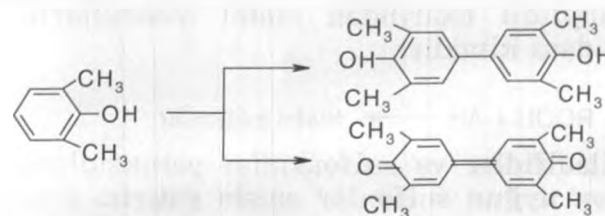


və ya inhibitorun başqa radikalı ilə A-A növ birləşmələr əmələgətirir. Məsələn, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenolun tert-butilperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirindən ROOA növ birləşmə alınır.

Reaksiyanın aşağıdakı sxem üzrə getməsi təsəvvür olunur:



İzopropilbenzolun oksigenlə oksidləşməsi zamanı 2,6-dimetilfenol növ inhibitor A-A növ çevrilmə məhsulu əmələ gətirir:

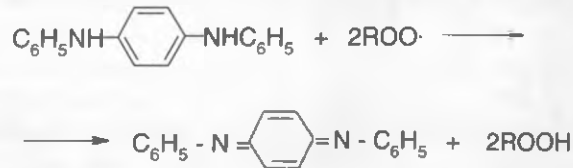


Xinnon tip birləşmələr həmçinin də bəzi alkilfenol

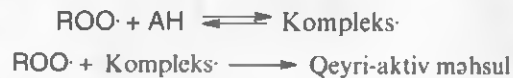
birleşmələrinin bilavasitə ərintidə oksigenlə oksidləşməsi zamanı da əmələ gəlir.

Oksidləşən karbohidrogen sisteminə daxil edilmiş bütün alkilfenol (antioksidləşdirici) işlədikdən sonra əmələgəlmiş xiononlar hesabına oksidləşmə reaksiyasının tormozlaşması ola bilsin ki, yenə də davam etsin.

İnhibitor kimi istifadə olunan aromatik aminlərin dehidrogenləşmə məhsulları identifikasiya olunmuşdur. Məsələn, N,N¹-difenil-p-xinondiimin ayrılmışdır:



Amin antioksidləşdiriciləri üçün təklif olunmuş mexanizminə, inhibitor və peroksid radikallarından ilkin kompleksin əmələgəlməsi və həmin kompleksin ikinci peroksid radikalı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları daxildir:



Lakin amin inhibitorlarının hələ də təsir mexanizmi tam öyrənilməmişdir.

Antioksidləşdiricilərin ikinci təsir istiqaməti onların hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsiridir. Bəzi antioksidləşdiricilər hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq onları dağıda bilir, beləliklə də, fəallaşma mərhələsində və zəncirin böyüməsi mərhələsində sərbəst radikalların əmələgəlmə sürətini azaldır. Antioksidləşdiricilərin hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirindən stabil məhsulların alınma sxemi aşağıdakı kimidir:



Dialkilsulfidlər və sulfoksidlər peroksidlərlə reaksiyaya girərək uyğun sulfonlar əmələ gətirir. Əmələgəlmiş sulfonlar hidroperoksidlərlə reaksiyaya daxil olmur. Beləliklə də, oksidləşmə prosesinin ləngiməsi (tormozlaşması)

baş vermir.

Bir çox tədqiqatçılar inhibitorların təsir mexanizmini öyrənərək hidroperoksidlərin və antioksidləşdiricilərin qarşılıqlı təsirinin xarakterini və bu zaman alınan məhsulların quruluşunun müəyyən olunmasına səylər göstərmişlər.

Aparılmış tədqiqatlara əsasən Kennerli və Paterson peroksidləri parçalayan antioksidləşdiriciləri, sərbəst radikalları inhibitorlaşdıran (fenollar, aminlər) və müxtəlif quruluşlu kükürlü maddələrə bölünməsinə təklif etmişlər.

K.İ.İvanov və Y.D.Vilanskaya antioksidləşdiriciləri üç qrup üzrə təsnif etmişlər. Hidroperoksidlərlə reaksiyaya daxil olmayan və yalnız oksidləşmə başlanana qədər yanacaq əlavə edildikdə effektiv olan birleşmələr I qrupa daxil edilir. Reaksiyanın istənilən anında oksidləşmə prosesini tormozlaşdıran və hidroperoksidlərin parçalanmasını aktivləşdirən antioksidləşdiricilər II qrupa daxil edilir. Aralıq vəziyyətdə yerləşən antioksidləşdiricilər isə III qrupa daxil edilir: onlar hidroperoksidlərin mülayim parçalanmasına səbəb olur və ilkin məhsula oksidləşmə başlayana qədər və ya onun başlanğıc dövründə əlavə edildikdə effektiv olur; onlar prosesin dərin mərhələlərində daxil edildikdə, tormozlaşdırıcı təsir göstərmirlər. I qrupa daxil olan antioksidləşdiricilər yalnız R[•] radikalları, II qrup ROO[•] və RO[•], III qrup isə R[•] və ROO[•] radikalları ilə reaksiyaya girərək qeyri-aktiv məhsullar əmələ gətirirlər.

SÜRÜTKÜ YAĞLARI

Mühərrik, dəzgah və maşınların hərəkət edən müxtəlif mexanizmlərinin bərk səthləri arasında gedən quru sürtünmə nəticəsində həmin hissələr qızır və yeyilməyə başlayır.

Yağlayıcı yağ iştirakı ilə metal səthlərindəki quru sürtünmə özlü maye təbəqələri arasında gedən sürtünmə ilə əvəz olunur. Yağlanan səthin materialı ilə yağ molekulları arasında olan ilişmə qüvvələri, yağın öz molekulları arasındakı ilişmə qüvvələrindən yüksək olur. Buna görə də, metal səthlə yağlayıcı məhsul arasında örtük yaranır. Belə örtüyün yaranması quru sürtünmənin qarşısını alır. Yağlayıcı yağın təbəqələri arasındakı sürtünmə əmsalı, quru sürtünmə əmsalından on dəfələrlə aşağı olur, bu da yeyilmənin və sürtünmə qüvvəsinə sərf olunan enerji itkisinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də, sürükü yağlarından istifadə olunur.

Sürükü yağlarını iki qrupa bölmək olar: neft və sintetik sürükü yağları. Neft yağları tətbiq sahəsinə görə sürükü yağlarına və xüsusi yağlara bölünür. Sürükü yağları isə öz növbəsində motor, sənaye, yayma dəzgahları üçün, vakuum, silindr, energetika, transmissiya, hidravlik və s. kimi yağlara bölünür.

Neft yağlarını, bir neçə mərhələdə alınan üzvü maddələrdən ibarət sintetik yağlardan fərqləndirmək üçün onlara bəzi hallarda mineral yağlar da deyilir. Neft yağları, yüksək temperaturda qaynayan, tərkibi çox sayda komponentlərdən təşkil olunmuş maye fraksiyadan ibarətdir.

14.1. Motor yağları və onların tərkibi

Porşenli daxili yanma mühərriklərinin yağlanması üçün işlədilən yağlara, motor yağları deyilir. Təyinatına görə motor yağları üç yerə bölünür: benzin mühərrikləri üçün yağlar; dizel mühərrikləri üçün yağlar; hər iki növ mühərrikdə işlənən universal yağlar.

Müxtəlif temperatur intervalında işləmə qabiliyyətinə görə yağlar qış, yay və bütün mövsümlərdə işləyən motor yağlarına bölünür.

Baza yağı kimi, müxtəlif özlülüyə malik distillat komponentləri, qalıq və distillat komponentlər qarışığından, həmçinin sintetik məhsullardan (poli-alfa-olefinlər, alkilbenzollar, poliefirlər) istifadə olunur. Bütün mövsümlər üçün yağlar, əsas etibarlı ilə polimer aşqarlarla aşağı özlülüklü yağların qatılaşdırılmasından alınır.

Motor yağları baza yağlarının tərkibinə görə mineral, sintetik və qismən sintetik (yarımsintetik) yağlara bölünür.

Mineral yağlar mürəkkəb qarışıq olub, parafin, naften, aromatik və naften-aromatik karbohidrogenlərdən, həmçinin də onların azotlu, oksigenli və kükürlü törəmələrindən ibarətdir. Müxtəlif neftlərdən alınan yağ fraksiyalarının tərkibində göstərilən birləşmələrin miqdarı müxtəlif olur. Mühərrik işləyərkən yağın tərkibində olan birləşmələr müxtəlif təsirlərə məruz qalaraq, dərin Kimyəvi çevrilmələrə uğrayırlar: məsələn, oksidləşmə, polimerləşmə, parçalanma, alkiləşmə və s. Bu zaman koks, qatran-asfalt və başqa maddələr alınır. Alınan bütün arzu olunmaz maddələr mühərrikin normal işini pozur. Ona görə də, yağın tərkibinə daxil olan komponentlərin xassələrinin onların kimyəvi tərkibindən və quruluşundan asılılığı öyrənilməlidir.

Mineral yağ fraksiyalarının tərkibinə uzun və qısa yan zəncirli bir və iki həlqəli (naftalin, difenil və difenilmetanın törəmələri), həmçinin qısa yan zəncirli kondensləşmiş nüvəli aromatik karbohidrogenlər daxildir. Ağır neftlərdən alınan yağ fraksiyalarında çoxlu miqdarda qarışıq naften-aromatik xassəli karbohidrogenlər olur. Parafin əsaslı neftlərin yağ fraksiyalarında tərkibi bir aromatik və dörd naften həlqəsindən ibarət naften-aromatik karbohidrogenlər aşkar edilmişdir. Neftdən ayrılan yüngül, orta və ağır yağ fraksiyalarının tərkibində uyğun olaraq, uzun yan zəncirli, iki və üç həlqəli uzun yan zəncirli, iki, üç və dörd həlqəli naften karbohidrogenlərinə təsadüf edilir.

Parafin əsaslı neftlərdən alınan yağ fraksiyalarının tərkibində sülb parafinlərin miqdarı çox olur, naften və aromatik əsaslı neftlərdə isə onun miqdarı 1-2%-dən artıq

olmur. Sülb parafinlər adi temperaturda yağ fraksiyalarında pis həll olur. Məlum olduğu kimi, onların ərimə temperaturları yüksəkdir. Parafinlərin şaxələnmə dərəcəsi artdıqca, ərimə temperaturları aşağı düşür.

Neft yağlarının xassələrinə naften, aromatik və naften-aromatik karbohidrogen molekullarına birləşən parafin radikallarının ölçüsü və quruluşu da təsir edir. Neftin təbiətindən asılı olaraq, onun tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərdə bu radikalların nisbi miqdarı 40-80% arasında olur.

Yağ distillatlarının təmizlənməsi zamanı kükürlü birləşmələrin, demək olar ki, əsas hissəsi aromatik və arzu edilməyən maddələrlə birlikdə ayrılır. Bununla yanaşı, yenə də bəzi kükürlü birləşmələr yağ fraksiyalarının tərkibində qalır. Kükürlü neftlərdən alınan yağlarda qalıq kükürdün miqdarı 0,5-1,5% olur və bu miqdar yağların molekul kütləsi nəzərə alındıqda kükürlü birləşmələrin 10-15%-ni təşkil edir. Buna görə də kükürlü neftlərdən alınan yağlarda, kükürlü birləşmələr də yağların komponentlərindən biri (karbohidrogenlərlə yanaşı) hesab olunmalıdır.

Yağ fraksiyalarında (350-400°C və 400-450°C) əsasi xassəli azotlu birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24,1-37,3%-ni təşkil edir. Bu birləşmələr yağların təmizlənməsi zamanı onların tərkibindən ayrılır. Əmtəə yağında onların yalnız izi qalır.

Yağ fraksiyalarında olan naften turşuları iki və daha çox həlqəli olub, demək olar ki, öyrənilməmişdir. Yağ fraksiyalarından turşuların çıxarılıb, öyrənilməsi ən vacib məsələlərdən biri hesab olunur.

Karbohidrogenlər içərisində özlülüyü ən aşağı parafinlərdir, onların donma temperaturu isə yüksək olur. Ona görə də parafinli neftlərdən alınan yağların özlülüyü aşağı, donma temperaturları isə yüksəkdir. 50°C temperaturda C₂₀-C₂₅ parafinlərin özlülüyü 7-9 mm²/s-dir. Yağ fraksiyalarından parafinlər çıxarıldıqdan sonra onların özlülükleri artır. Şaxəli parafinlər özlülüyünə görə normal parafinlərdən az fərqlənir. Parafinlərə nisbətən tsikloparafin və aromatik karbohidrogenlərin özlülüyü yüksək olur. Sonuncuların yağ fraksiyalarından çıxarılması özlü-

lünün azalmasına səbəb olur.

Temperaturun aşağı salınması ilə yağın özlülüyünün kəskin artmaması vacib şərtidir, başqa sözlə, özlülüyün temperaturdan asılılığını xarakterizə edən əyri mümkün qədər yataq (yastı) olmalıdır.

n-Parafin karbohidrogenlərinin özlülük indeksi daha yüksək olur. Lakin temperaturun azalması ilə özlülük kəskin artır, yəni asılılıq dik əyri ilə xarakterizə olunur. Şaxəli parafinlərdə bu göstərici aşağı olur, şaxələnmə dərəcəsi artdıqca, özlülük indeksi daha da azalır.

Özlülük indeksi nöqtəyi-nəzərindən tsikloparafin və aromatik birləşmələr aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

- molekulda yan alkil zəncirindəki karbon atomlarının sayının həlqədəki karbon atomlarının sayına olan nisbəti artdıqca, özlülük – temperatur xassəsi yaxşılaşır;
- karbohidrogen molekulunda həlqələrin sayı artdıqca, özlülük indeksi azalır;
- alkiləvəzli benzol, tsikloheksan, naftalin və dekalinin özlülük indeksləri molekuldakı karbon atomlarının sayına mütənasib olaraq artır;
- tsikloparafinlərin özlülük-temperatur xassəsi aromatiklərinkindən yüksəkdir.

Özlülük-temperatur xassəsi yüksək olan yağ almaq üçün, yağ fraksiyasının tərkibindən qatran-asfalt maddələr maksimum, qısa yan zəncirli politsiklik aromatik birləşmələr isə müəyyən dərəcədə (tamamilə yox) ayrılmalıdır.

Yağ fraksiyalarının tərkibində alkiləvəzli tsikloparafin, aromatik və yan zəncirində çox sayda karbon atomu olan tsikloalkanaromatik birləşmələr tam saxlanılmalıdır.

Sülb parafinlər, qısa yan zəncirli politsiklik aromatik və tsikloparafinlər aşağı temperaturlarda yağın axıcılığına (mütəhərriqliyinə) və donma temperaturuna mənfi təsir göstərir. Yəni yağ aşağı temperaturlarda göstərilən maddələrin qatılığından asılı olaraq, hətta öz axıcılığını itirərək, plastik kütlə halına keçə bilər.

Fraksiyaların yağlılığı (yağlama qabiliyyəti) onun tərkibində olan səthi-aktiv maddələrdən (məs., üzvi turşu-

**Motor yağlarının özlülük sinifləri
(ГОСТ 17479.1-85)**

Özlülük sinfi	Kinematik özlülük, mm ² /c, temperaturda	
	100 ⁰ C	-18 ⁰ C, çoxu
3 ₃	≥ 3,8	1250
4 ₃	≥ 4,1	2600
5 ₃	≥ 5,6	600
6 ₃	≥ 5,6	10400
6	5,6 < özlülük ≤ 7,0	
8	7,0 < özlülük ≤ 9,7	
10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	
12	11,5 < özlülük ≤ 12,5	
14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	
16	14,5 < özlülük ≤ 16,3	
20	16,3 < özlülük ≤ 21,9	
24	21,9 < özlülük ≤ 26,1	
3 ₃ /8	7,0 < özlülük ≤ 9,3	1250
4 ₃ /6	5,6 < özlülük ≤ 7,0	2600
4 ₃ /8	7,0 < özlülük ≤ 9,3	2600
4 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	2600
5 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	6000
5 ₃ /12	11,5 < özlülük ≤ 12,5	6000
5 ₃ /14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	6000
6 ₃ /10	9,3 < özlülük ≤ 11,5	10400
6 ₃ /14	12,5 < özlülük ≤ 14,5	10400
6 ₃ /16	14,5 < özlülük ≤ 16,3	10400

lar, bəzi kükürlü metal-üzvi birləşmələr və s.) asılıdır. Yağın tərkibindən səthi-aktiv maddələrin tam çıxarılması onun yağlama qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur.

Əvvəldə göstərilən mövcud üsullarla mineral yağların kimyəvi tərkibini dəyişdirərək, onların xassələrini mühərrikin istismar şəraitinə yaxınlaşdırmaq olar. Lakin neft yağlarının kimyəvi tərkibinin (komponentlər nisbətinin) tənzimlənməsi ilə müasir texnikanın tələblərini ödəyən neft yağları almaq mümkün deyil. Belə bir vacib məsələ yalnız funksional aşqarlardan, yaxud sintetik yağlardan istifadə edilməklə həll edilir. Motor yağlarının xassələri və onların yaxşılaşdırılmasına müxtəlif aşqarların təsiri haqqında sonrakı bəhslərdə məlumat verilmişdir.

14.2. Motor yağlarının təsnifi

Motor yağlarının təsnifi onların müxtəlif əlamətlərinə görə aparılır: ayrılma və təmizlənmə üsullarına, istifadə sahələrinə və s.

Mineral yağları neftdən ayrılma üsuluna görə üç yerə bölmək olar: distillat, qalıq və qarışıq (distillat və qalıq komponentlərinin qarışdırılmasından alınan yağ-qarışıq və ya kompaundlaşdırılmış yağ adlanır).

Təmizlənmə üsuluna görə fərqlənən yağlar neftin birbaşa qovulmasından alınan təmizlənməmiş, qələvi, qələvi-turşu, turşu-kontakt, seçici həlledicilərlə və adsorbsion, hidrokrekinq ilə təmizlənmiş yağlardır. Motor yağları özlülüynə görə siniflərə, təyinat və istismar xassələrinin səviyyəsinə görə isə qruplara bölünür.

Standart yağ markalarında aşağıdakı işarələr işlədilir: M hərfi - motor, rəqəm və ya kəsr - sinfi və ya özlülüynün sinfini göstərir (sonuncu bütün fəsil yağları üçün), əlifba sırasının ilk altı hərfinin bir və ya ikisi verilmiş yağın istismar xassəsinin səviyyəsini və istifadə sahəsini göstərir. Universal yağlar indeksiz hərflə və ya iki müxtəlif hərf, müxtəlif indekslərlə göstərilir. Benzin mühərrikləri üçün yağlara 1 indksi, dizel yağlarına isə 2 indksi verilir.

Motor yağlarının özlülük sinifləri cədvəl 14.1, təyinatına və istismar xassələri üzrə qrupları isə cədvəl 14.2-də verilmişdir.

Cədvəllərdə verilmiş rəqəmlərdən istifadə olunmasını asanlaşdırmaq üçün misallar: M-6₃/10B markası, onun bütün fəsillər üçün motor yağı olmasını, orta güclü dizellər üçün universal və benzin mühərriklərinə (B qrupuna) aid olmasını göstərir; M-4₃/8-B₂Γ, - bütün fəsillərdə işlənən motor yağı, orta güclü dizellər üçün universal (B₂ qrupu) və yüksək güclü benzin mühərrikləri (Γ₁ qrupu); M-14Γ₂ (TC) - özlülük sinfi 14 motor yağı (nadduvsuz və ya orta nadduflu, yüksək güclü dizellər üçün təyin olunmuş). Bu halda əsas işarələrdən sonra mötərizədə istifadə sahəsinə aid əlavə xarakteristika göstərilir («TC» sirkulyasiya edən gəmini göstərir); eynilə M-14D (TJI 20) - motor yağıdır.

Cədvəl 14.2
Təyinatına və istismar xassələrinə görə sürtkü yağlarının qrupları
(ГОСТ 17479.1-85)

İstismar xassələrinə görə yağın qrupu		Təklif olunan istifadə sahəsi
A		Gücləndirilməmiş benzin mühərrikləri və dizel mühərrikləri
B	B ₁	Yüksəktemperaturlu çöküntü və diyircəkli yastıqların korroziyasına kömək edən şəraitdə işləyən azgüclü benzin mühərrikləri
	B ₂	Azgüclü dizel mühərrikləri
B	B ₁	Yağın oksidləşməsinə və bütün növ çöküntülərin əmələ gəlməsinə imkan yaradan şəraitdə işləyən ortagüclü benzin mühərrikləri
	B ₂	Korroziyaya, yağın yeyilməyə qarşı xassələrinə və yüksək temperaturlu çöküntü əmələ gəlmənin qarşısını alma qabiliyyətinə yüksək tələblər qoyulmuş ortagüclü dizel mühərrikləri
Г	Г ₁	Yağın oksidləşməsinə, bütün növ çöküntü və korroziyanın əmələ gəlməsinə imkan yaradan ağır istismar şəraitində işləyən və yüksəkgüclü benzin mühərrikləri
	Г ₂	Yüksəktemperaturlu çöküntünün əmələ gəlməsinə imkan yaradan istismar şəraitində nadduvsuz və ya orta nadduvla işləyən yüksəkgüclü dizellər
	Д ₁	Daha ağır istismar şəraitində (Q ₁ qrup yağlarında da) işləyən yüksəkgüclü benzin mühərrikləri
Д		Ağır istismar şəraitində və ya istifadə olunan yanacaqın yüksək neytrallaşdırıcı, korroziya və yeyilməyə qarşı xassələr daşıyan, bütün növ çöküntülər əmələ gətirməyə az meyli yağ tələb etdikdə işlədilən nadduvsuz yüksəkgüclü dizel mühərrikləri
	Д ₂	D və D ₁ qrup yağlarından da ağır istismar şəraitində işləyən yüksək güclü benzin mühərrikləri və dizel mühərrikləri
E	E ₁	Yüksək dispersləşdirici qabiliyyəti, yeyilməyə qarşı xassələri ilə fərqlənən yağlar
	E ₂	

14.3. Benzin mühərrikləri üçün yağlar

Dördtaktlı benzin mühərriklərindən yüngül avtomobillər, mikroavtobus, yüngül və ortatonnajlı yük maşınlarının mühərrikləri üstünlük təşkil edir. Göstərilən nəqliyyat növləri şəhər kənarında sürətlə hərəkət etdiyindən yüksək termiki gərginlik yaranır. Şəhər daxilində isə qısa məsafələrdə hərəkət etdiyindən, tez-tez dayandığından, iş rejiminin kəskin dəyişməsi baş verdiyindən, mühərrik yağın və soyuducu mayenin optimal temperaturuna qədər qızdırılır. Bu səbəbdən dördtaktlı benzin mühərriklərində

işlədilən yağlara xüsusi tələblər qoyulur: bir tərəfdən yüksək temperatur çöküntülərinin (qurum, silindr-gilz sisteminin hissələri üzərində lak) alınmasının qarşısını alma qabiliyyətinə malik, oksidləşməyə qarşı xüsusi davamlılıq; digər tərəfdən aşağı temperatur çöküntülərinin (karterdə çöküntü, yağqəbuledicinin toru və başqa hissələrdə şamlar) qarşısını alma qabiliyyəti və mühərrikin qızmamış və ya soyumuş hissələrinin yanacağın kondensləşmiş yanma məhsullarının təsiri ilə paslanmadan qoruma xassəsinə malik olması.

Motosikllərdə, motorlu qayıqlarda, benzomışarlarında və s. işlədilən ikitaktlı benzin mühərrikləri əvvəlcədən benzində həll edilmiş yağla yağlanır və yanacaq birlikdə yanır. İkitaktlı benzin mühərrikləri üçün işlədilən yağlara qarşı xüsusi tələblər qoyulur: benzinlə qarışma və onda tam həll olma, gilzin üzüklərində koklaşma, gilzdə çıxış pəncərələrində çöküntü əmələ gətirməmə, silindr və gilzin sürtünən səthlərində zədələnmənin qarşısını alma və s. qabiliyyətinə malik olmalıdır. Dördtaktlı mühərriklərdə işlədilən yağlar göstərilən xassələrə malik deyil.

Texnikanın müəyyən bir sahəsi üçün yağ seçilərkən istismar üçün yazılmış təlimat əsas kimi götürülməlidir. Orada yağın dəyişilmə vaxtı, yağ süzgeci və texniki xidmət üçün başqa əməliyyatlar göstərilir, ikitaktlı mühərriklər üçün isə – yağ:yanacaq nisbəti təklif olunur.

M-12-TII yağı, aşqar kompozisiyası əlavə etməklə distillat və qalıq komponentlərinin qarışığından alınır, nəqliyyat vasitələrində və mexanikləşdirilmiş alətlərdə qoyulan ikitaktlı benzin mühərriklərində yanacağı əlavə edilir.

Г₁, B və B₁ qrup yağları. Bu qrup yağlar üçün texniki normalar 14.3 cədvəlində verilmişdir.

Г₁ qrup yağlar oktan ədədi (tədqiqat üsulu ilə) 90-dan yüksək olan benzinlə işləyən güclü minik maşınlarının mühərrikləri üçün hazırlanmışdır. Bu yağlar öz tərkibində yüksək keyfiyyətə malik aşqar kompozisiyası və ya idxal olunan xarici aşqar toplusu (paket) saxlayır. Onlar distillat komponentləri, qatı makropolimer aşqarı əsasında hazırlanır.

V və V₁ qrup yağları oktan ədədi 80-dən yüksək olmayan benzinlə işləyən güclü minik və yük avtomobillərinin mühərrikləri üçün hazırlanmışdır.

Cədvəl 14.3

Γ₁, B və B₁ qrup yağlar üçün texniki normalar

Göstəricilər	M-6 ₃ /12Γ ₁	M-5 ₃ /10Γ ₁	M-4 ₃ /6B ₁	M-8B	M-6 ₃ /10B
Kinematik özlülük, m ² /s, temperatur: 100° C	≥ 12	10 - 11	5,5 - 6,5	7,5 - 8,5	9,5-10,5
0° C	-	-	-	≤ 1200	-
- 18° C	≤10400	normalaşdırılmır	1100-2600	normalaşdırılmır	≤ 9000
- 30° C	-	-	≤ 11000	-	-
Özlülük indeksi, azı	115	120	125	93	120
Kütlə payı, %, çoxu:					
Mexaniki qarışıqlar	0,015	0,015	0,02	0,015	0,02
Su			İzi		
Temperatur, ° C:					
alışma (açıq tigəldə), azı	210	200	165	207	190
donma, çoxu	- 30	- 38	- 42	- 25	- 30
Korroziya, qurğuşun lövhə üzərində, q/m ³ , çoxu	yoxdur	normalaşdırılmır	5,0	10,0	4,0
Yuma xassəsi PZV üzrə, balla, çoxu	0,5	-	1,0	-	0,5
Qələvi ədədi, mqKOH/q, azı	7,5	5,0	5,5	4,2	5,5
Sulfat külü, %, çoxu	1,3	0,9	1,3	0,95	1,3
Çöküntüəmələgətirmə induksiya dövrünə görə					
stabillik, saat:					
15	-	-	tab gətirir	-	-
20	-	normalaşdırılmır	-	-	-
30	tab gətirir	-	-	tab gətirir	tab gətirir
Rəngi, TNT, çoxu: durulaşdırılmamış durulaşdırılmış 15 : 85	7,5	5,0	-	-	-
Sıxlıq, 20° C -də, kq/m ³ , çoxu	900	900	880	905	890
Aktiv elementlərin kütlə payı, %, azı:					
kalsium	0,23	0,20	-	0,16	-
sink	0,10	0,12	-	0,09	-
fosfor	-	-	-	0,09	-
Dinamiki özlülük, mPa·c, çoxu, temperaturda:					
-18° C	-	2300	-	-	-
-15° C	4500	-	normalaşdırılmır	-	-

Onlardan bütün fəsillərdə istifadə olunur. Bu yağlar aşqar kompozisiyası və ya idxal olunmuş aşqarlar toplusunda istifadə edilməklə distillat və ya baza yağlarının kompaundlaşdırılmasından (qarışdırılma) alınır.

M-5₃/10 Γ₁ yağı, baza yağı İ-20A-dan hazırlanır. Soyuq qurşaqlarda istifadə olunur.

M-6₃/12 Γ₁ yağı, müxtəlif özlülüyə malik distillat komponentlər qarışığı əsasında yeyilməyə qarşı yüksək xassəni təmin edən aşqar əlavə etməklə hazırlanır. Bundan iqlim şəraiti mülayim, havanın temperaturu mənfi 20°C-dən +45°C-ə qədər olan bölgələrdə bütün fəsillərdə istifadə olunur.

M-4₃/6 B₁ yağı, baza yağının (veretyon AY) polime-takrilat aşqarı ilə qatılaşdırılması və yuyucu, antioksidləşdirici və köpüklənməyə qarşı aşqarlar qarışığı əlavə edilməklə hazırlanır. Bu yağ, şimal iqlim qurşağında bütün fəsillər üçün və mülayim iqlimli bölgələrdə yalnız qış yağı kimi istifadə olunur. Mənfi 30°C temperaturda mühərrikin soyuq işə salınmasını təmin edir.

M-6₃/10 B yağı, baza yağlarından alınan yüksək keyfiyyətli qarışıq və yüksək effektliliyə malik aşqar kompozisiyası əsasında hazırlanır. Bütün fəsillərdə orta dərəcədə güclü benzin mühərriklərində və nadduvsuz dizel mühərriklərində istifadə olunur. Bu, universal yağ olub yüksək işləmə qabiliyyəti ilə fərqlənir. Benzin mühərriki ilə işləyən yük avtomobillərində yağın dəyişilmə müddəti - 18 min km-dən sonra, dizellərdə isə - 500 motosaata qədərdir.

M-8 B yağı, effektiv aşqar kompozisiyasından istifadə etməklə distillat və qalıq komponentlər qarışığı və ya dar fraksiya tərkibli distillat komponentləri əsasında hazırlanır. Bütün fəsillərdə orta güclü benzin mühərriklərində minik və yük avtomobillərində, həmçinin orta güclü avtotraktor dizel mühərriklərində qış yağı kimi işlədilir.

14.4. Dizel mühərrikləri üçün yağlar

Dizel mühərrikləri qarışıq əmələ gətirmə üsuluna, təyinatına, konstruksiyasının müxtəlifliyinə, istismar şəraitinə və gücünün çox geniş intervalda dəyişməsinə və s. kimi əlamətlərinə görə başqa daxili yanma mühərriklərindən fərqlənir. Ona görə də dizel yağları çeşidi, istismar

xassələri və onlara qoyulan tələblərə görə də xeyli fərqli olur. Sürtkü yağının növünü müəyyən etmək üçün bu göstəricilər əsas götürülür: dizel mühərrikinin tipi və təyinatı, onun gücü, istismar şəraitinin sərtlik dərəcəsi, işlədilən yanacağın növü və keyfiyyəti.

Az kükürlü və ya kükürlü neftlərdən alınmış bütün dizel yağlarına (distillat, qarışıq və ya selektiv təmizlənmiş qalıq baza yağları) aşqar əlavə edilir. Dizel yağlarının istismar xassələri bütün təsnifat qruplarını əhatə edir.

A və B₂ qrup yağları. Göstərilən qrup yağların texniki normaları cədvəl 14.4-də verilir. A və B₂ qrup yağları, az kükürlü yanacaqda işləyən köhnə model mühərriklərdə işlədilir. Bu qrup yağlar ucuz olduğundan, onlara olan tələb hələ də saxlanılır. Çox nadir hallarda A və B₂ qrup yağları daha keyfiyyətli B₂ qrup yağları ilə əvəz olunur.

MC-20II yağı çoxfunksiyalı aşqar əlavə etməklə alınır. Az kükürlü yanacaqda işləyən gəmi və stasionar dizel mühərriklərinin yağlanması işlədilir.

M-16 ПТ yağı kükürlü neftlərdən alınır. Onlara depressor və çoxfunksiyalı aşqar əlavə edilir. Az kükürlü yanacaqda işləyən B-2, Д-6 növlü mühərriklərin yağlanması üçün işlənilir.

M-14 Б yağı az kükürlü və kükürlü neftlərin distillat və qalıq komponentlərinin kompaundlaşdırılması ilə hazırlanır. Çoxfunksiyalı və köpüklənməyə qarşı işlədilən aşqarlardan istifadə olunaraq, iki və dördtaktlı teplovoz dizel mühərriklərində işlədilir.

MT3-10 П yağı aşqar kompozisiya əlavə etməklə və polimer aşqarı ilə qatılaştırılma yolu ilə fraksiya tərkibi normalaşmış aşağı özlülüklü distillat komponentləri əsasında hazırlanır.

MT-16II yağı, az kükürlü neftlərin qalıq və distillat komponentlərinin qarışığının yuyucu, antioksidləşdirici, depressor və köpüklənməyə qarşı aşqar kompozisiyasının kompaundlaşdırılması ilə alınır. Yeni və daha keyfiyyətli aşqar kompozisiyasından istifadə etdikdə MT-16II yağının istismar xassələri B₂ qrup yağlarına qoyulan tələblərdən üstün olur.

B₂ qrup yağları az kükürlü və kükürlü neftlərdən alınır. Onlara, etibarlı yağlamamı təmin edən istismar xas-

səsi verən aşqar kompozisiyası əlavə olunur.

Cədvəl 14.4

A və B₂ qrup yağları üçün texniki normalar

Göstəricilər	MC - 20II	M - 14 Б	MT3 - 10II	M - 16 ПТ	MT - 16 П
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda:					
100 °C	20	14±0,5	9,5-10,5	15,5-6,5	15,5-16,5
40 °C	-	-	50	-	-
- 30 °C	-	-	15000	-	-
Özlülük indeksi, azı	80	85	125	-	85
Aşqarsız yağın koklaşması, %, çoxu	0,3	0,4	-	-	-
Aşqarsız yağın turşu ədədi, mqKOH/q, çoxu	0,05	0,05	-	-	-
Qələvi ədədi, mqKOH/q, azı	0,9	-	3,5	0,9	4,0
Yağın kül ədədi, % (kütlə payı):					
aşqarsız, çoxu	0,008	0,005	-	-	-
aşqarla	0,24	1,0	≤1,15	0,25-0,55	0,6-1,0
Mexaniki qarışıqların kütlə payı, %, çoxu:					
aşqarla	yoxdur	yoxdur	-	-	-
aşqarsız	0,01	0,015	0,025	0,015	0,015
Temperatur, °C:					
açıq tigəldə alışma, azı	225	200	165	230	210
donması, çoxu	- 18	- 15	- 43	- 25	- 25
Korroziya, qurğuşun lövhədə, q/m ² , çoxu	10,0	8,0	5,0	6,0	5,0
Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³ , çoxu	900	910	900	905	905
Rəng, durulaştırılmaqla 15:85, vah. TNT, çoxu	-	7,0	4,0	7,0	7,0
Aktiv elementlərin kütlə payı, %, azı:					
kalsium	0,08	-	0,2	-	-
barium	0,14	-	-	-	-
Yuma xassəsi ПЗВ üzrə, balla, çoxu	-	-	-	1,0	1,0
Təmizlik dərəcəsi, mq/100q yağ, çoxu	-	-	-	400	600
Yağda kükürdün kütlə payı (aşqarsız), %, çoxu	-	1,1	-	-	-

Köhnə model az güclü avtotraktor dizel mühərriklərinin, həmçinin gəmi, lokomotivlərin (teplovoz), gücü orta səviyyədə olan stasionar və nəqliyyat dizel mühərriklərində işlədilir.

Γ_2 qrup yağları kükürlü və az kükürlü neftlərdən alınır. Bu qrup yağlarının hamısına, B_2 qrup yağlarına nisbətən nəzərə çarpacaq qədər çox və daha səmərəli aşqarlar əlavə edilir. Yüksək dərəcədə aşqarlanmış Γ_2 qrup yağları, onların daha sərt yuyucu-dispersləşdirici, neytrallaşdırıcı, yaxşı antioksidləşdirici, yüksək termiki stabillik və yeyilməyə qarşı davamlı xassələrə malik olması vacib olan şəraitdə işlənməsinə imkan verir. Γ_2 qrup yağları ilə yağlanan yüksək sürətli dizel mühərrikləri 0,5%-ə (kütlə payı) qədər kükürd saxlayan distillat, orta- və kiçik sürətli gəmi dizel mühərrikləri isə – 1,5%-ədək (kütlə payı) kükürd saxlayan yanacaqda istismar olunur.

D_2 qrup yağları kükürlü neftlərdən alınan baza komponentləri əsasında və ya sintetik komponentlərdən istifadə olunmaqla istehsal olunur. D_2 qrup yağlarının istismar xassələrinin səviyyəsini qaldırmaq üçün onun tərkibində effektiv aşqarın yüksək qatılığından istifadə olunur. Bu isə ağır istismar şəraitində, xüsusilə yüksək kükürlü yanacaqlarla işlədikdə daha güclü mühərriklərin uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik olmasına imkan yaradır.

14.5. Aviasiya mühərrikləri üçün yağlar

Texnikanın növündən asılı olaraq aviasiya yağları şərti olaraq işlənmə sahəsinə görə porşenli, qaz-turbin mühərrikləri və vertolyotun müxtəlif aqreqləri üçün işlənen yağlara bölünür.

Aviasiyada iki növ – qaz-turbin (turboreaktiv) və turbovintli mühərriklərdən istifadə olunur.

Turboreaktiv mühərriklərdə aşağı, turbovintlilərdə isə yüksək özlülüklü yağlardan istifadə olunur.

Porşenli aviasiya mühərrikləri üçün yağlar. Porşenli mühərriklərdə yağ, porşenin daxili hissəsi, porşen üzük-ləri, klapanlar və başqa hissələrdəki temperaturun yaratdığı sərt şəraitdə işləyir. Yüksək temperatur, təzyiqlik və yüklənmiş şəraitdə işləyən mühərrikin normal yağlanması

təmin etmək üçün xüsusi təmizlənmiş, yüksək özlülüyə malik yağlardan istifadə olunur. Bu yağlar aşağıdakı xassələrə malik olmalıdır: metallara qarşı aqressiv olmamalı, yüksək yağlama qabiliyyətinə malik olmalı, yüksək temperaturda oksidləşməyə qarşı və saxlanma şəraitində lazımi qədər stabil olmalıdır. Porşenli mühərriklər üçün yağların xassələri cədvəl 14.5-də verilir.

Cədvəl 14.5
Porşenli mühərriklər üçün yağların xassələri

Göstəricilər	MC – 14	MC – 20
Kinematik özlülük, mm^2/s , azı	14,0	20,5
Özlülük indeksi, azı	85	80
Koklaşma, %, çoxu	0,45	0,29
Seçici həlledicidə, suda həll olan turşu və qələvinin, mexaniki qarışıqların miqdarı	Yoxdur	yoxdur
Temperatur, ° C:		
qapalı tigəldə alışıma, azı	215	265
donma, çoxu	- 30	-18
250° C-də Papok üsulu ilə termooksidləşmə stabilliyi, dəq., azı	20	18

Turboreaktiv mühərriklər üçün yağlar. Qaz-turbin mühərriklərinin (QTM) konstruktiv xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq, onlarda yağların istismar şəraiti porşenli mühərriklərdə işlədilən yağların istismar şəraitindən xeyli fərqlənir. Porşenli mühərriklərdən fərqli olaraq, sürtkü yağları QTM-in yanma kamerası ilə təmasda olmur; bundan başqa, daha çox vacib düyünlərdə sürtünmə əsas çalxalanma sürtünməsi ilə həyata keçir (çalxalanma sürtünmə əmsali sürüşmə sürtünmə əmsalından bir tərtib aşağı olur).

Müasir QTM çox sərt şəraitdə işləməsi ilə xarakterizə olunur: temperatur - 300°C-ə qədər və daha yüksək, turbinin yüksək fırlanma tezliyi – 12000-20000 dəq⁻¹. Yağın mühərrikə verilmə sürətilə xarakterizə olunan yağın işinin gərginliyi QTM-in belə sərt iş şəraitində sürtünən hissələrin səthindən daşınması vacib olan istiliyin miqdarı ilə müəyyən olunur.

QTM-ə girişdə yağın temperaturu 20°C-dən 50°C-ə qədər dəyişir, çıxışda isə bu temperatur mühərrikin istilik

gərginliyindən asılıdır. Səs sürətinə qədər sürətlə uçan təyyarələrdə temperatur 125°C- dən yuxarı olmur, bundan iti sürətlilərdə isə temperatur 200°C- ə çatır.

QTM-in sürtünən düyünlərinə yağın verilməsində məqsəd, yalnız onları yağlamaq deyil, eyni zamanda həmin düyünlərdən istiliyin daşınmasıdır.

Turboreaktiv mühərriklərdə işlədilən sürtkü yağları aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir: iş temperaturu (-50°C-dən +200°C-ə qədər) intervalında minimum yeyilmə ilə bütün düyünləri və mühərrikin aqreqlərini etibarlı yağlamalı; yatıq özlülük-temperatur əyrisi ilə xarakterizə olunmalı və aşağı temperaturlarda yaxşı çalkalanmalı (yağın işə salma xassəsi, mənfi 50°C temperaturla qədər mühərrikin qızdırılmadan etibarlı işə düşməsinə təmin etməlidir); mühərrik işlədiyi bütün müddətdə fraksiyanın minimum buxarlanmasına və özlülük xarakteristikalarının saxlanmasına imkan verən bircinsli və stabil fraksiya tərkibinə malik olmalı; mühərrikdə 150–200°C və daha yüksək işçi temperaturlarda yüksək antioksidləşdirici və minimum oksidləşmə xassələrinə malik olmalı; yüksək öz-özünə alışma temperaturuna və minimum köpüklənmə xassəsinə malik olmalı; metallar, ərintilər, rezin-texniki məmulatlar, örtüklər, yapışqan və başqa materiallara qarşı qeyri-aqressiv olmalıdır.

Hazırda aviasiya mühərriklərində mineral və sintetik yağlardan istifadə olunur.

Mineral yağlar MDB ölkələrində geniş tətbiq olunur. Bu, onların yüksək keyfiyyətə malik olmaları və ən başlıcası isə nisbətən ucuz başa gəlməsi ilə əlaqədardır. Mineral aviasiya yağları üçün texniki normalar cədvəl 14.6-da verilir.

Sintetik yağlar, karbohidrogenlərdən (doymamış karbohidrogenlərin polimerləşməsindən), etilen-oksid və qlikollardan, pentaeritrit və yağ turşularından, yağ turşuları və spirtlərdən alınır.

Yüksək keyfiyyətli aşqarlardan istifadə etdikdə, sintetik yağlar mənfi 50-60°C - +250-280°C temperatur intervalında işləmə qabiliyyətinə malik olur.

Cədvəl 14.6

Turboreaktiv mühərriklər üçün mineral yağların xarakteristikaları

Göstəricilər	MC – 8n	MC – 8pk	MK – 8n	MK – 8
Kinematik özlülük, mm ² /s, temperaturda:				
50° C, azı	8,0	8,0	8,3	8,3
- 40° C, çoxu	4000	5000	6500	6500
Temperatur, °C:				
qapalı tigeldə alışma, azı	145	145	135	140
Donma, çoxu	-55	-55	-55	-55
Turşu ədədi, mq				
KOH/q, çoxu	0,05	0,15	0,04	0,04
Suda həll olan turşu, qələvi, su, mexaniki qarışıqların miqdarı	yoxdur	yoxdur	yoxdur	yoxdur
Termooksidləşmə stabil- liyi, saat (temperatur, °C)	50 (150)	50 (175)	10 (175)	10 (120)
Oksidləşmədən sonrakı göstəricilər:				
kinematik özlülük, mm ² /s, çoxu, tempera- turda:				
50	10,0	11,0	-	-
-40	5500	6750	-	-
Turşu ədədi, mq				
KOH/q, çoxu	0,7	0,7	0,6	0,25
İzooktanda həll olmay- an çöküntünün kütlə payı, %, çoxu	0,15	0,15	0,10	0,10
Lövhə üzərində korro- ziya, q/m ² , çoxu:				
polad ŞX 15	Yoxdur		-	-
mis M1 və M2	±0,2	±0,2	-	-
alüminium ərintisi AK 4	Yoxdur			
Sıxlıq, 20°C – də, kq/m ³ , çoxu	875	900	885	885

Vertolyotlar üçün yağlar. MI–6 və MI–10 ver- tolyotlarının mühərrikləri üçün MC–8n və MC–8pk yağla- rından, MI–2 və MI–8-də isə B–3B sintetik yağından istifadə olunur. MI–26 vertolyotunun turbokompressor hissəsində ИПМ–10 izoparafin sintetik yağı işlədilir.

işlədilir.

Vertolyotun transmissiya reduktorlarının yağlanması üçün keyfiyyət səviyyəsi yüksək olmayan, geniş çeşiddə müxtəlif təyinatlı yağlar tətbiq olunur. Özlülüyü aşağı olan motor yağlarının yağlama qabiliyyəti, yüksək özlülüklü neft yağlarının isə aşağı temperatur xassəsi qənaətbəxş olmadığı üçün, transmissiyanın reduktorlarının yağlanmasında yağların qarışığından geniş istifadə olunur.

MI-6 və MI-8 vertolyotlarında yay istismarı üçün -10°C temperatura qədər tərkibi 75% (kütlə payı) MC-20 və 25% (kütlə payı) MC-8n-dən ibarət CM-11,5 yağ qarışığından, qış istismarında isə 50% (kütlə payı) MC-20 və 50% (kütlə payı) MC-8n-dən ibarət MC-8 yağ qarışığından istifadə olunur.

Yay mövsümündə vertolyotun arxa transmissiya reduktorlarında MC-20 və TC transmissiya yağlarından geniş istifadə olunur.

Yağ qarışıqlarından istifadə etdikdə vertolyotların istismarı mürəkkəbləşir və uçuş təhlükəsizliyi təmin olunmur. MI-2 və MI-8 vertolyotlarının reduktorlarında, həmçinin ağırçəkili MI-26 vertolyotunun baş reduktorunda B-3B sintetik pentaeritrit yağından istifadə olunur.

14.6. Transmissiya və hidravlika yağları

Transmissiya yağlarından hidrodinamik və sərhəd yağlama rejimində ağır yüklə işləyən hissələrin yağlanmasında istifadə olunur.

Transmissiya yağları müxtəlif funksional əlavələrlə aşqarlanmış baza yağlarıdır. Baza yağı kimi mineral, qismən və ya tam sintetik yağlardan istifadə olunur.

Baza yağına qarşı qoyulan tələblər. Bu tələbləri, mühərrikin konstruksya xüsusiyyətləri, təyinatı və transmissiya aqreqatlarının istismar şəraiti müəyyən edir.

Transmissiya yağları yüksək sürətlə sürüşmə və təzyiqdə, geniş temperatur intervalı (-60°C -dan $+150^{\circ}\text{C}$ -ə qədər) rejimində işləyir. Ona görə də transmissiya yağlarına çox sərt tələblər qoyulur.

Transmissiya yağlarının əsas funksiyaları aşağıdakılardır: sürtünməyə sərf olunan enerjini minimuma çatdırmaq; sürtünən səthdən istiliyi daşımaq; səsi azaltmaq və

dişli həlqələrdə titrəməni zəiflətmək; yük zərbələrini azaltmaq; səth zədələnmələrinə imkan verməmək; yağın zəhərli olmaması.

Transmissiya aqreqatlarının etibarlı və uzun müddət işləməsinə təmin etmək üçün sürtkü yağlarından tələb olunan xassələr: kifayət qədər yeyilməyə qarşı, siyirməyə qarşı davamlılıq; yüksək antioksidləşdirici stabillik; yaxşı özlülük-temperatur xassəsi; transmissiyanın hissələrini korroziyaya uğratmamaq; su ilə təmasda yaxşı müdafiəedicilik qabiliyyəti; rezin kipləşdiriciləri ilə yaxşı uyuşma; köpüklənmənin qarşı davamlılıq; uzun müddət saxlanma şəraitində yüksək fiziki stabilliyə malik olma.

Transmissiya yağlarının bütün bu xassələrini yalnız baza yağlarına yeyilməyə qarşı, siyirməyə qarşı, depressor, antioksidləşdirici, korroziyaya qarşı, paslanmaya qarşı, köpüklənməyə qarşı və s. müxtəlif funksional aşqarlar əlavə etməklə təmin etmək olar.

14.6.1. Transmissiya yağlarının əsas xassələri. Termooksidləşmə stabilliyi. Transmissiya yağları dişli ötürmə proseslərində işləyərkən sürtünmə nəticəsində çox kəskin qızır. Yüksək temperaturun, havanın oksigeninin aktiv təsiri və metal səthlərinin birgə katalitik təsirlərindən yağ kəskin oksidləşməyə məruz qalır, nəticədə onda həll olmayan maddələr çöküntü şəklində ayrılır.

Oksidləşmə nəticəsində yağın fiziki-kimyəvi və istismar xassələri xeyli dəyişir: korroziya aqressivliyi yüksəlir, özlülüyü artır, siyirməyə qarşı xassələri pisləşir. Oksidləşmə sürəti və onun dərinliyi yağın temperaturundan, oksidləşmə müddətindən, metalların katalitik təsirlərindən, oksigenin qatılığından asılıdır. Transmissiya yağlarının oksidləşməsinə baza yağının tərkibinin də təsiri vardır.

Transmissiyada yağ işləyərkən onun bütün komponentləri, o cümlədən onun tərkibindəki aşqarlar da oksidləşir, nəticədə yağın istismar keyfiyyəti pisləşir. Bu zaman siyirməyə qarşı aşqarın miqdarının azalması daha təhlükəlidir, çünki hissələr sıradan çıxa bilər. Oksidləşmə prosesinin sürətini azaltmaq üçün transmissiya yağına antioksidləşdirici aşqar əlavə edilir. Sonuncunun təsir mexanizmi isə əvvəlki bəhsdə verilmişdir.

Korroziyaya qarşı xassəsi. Avtomobillərin transmis-siya aqreqlarının hissələrinin hazırlanmasında əlvan metallardan və onların ərintilərindən istifadə olunur. Həmin hissələr yağın oksidləşməsindən alınan turşu xassəli maddələrin kimyəvi təsirinə məruz qalaraq asanlıqla korrozii-yaya uğrayırlar. Yağ nə qədər sürətlə oksidləşərsə, o qə-dər də sürətlə metalı korroziya edir. Metalın səthinin korroziyası suyun iştirakı ilə də artır.

Əlvan metalların turşu xassəli maddələrlə korroziya-sının qarşısını almaq üçün transmissiya yağlarına inhibi-torlar əlavə edilir. Bu aşqarlar yağda əmələ gələn turşula-rı neytrallaşdırır, ya da onların aqressiv maddələrlə bila-vasitə görüşməsinin qarşısını alan metal səthlərində qo-ruyucu pərdə əmələ gətirir. Belə örtüyün yaranması hə-min metalların yağın katalitik oksidləşməsinə təsirini də zəiflədir. Ona görə də korroziya inhibitorlarının çoxu me-tal passivləşdiriciləri də adlanırlar.

Yağlayıcılıq qabiliyyəti. Transmissiya yağlarının ən başlıca rolu yeyilməni azaltmaq və siyirmənin qarşısını almaqdır. Bu xassəyə yağın yağlama qabiliyyəti deyilir. Özlülüyn artması ilə yağın yağlama qabiliyyəti də artır.

Baza yağlarının özlülüynü hidrodinamik sürtünmə rejimində yağlama qabiliyyətini təmin edir. Lakin hidrodinamik rejimdə sürtünmə yalnız dişli ötürmədəki kontakt-ların kənarında baş verə bilər. Bilavasitə kontakt zona-sında qarışıq sürtünmə və sərhəd sürtünməsi müşahidə olunur. Sərhəd sürtünməsi rejimində yüksək temperatur və yükün təsiri ilə transmissiyada baş verən yeyilmə və siyirmədən müdafiə üçün aşqarlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə adətən kükürd-fosfor-bor saxlayan maddələr iş-lədilir.

Sərhəd sürtünməsi şəraitində yağlayıcı materialın ya-ratdığı örtük çox nazik olur. Bu zaman dişli həlqələrin mikrokontaktlarındakı nöqtələrdə çox yüksək temperatur yaranır. Bu temperatur saniyənin on mində bir hissəsi müddətində metalın ərimə temperaturuna çatır və onu ötür. Bu zaman sürtünməyə qarşı və siyirməyə qarşı aş-qarların aktiv elementləri metalla kimyəvi təsirdə olaraq modifikasiya olunmuş, sürüşmə gərginliyi çox aşağı olan təbəqə (metallardan) əmələ gətirir.

Modifikasiya olunmuş bu təbəqələr yağın tərkibinə daxil olan aşqardan asılı olaraq dəmir sulfidlər, oksidlər, fosfatlar və ya fosfidlərdən ibarətdir. Modifikasiya olunmuş təbəqə ani olaraq əmələ gəlir və dişli həlqədə siyiril-mənin qarşısını alır.

Kontakt-hidravlik yağlama rejimindəki kimi, bu şə-raitdə yağın özlülüynü o qədər də prinsipial əhəmiyyət kəsb etmir. Ancaq özlülüynü az olan yağın çox nazik təbəqəsində ola bilər ki, siyirməyə qarşı aşqarın miqdarı lazımı qədər olmasın, bunun nəticəsində isə metal səthlərin bilavasitə görüşmə təhlükəsi yaransın. Ona görə də aşağı özlülükli transmissiya yağları hazırlanarkən siyirməyə qarşı aşqa-rın artıq miqdarı götürülür (kükürd-fosfor saxlayan aşqa-rın qatılığı 1,5 dəfə artırılır).

Özlülükdə və sürtünmədə itən enerji. Transmissiya yağlarının özlülük-temperatur xassəsi onun istismarı üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sürtünmədə gücün itməsi, həmçinin yağlanan düyünlərdə yağın tutulma qabiliyyəti özlülükdən asılıdır. Özlülükə avtomobilin transmissiya aqreqlarında gücün itkisi arasında birbaşa asılılıq var-dır. Özlülük nə qədər azdırsa, daxili sürtünmədə enerji itkisi də o qədər az olur.

Transmissiyada ümumi enerji itkisi nəzərə çarpacaq dərəcədədir. Əgər avtomobilin faydalı gücünün 25%-i mühərrikdən transmissiyaya daxil olursa, onda transmis-siya aqreqlarının ümumi sistemdə gücün itkisi hesabına təkərlərə ötürülən güc 12%-ə qədər azalmış olur.

Ona görə də yanacağın sərfinin azaldılmasını təmin etmək üçün aşağı özlülükli yağların hazırlanmasına səy göstərilir. Lakin özlülüynün azalması ilə siyirmənin və sürtülüb yeyilmənin artma təhlükəsi meydana çıxır. Bun-dan başqa, özlülüynün müəyyən həddən aşağı azaldılması onun sərfinin artmasına səbəb ola bilər (sıxlaşmanın mü-kəmməl olmaması və ya transmissiyanın kipləşməsinin la-zımı səviyyədə olmasından). Buna görə də yağların emalı zamanı onlar üçün ziddiyyətli tələblər meydana çıxır. Yə-ni müəyyən tələbləri ödəmək üçün yağın özlülüynünün aşağı olması, başqa tələblərin ödənilməsi üçün isə onun öz-lülüynünün yüksək olması tələb olunur. Lakin transmissiya aqreqlarında aparılan dəyişikliklərlə əlaqədar burada

yağın özlülüyü o qədər də rol oynamır. Effektiv funksional aşqarın əlavə edilməsi birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Transmissiya aqreqlərində özlülüyü aşağı olan yağların işlədilməsinə materialların kipləşdirilməsi də imkan yaradır.

Beləliklə, transmissiya yağının işçi temperaturunda yaxşı aşağı temperatur xassəsi, yol verilən minimal özlüklə birlikdə yanacağıın sərfinə xeyli qənaət etməyə imkan verir.

Aşağı özlüklü motor yağları ilə müqayisədə enerji-qənaətli növ transmissiya yağlarından istifadə etdikdə yanacağıın sərfinə qənaət imkanı azalır. Lakin nəqliyyat parçaları miqyasında yanacağına qənaət xeyli çoxdur. Aşağı özlüklü transmissiya yağlarından istifadə etməklə yanacağına ildə 2-3% qənaət etmək olar. Ayrıca hallarda (nəqliyyatın soyuq halda kiçik məsafələrdə, şəhər daxilində işləməsi) bu göstərici ola bilsin ki, 5-6%-ə qədər artsın.

Müdafiə xassəsi. Avtomobillərin istismarı zamanı sürtkü yağına su düşə bilər. Bu, kipləşdiricilərdə olan məsələlərdən suyun daxil olması və havadakı su buxarının kondensləşməsi hesabına baş verə bilər. Həmin su çox hallarda özündə qeyri-üzvi duzlar və aqressiv korroziya törədən birləşmələr saxlayır. Bütün bunlar elektrokimyəvi korroziyanın yaranmasına şərait yaradır. Burada su elektriki keçirən elektrolit rolunu oynayır.

Elektrokimyəvi korroziyanın qarşısını yağa müdafiə aşqarı (paslanmaya qarşı aşqar) əlavə etməklə qismən almaq olar. Aşqarın təsir mexanizmi belə izah olunur: müdafiə aşqarı metalın səthindən nəmi və başqa elektrolitləri sıxışdıraraq çıxarır və özü orada adsorbsiya olunmuş davamlı pərdə əmələ gətirir. Həmin pərdə səthin aqressiv mühitlə görüşməsinə imkan vermir. Bu pərdə korroziyaya qarşı aşqarın yaratdığı pərdədən fərqli olaraq, nəinki üzvi turşulara, həm də suya qarşı davamlı olur.

Köpüklənməyə qarşı davamlılıq. Mühərrik işləyərkən dişli ötürmə prosesi zamanı yağ intensiv qarışır. Bu zaman yağ ora düşən hava ilə köpük əmələ gətirir. Yağın köpüklənməyə qarşı davamlılığı əhəmiyyətli dərəcədə onun karbohidrogen tərkibindən, təmizlənmə dərinliyi və üsulundan, funksional aşqarın təbiətindən, təzyiq və tem-

peraturdan asılıdır.

Hava, parafin yağlarına nisbətən naften yağlarında daha yaxşı həll olur. Temperatur və təzyiqin azalması ilə havanın yağda həll olması da azalır. Temperaturun artması ilə köpüklənmə prosesi də intensivləşir.

Yağın tərkibinə düşən çirkab qarışıqlar və bəzi hallarda funksional aşqarlar köpüyün davamlılıq dərəcəsini yüksəldərək örtüyün səthi gərilməsini artırır və nəticədə dişli həlqə yalnız hava-yağ qarışığı ilə yağlanır, bu da dişli ötürmənin qısa vaxt müddətində yararsız hala düşməsinə gətirib çıxarır.

Köpüklənməyə qarşı aşqarın əsas funksiyası – aqreqlərdə işləyən yağın davamlı köpük əmələ gətirməsinin qarşısını almaqdır. Köpüklənməyə qarşı aşqar kiçik hava qabarcığını ayıran təbəqənin səthi gərilməsini azaldır. Bunun nəticəsində qabarcıqlar birləşərək böyüyür, asanlıqla sistemdən çıxır və beləliklə köpük sönür.

Transmissiya yağlarının təsnifatı. İstehsalı müxtəlif texnikalar üçün nəzərdə tutulmuş transmissiya yağlarının müxtəlifliyi yağların təsnifatının işlənilməsinin vacibliyini tələb edir. Bu işə verilmiş transmissiya konstruksiyaları üçün yağın növünün seçilməsinə imkan verir.

Transmissiya yağları kinematik özlülüyün (100°C temperaturda) səviyyəsindən asılı olaraq dörd sinfə bölünür (cədvəl 14.7).

Cədvəl 14.7

Transmissiya yağlarının sinifləri (ГОСТ 17479.2 - 85 üzrə)

Özlülük sinfi	Kinematik özlülük, 100°C - də, mm ² /s	Dinamik özlülük 150 Pa s- dən yuxarı qalxmayan, temperatur, °C, çoxu
9	6,00 - 10,99	- 35
12	11,00 - 13,99	- 26
18	14,00 - 24,99	- 18
34	25,00 - 41,00	-

Cədvəldə göstərilən özlülükdə transmissiya aqreqlərinin etibarlı işləməsi təmin olunur.

İstismar xassəsindən və mümkün sahələrdə istifadəsindən asılı olaraq, avtomobil, traktor və başqa mobil texnikanın transmissiyaları üçün yağlar cədvəl 14.8-də göstərilən 5- qrupa: TM-1-TM-5 daxildir.

Cədvəl 14.8

Transmissiya yağlarının qrupları
(ГОСТ 17479.2 - 85 üzrə)

İstismar xassəsinə görə qruplar	Yağın tərkibi	Təklif olunmuş istifadə sahəsi
1	Aşqarsız mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 90°C-ədək və 900 - 1600 MPa kontakt gərginliyində işləyən silindrik, konusvari və spiral ötürmə
2	Yeyilməyə qarşı aşqarla mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 130°C-ədək, həmçinin kontakt gərginliyi 2100 MPa-ədək
3	Orta keyfiyyətli siyirməyə qarşı aşqarlı mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 150°C-ədək, və 2500 MPa kontakt gərginliyində işləyən silindrik, konusvari, spiral-konusvari və hipoid ötürmə
4	Yüksək keyfiyyətli siyirməyə qarşı aşqar saxlayan mineral yağ	Yağın həcmində temperatur 150°C-ədək, 3000 MPa kontakt gərginliyində işləyən, silindrik, spiral-konusvari və hipoid ötürmə
5	Yüksək keyfiyyətli siyirməyə qarşı, çoxfunksiyalı, həmçinin universal yağ saxlayan mineral yağ	Həcmdə yağın temperaturu 150°C-ədək, 3000MPa kontakt gərginliyindən yüksəkdə zərbə yükü ilə işləyən, hipoid ötürmə

Transmissiya yağlarının çeşidi. Transmissiya yağları son illərdə çox nadir hallarda aşqarsız istehsal olunur və köhnə növ texnika üçün işlədilir, belə yağlar alıcının sifarişləri ilə buraxılır. Bəzi neft emalı zavodlarında naften əsaslı neftlərin birbaşa distilləsindən yüksək özlülüyə malik qalıqların buraxılması davam edir. Məhsul köhnə Niqrol satış adı altında reallaşdırılır. Öz aralarında özlülük səviyyəsinə, alışma və donma temperaturlarına görə fərqlənən iki növ Niqrol buraxılır - qış və yay.

Hər bir özlülük sinfinə aid müxtəlif markalarda transmissiya yağları istehsal olunur. Onların xassələri müxtəlif monoqrafiyalarda cədvəl şəklində verilmişdir. Burada isə yalnız sinfi 9-a aid transmissiya yağlarının özlülük xarakteristikası verilir (cədvəl 14.9.).

Cədvəl 14.9

Özlülük sinfi 9 transmissiya yağlarının
xarakteristikası

Göstəricilər	TS _{3n} -8	TS _{3-9 qış}	TS _n -10	MT-8 _n
Özlülük: kinematik, mm ² /s, 100°C-də, azı	7,5-8,5	9,0	10,0	8,0-9,0
dinamik, Pa·s, -45°C-də (-35)°C, çoxu	- 140	150 140	(300) 90	- 90
Özlülük indeksi, azı Temperatur, °C:				
alışma açıq qabda, azı	164	160	128	180
Donma, çoxu	-50	-50	-40	-30
Kütlə payı, %: mexaniki qarışıqlar, çoxu su	0,025	0,05 izləri	0,02	0,015
Kükürd, azı	0,7	(2,8)	1,6	-
Fosfor, azı	0,08	-	-	-
Turşu ədədi, mq KOH/q, çoxu	-	1,0	-	-
Polad və mis lövhələrinin korroziya sınağı	Dözür	Dözür	-	-
Yağlama qabiliyyəti: siyirmə indeksi, H, azı	392	490	470	343
yeyilmə göstəricisi (20°C-də), 1 saat, və 392 H yük, mm, çoxu	0,50	0,90	-	-
Qaynaq olma yükü, H, azı	2764	2283	2479	-
Böhran yükü, H, azı	823	1235	-	-

Hidravlik yağları. Hidravlik yağları (hidravlik sistemlər üçün işçi maye) neft, sintetik və su-qlıkol yağlara ayrılır.

Onları işlənmə sahələrinə görə üç yerə bölmək olar: uçan aparatlar, yer mobilləri, çay və dəniz texnikası üçün; müxtəlif maşınların amortizatorları və hidrotormozlar üçün; hidroötürmələr və müxtəlif aqreqlərin yağ sistemləri üçün.

Hidravlik yağların əsas növləri müasir texnoloji proseslərlə təmizlənmiş baza yağları (neft fraksiyaları) əsasında alınır.

Müasir hidravlik yağların fiziki-kimyəvi və istismar xassələri funksional aşqarlardan (antioksidləşdirici, kor-

roziyaya qarşı, yeyilməyə-, köpüklənməyə qarşı və s.) istifadə etməklə yaxşılaşdırılır.

14.7. Energetik yağlar

Turbin, elektroizolyasiya və kompressor yağları energetik yağlar qrupuna daxildir.

Turbin yağları buxar və qaz-turbinləri, hidroturbin və turbokompressor maşınlarının diyircəkli yastıqlarını yağlamaq və soyutmaq üçündür. Bu yağlar turboaqreqatlar və həmçinin müxtəlif sənaye mexanizmlərin də tsirkulyasiya və hidravlik mexanizmlərin nizamlanma sistemlərində işçi maye kimi işlədilir.

$T_n - 22C$, $T_n - 22B$, $T_n - 30$, $T_n - 46$, T_{22} , T_{30} , T_{44} və T_{57} turbin yağları kükürlü parafimli, parafimli, az kükürlü parafinsiz neftlərdən selektiv həlledicilərdən istifadə etməklə alınır. Bu yağların da istismar keyfiyyətini müasir tələblərə çatdırmaq üçün müxtəlif aşqarlardan istifadə olunur.

Elektroizolyasiya yağları dielektrik mayeləri olub – transformator, kondensator və kablərdə istidaşyıcı olmaqla, həm də elektrik açarlarında qıçılıcının tez sönməsinə kömək edir.

Neft emalı sənayesində bir neçə növ transformator yağı buraxılır. Bunlar istifadə olunan məhsula və alınma üsuluna görə fərqlənilir.

Transformator yağları (TK_n-, T-1500Y, ΓK, BΓ və AΓK) az kükürlü naftenli, kükürlü parafimli, parafimli neftlərin müxtəlif mövcud üsullarla təmizlənməsindən alınır.

Kondensator yağları elektro- və radiotexnikada istifadə olunan kondensatorlarda işlədilir. Kondensator yağları iki markada istehsal olunur: az kükürlü parafinsiz neftlərdən sulfat turşusu ilə təmizləmə və kükürlü parafimli neftlərdən fenolla təmizləmə üsulu ilə.

Kabel yağları (KM- 22, MNK-4V) yağla doldurulmuş kablərdə hopdurucu və izolə edici mühit kimi işlədilir.

14.8. Kompresor yağları

İşlənmə sahəsindən asılı olaraq və onlara qoyulan tələblərə görə kompressor yağları aşağıdakı siniflərə bölünür: porşenli və rotasion kompressorlar üçün; turbokompressor maşınları üçün; soyuducu kompressorlar üçün.

Birinci sinif yağlar sənayenin müxtəlif sahələrində və nəqliyyatda istifadə olunan kompressorların yağlanması üçün işlədilir. Porşenli və rotasion kompressorlarda yağ, sıxılmış yüksək temperaturlu qazla bilavasitə təmasda olur. Qazın tərkib və xassələri işlədilən yağa qoyulan tələbləri müəyyən edir. Burada yağın oksidləşməyə qarşı stabilliyi və özlülüyü əsas şərtlərdən biri hesab olunur.

Bu yağların bir qrupu (K-19, KC-19) aşqarsız işlədilir. Göstərilən yağlar az kükürlü, kükürlü parafimli neftlərdən selektiv təmizlənmə üsulu ilə alınır.

Digər qrupu (KC -19_n, K3-10, K3-10H, K₂ - 24, K3 - 20, K₄ - 20, K₂ - 220) isə aşqardan (antioksidləşdirici – ionol), aşqar kompozisiyasından istifadə etməklə işlədilir.

Kompressor yağları az kükürlü neftlərdən selektiv təmizləmə üsulu ilə alınır.

Turbokompressor yağları mərkəzdənqaçma və turbokompressor maşınlarının yağlanması üçün işlədilir. Bu yağlar içərisində $T_n - 22C$ və $T_n - 22B$ daha geniş yayılmışdır.

Soyuducu kompressor yağlarına qarşı xüsusi tələblər qoyulur. Çünki bu maşınlarda, temperatur və təzyiq daim dəyişir və eləcə də yağlayıcı ilə soyuducu agentin görüşməsi arası kəsilmədən davam edir. Bu sistemlərdə kimyəvi stabilliyi yüksək və donma temperaturu çox aşağı olan mineral və sintetik yağlardan istifadə olunması məsləhət görülür.

Soyuducu kompressor maşınlarında XA-30 (distillat və qalıq yağların qarışığı), XF12-16 (neft yağları antioksidləşdirici ilə), XF 22-24 (qatılaştırılmış neft yağları) və XF22C-16 (sintetik yağ antioksidləşdirici ilə) markalı yağlardan istifadə olunur.

14.9. Sənaye yağları

Hazırda neft emalı sənayesində çox çeşiddə yüksək istismar xassələrinə malik müasir sənaye yağları istehsal olunur. Aşqarlaşmış sənaye yağlarından istifadə etdikdə (aşqar əlavə olunmamış yağla müqayisədə) avadanlığın normal və etibarlı işi təmin olunmaqla bərabər, onun məhsuldarlığı, yağın işləmə müddəti 2-4 dəfə artır.

Sənaye yağları iki yerə bölünür: ümumi və xüsusi məqsədli.

Ümumi məqsədli sənaye yağları, aşqarsız və aşqarlanmış şəkildə kükürlü və az kükürlü neftlərdən alınır. Bu yağlardan sənayenin müxtəlif sahələrində işlənən avadanlıqların düyün və mexanizmlərinin yağlanması istifadə olunur. Ümumi məqsədli yağlara aiddir: И-5А, И-12А, И-Л-С-5, ИГП-5 və s.

Xüsusi məqsədli sənaye yağlarına aşqar əlavə olunmuş neft və sintetik yağlar aiddir. Bu yağlar xüsusi şəraitdə və ya dar sahədə işlədilir. Xüsusi məqsədli yağlara aiddir: И-68СХ, И-Т-С-320(МТ), ИМС_n -32, И-Л-Д(ВР), МКМ-110, ТМ-3-18(ЧРК) və s.

14.10. Yağların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Yağın yuyucu-dispersləşdirici xassəsi, onun mühərrikin hissələrini təmiz saxlaması, oksidləşmə məhsullarını və çirkləmə məhsullarını asılqan halında sistemdə saxlama qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Yağın yuyucu-dispersləşdirici xassəsi nə qədər yüksək olarsa, həll olmayan məhsulların yağda çöküntü şəklində ayrılmasından asılqan halında qalma müddəti o qədər çox olar, isti hissələr üzərində laka bənzər çöküntü və qurum az əmələ gəlir.

Mühərrikin porşen sistemində ayrılan çöküntünün miqdarına yuyucu-dispersləşdirici aşqarın və işlənən yanacaqın tərkibində olan kükürdün miqdarının, aşqarın keyfiyyətinin, aşqar kompozisiyasının komponentlərinin uyğun seçilməsi və baza yağının kompozisiyanı qəbul etməsinin təsiri vardır. Motor yağı kompozisiyasında yuyucu aşqar kimi sulfonatlar, alkilsalisilatlar, alkilfenolatlar, kalsium- və maqnezium-fosfonatlar və daha çox (ekoloji baxımdan) barium və həmçinin küllü aşqarların bir-biri ilə və külsüz dispersləşdirici aşqarla qarışıqlarından istifadə olunur. Bu aşqarlar əsas etibarilə aşağı temperaturda çöküntünün əmələ gəlməsinə meyilliliyi və yağı təmizləyən zərif süzgəcin çirklənmə sürətini azaldır. Modifikasiya olunmuş, istiyə davamlı, külsüz dispersləşdirici aşqar porşendə lak və quruməmələgəlmənin azalmasına kömək edir.

Sulfonatların neft məhsullarından istehsalı ilk dəfə Bakıda, Petrovun işləri əsasında həyata keçirilmişdir. Petrov hələ 1911-ci ildə alkilarilsulfonat tipli səthi-aktiv

maddələrin alınma üsulunu işləmiş və patentləşdirmişdir. Ucuz başa gələn neft sulfonatları yüksək səthi-aktivliyinə görə geniş miqyasda tətbiq olunmuşdur (yağlarda yuyucu aşqar, plastifikator, köpükləndirici, deemulqator və s. kimi).

Neft məhsullarından alınan sulfonatlar suda, suda yağda və yağda həll olmalarına görə üç qrupa bölünür. Suda həll olan sulfonatlar xalq təsərrüfatında çox geniş əhəmiyyət kəsb edir. Onların yuyucu maddələr kimi tətbiqi yüz min tonlarla qida piyınə və yağlara qənaət olunmasına səbəb oldu. Suda yağda həll olan sulfonatlar su və yağ emulsiyalarının alınmasında geniş tətbiq olunur. Yağda həll olan sulfonatlar isə motor yağlarına yuyucu və dispersləşdirici aşqar kimi əlavə edilir.

Göstərilən aşqarlar, hissələr üzərində çöküntünün yığılmasının qarşısını almaqla bərabər, neytrallaşdırıcı kimi də təsir göstərir.

Sulfonat aşqarlarının əsas göstəricilərindən biri, onların tərkibində detergent-dispersləşdirici xassə ilə xarakterizə olunan metal sulfonat saxlaması hesab olunur. Sulfonat aşqarlarına qoyulan müasir tələblərə görə aktiv maddənin miqdarı 28-30%-dən (kütlə) az olmamalıdır.

Yağda həll olan sulfonatlar özləri də üç qrupa bölünür: orta, əsasi və yüksəkəsasi. Ortasulfonatlar (R-Ar-SO₃)_nMe sulfolaşmış yağların və ya uyğun sulfoturşuların metal hidroksidləri ilə neytrallaşmasından alınır.

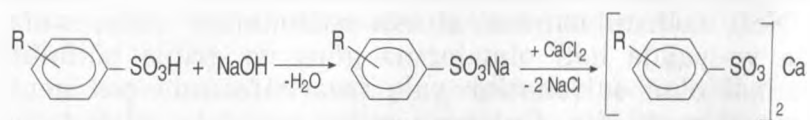
Daha geniş yayılmış əsasisulfonatların kimyəvi quruluşu ümumi şəkildə aşağıdakı kimidir:



Artıq miqdarda qələvi saxlayan sulfonatlara yüksəkəsasi sulfonatlar deyilir (çox küllü). Sonuncu, mühərrik işləyərkən yağın tərkibində əmələ gələn turşu xassəli birləşmələri neytrallaşdırma qabiliyyətinə malikdir. Sulfonatların alınması üçün işlədilən sulfoturşular, mineral yağların oleum və ya kükürd anhidridi ilə sulfolaşmasından alınır.

İlk dəfə keçmiş SSRİ-də 1949-cu ildə sintez olunmuş AzNİİ-4 aşqarı sənaye miqyasında öz tətbiqini tapmışdır. Bu aşqar iki komponentdən ibarətdir: yuyucu (sulfolaşmış

solyar yağı sulfoturşularının kalsium duzu) və korroziyaya qarşı (kükürləşdirilmiş motor yağı). Yuyucu komponent aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə alınır:



Korroziyaya qarşı komponent isə 160-170°C-də motor yağının sərbəst kükürlə (2%) işlənməsindən alınır. Bu aşqar dizel və avtotraktor yağlarına əlavə edilir. Bu üsulla AZNİİ-5 aşqarı da (sulfoturşuların barium və ya kalsium duzları) alınmışdır. O, yağın yuyuculuq və korroziyaya qarşı xassələrini yaxşılaşdırır. Bu aşqarlardan istifadə etməklə, bir sıra əmtəə kompozisiyaları hazırlanmışdır. Bu kompozisiyalardan karbürator və dizel mühərrikləri üçün işlədilən müxtəlif qrup yağlara əlavə etmək olar.

Sintetik alkilbenzollardan, həmçinin də alkil zəncirində 12-18 karbon atomu saxlayan mono- və dialkilnaftalinlərdən İXP-215 sulfonat aşqarı alınmışdır. Neft fraksiyalarının oleumla (müxtəlif qatılıqlı) sulfolaşma üsulu ilə sulfonat aşqarlarının alınması hazırda öz əhəmiyyətini itirmişdir. Çünki bu üsulla sulfonatları aldıqda, aşqardan çox turş qudron alınır. Bu isə indiki dövr üçün nə iqtisadi, nə də ekoloji cəhətdən səmərəli deyil.

Buna görə də oleumun kükürlə anhidridi ilə əvəz edilməsinin mümkünlüyü tədqiq edildi. İlk dəfə sənaye miqyasında kükürlə anhidridindən buxar halında (hava ilə durulaşdırılmış) istifadə olundu. Hazırda prosesin buxar fazada aparılması daha geniş yayılmışdır. Sulfat anhidridindən istifadə olunmasının aşağıdakı üstünlükləri vardır: proses tez başa çatır, turş qudronun miqdarı minimum, sulfonatın miqdarı maksimuma çatır. Turş qudronda turşunun miqdarı az olmaqla yanaşı sulfolaşdırıcı agentdə az sərf olunur.

Keçmiş SSRİ-də sulfat anhidridindən (qaz halında) istifadə etməklə yağda həll olan sulfonatların alınması ilə əlaqədar ilk qurğu 1949-cu ildə Bakıda istismara verildi. Hazırda suda və yağda həll olan sulfonatların istehsalında

qaz halında kükürlə anhidridindən geniş istifadə olunur. Ondan adətən hava, azot və ya ocaq qazları ilə qarışıq şəkildə istifadə olunur. Yağların oleumla sulfolaşmasından fərqli olaraq sulfat anhidridi ilə sulfolaşması asan və əlverişli proses hesab olunur, eyni zamanda texnologiyadan da çox sadədir. Ancaq bu proses də qüsursuz deyil. Yağ karbohidrogenlərinə qaz halında sulfat anhidridi ilə təsir etdikdə, xüsusilə hava iştirakında sulfolaşma ilə yanaşı, oksidləşmə, qatranlaşma, persulfolaşma reaksiyaları da gedir və nəticədə turş qudron alınır. Sonuncu bərkliyinə görə oleumla sulfolaşma zamanı alınan qudrondan yüksək olur, sulfolaşmış yağdan çətin ayrılır və çox pis nəql olunur. Bununla əlaqədar, reaksiyanın müxtəlif həlledicilərdə (dixloretan, tri- və tetraxloretan, dördxlorlu-karbon, sulfat anhidridi) aparılması təklif olunur. Həlledicilərdən sulfat anhidridinin daha əlverişli olması göstərilmişdir.

Sulfolaşma maye sulfat anhidridi ilə sulfat anhidridi mühitində aparıldıqda, proses anı olaraq gedir və turş qudron da alınmır.

Suda və yağda həll olan sulfonatların istehsalında bu üsul istər keçmiş SSRİ – də, istərsə də xarici ölkələrdə geniş yayılmışdır. Lakin sulfat anhidridi çox qüvvətli reagent olduğundan alkilaromatik karbohidrogenlərdən uzun alkil zəncirini qoparma qabiliyyətinə malikdir. Bir çox tədqiqatçılar yağda həll olan sulfonatların alınmasında sulfolaşdırıcı kimi qaz halında sulfat anhidridindən istifadə olunmasına üstünlük verirlər.

Sulfonat aşqarlarının təsir effekti, onun alındığı yağ fraksiyasının molekulyar çəkisi və kimyəvi tərkibindən, alınma şəraitindən, birləşən sulfoqrupdan, metaldan və başqa amillərdən asılıdır. Aparılmış tədqiqatlara əsasən aşağıdakı nəticələr əldə edilmişdir: uzun yan zəncirli mono- və bitsiklik aromatik (yüngül) birləşmələr əsasında alınmış sulfoduzlar mineral yağlarda daha yaxşı həll olurlar; ağır aromatik karbohidrogenlərinin sulfoduzları pis həll olur, orta aromatik karbohidrogenlər əsasında alınan sulfonatlar isə aralıq yer tutur; barium-sulfonatlar mineral yağlarda həll olmalarına görə uyğun kalsium-sulfonatları ötüb keçir.

Müxtəlif sinif aromatik (yüngül, orta və ağır) karbohidrogenlər əsasında alınmış sulfonatların yağın keyfiyyətinə təsiri də öyrənilmişdir. Nəticədə selektiv həlledicilərlə təmizlənmiş fraksiyaların (30%-ə qədər uzun yan zəncirli, yüngül və orta aromatik karbohidrogen saxlayan) sulfolaşmasından alınan sulfonatların daha yüksək keyfiyyətə malik olması aşkar edilmişdir. Alınan sulfonatların daha yüksək səthi-aktivliyə malik olmaları selektiv təmizləmə zamanı xoşa gəlməyən maddələrin, o cümlədən qatranların kənarlaşdırılması ilə izah olunur.

Alkil qrupunda karbon atomlarının müəyyən həddə qədər artması ilə sulfonatların yuyucu və dispersləşdirici xassələri də artır.

Neft məhsulları əsasında alınan sulfonat aşqarlarının xassələri bəzi göstəricilərinə, xüsusilə aktiv maddənin miqdarına görə müasir tələbləri ödəmir. Neft məhsullarının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı az olduğundan alınan sulfonatların qatılığını yalnız ekstraksiya yolu ilə artırmaq olar. Bu isə prosesi texnoloji cəhətdən xeyli çətinləşdirir.

Sintetik karbohidrogenlər əsasında alınan sulfonat aşqarları yüksək özlülüyə malikdirlər. Buna görə də onlar mineral yağlarla durulaşdırılır.

Əldə olunan nailiyyətlərə əsasən Azərbaycan MEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda sulfonat aşqarlarının alınması üçün neft məhsullarının səmərəli seçilməsinin elmi əsasları işlənib hazırlanmışdır. Seçilmiş məhsul əsasında akademik Ə.M.Quliyev və akademik K.İ.Sadıxov AzNİİ-5, СБ-3, СК-3 aşqarlarını sintez etmiş və sənaye üçün onların istehsal texnologiyasını işləmişlər.

Kül və qələviliyi aşağı olan sulfonatlar. Bunlara orta və əsasi sulfonatları (СБ-3 və СК-3) aid etmək olar. СБ-3 selektiv təmizlənmiş M-11 dizel yağının sulfolaşmasından alınan sulfoturşunun barium, SK-3 isə onun kalsium duzudur: [СБ-3 - (R-ArSO₂O)₂Ba; СК-3- (R-ArSO₂O)₂Ca].

Bu aşqarlar, yağın yuma və dispersləşdirici xassələrindən başqa yeyilməyə və qurum əmələ gətirməyə qarşı xassələrini də yaxşılaşdırır.

Kül və qələviliyi yüksək olan sulfonatlar. Qələvilik, hazırda aşqarın istismar xassəsini xarakterizə edən ən

vacib göstərici hesab olunur. Б və Г qrup yağlarının alınma imkanı qələvilik göstəricisi ilə müəyyən edilir. Yüksək qələvilik metal-oksidin və metal-hidroksidin artığı hesabına yaranır.

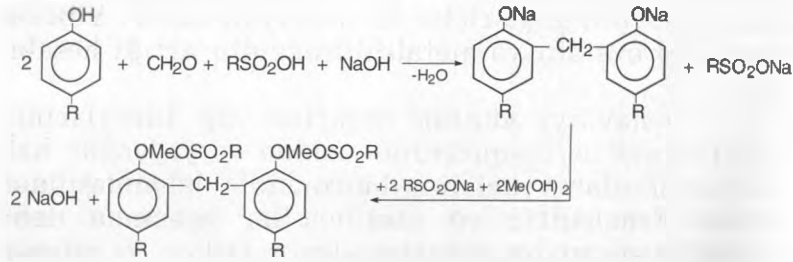
Kül və qələviliyi yüksək aşqarlar yağ turşularının promotor iştirakı ilə maqnezium-oksiddə və ya yağda həll olan alkilsalisilatların kalsium-hidroksidlə işlənməsindən alınır. Fenolsulfid və alkilfenollar əsasında daha yüksək keyfiyyətə malik aşqarlar alınır. Qələvi və yüksək küllü aşqarlar içərisində əsasi və yüksək əsasi sulfonatlar daha geniş yayılmışdır.

Bəzi tədqiqatçıların fikrincə əsasi sulfonatlar qələvi metalların hidroksidinin yağda həll olan sulfonatda kolloid suspenziyasından ibarətdir. Yüksək qələviliyə malik sulfonatlar isə tərkibində çoxlu miqdarda qeyri-üzvi polyar əsas Me(OH)₂·MeO·MeCO₃ saxlayır. Buna görə də yüksək qələviliyə malik aşqarlar yüksək neytrallaşdırıcı qabiliyyətlə yanaşı, dispersləşdirici təsir də göstərir. Beləliklə, yüksək əsasi sulfonatların ümumi formulu: (RAr SO₃)₂ Me · MeO · Me(OH)₂ kimi təsvir olunur. Burada, M - ikivalentli metaldır; Me(OH)₂ - in yerinə MeCO₃ da ola bilər.

Bir sıra müəlliflərin fikrincə, qələviliyi yüksək olan aşqarlar, SAM-larla sabitləşmiş qələvi-torpaq metalların karbonatlarının yağda kolloid məhluludur. Yağdakı kalsium-karbonat kolloid hissəciklərinin ölçüləri 5 - 50 nm intervalında olur. Sulfonat aşqarlarının qələvilik dərəcəsi artdıqca onun keyfiyyəti də artır.

Qələvi-torpaq metalların kolloid dispers karbonatlarını almaq üçün müxtəlif üsullarla yağın karbonatlaşması aparılır: məsələn, yağ mühitində (metil spirti və su iştirakı ilə) qızdırmaqla metal hidroksidin karbon qazı və ya karbamidlə işlənməsi nəticəsində karbonatlaşma və s.

Ə.M.Quliyev və onun əməkdaşları tərəfindən yüksək qələviliyə, korroziyaya qarşı və yuma xassəsinə malik (IXP-136) çoxfunksiyalı aşqarının alınması işlənmişdir: aşqar, sulfolaşmış dizel yağı və natrium-hidroksid iştirakı ilə alkilfenolun formaldehidlə kondensləşməsi və sonra isə kalsium-hidroksidlə neytrallaşmasından alınır:

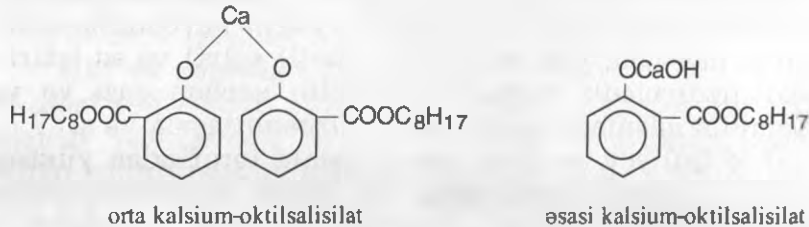


Naften və yağ turşularının, oksii-aromatik və s. turşuların duzları yuyucu aşqar kimi istifadə olunur. Naftenatların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və həmçinin stabililiyi yüksək olduğundan onları aşqar kimi yağa əlavə etdikdə sonuncunun istismar xassələri xeyli yaxşılaşır; barium- və kobalt-naftenatlar bu nöqtəyi-nəzərdən daha keyfiyyətli hesab olunur.

Sənaye miqyasında başqa birləşmələr əsasında külsüz dispersləşdirici aşqar istehsal olunur. Bu məqsədlə dispersləşdirici aşqar kimi, poliaminin uzun zəncirli dikarbon turşularının (məsələn, poliizobutilen, yantar) anhidridi ilə qarşılıqlı təsir məhsulundan istifadə olunur.

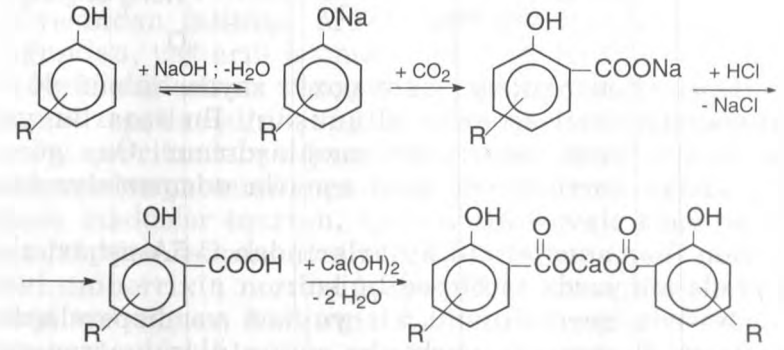
Son dövrlərdə naftenat və stearatlara olan maraq xeyli azalmışdır. Çünki onlar çox yüksək keyfiyyətli detergent xassəyə malik olmaqla yanaşı, yağın korroziya aktivliyini və oksidləşməni sürətləndirmək kimi xassələrə də malikdirlər.

Salisil turşusunun oktil efininin kalsium duzu yuyucu aşqar olmaqla yanaşı korroziyaya qarşı da təsir göstərir:



Alkilsalisilat növ (ASK) aşqarlar da alınmışdır. ASK aşqarı fenolun C_{14} – C_{18} α -olefinləri ilə alkilləşməsi, sonra alkilfenolun natrium-hidroksid ilə neytrallaşması, karbon qazı ilə karboksilləşməsi və alınan alkilsalisilat-natriumun

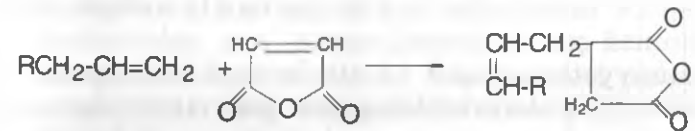
mineral turşularla parçalanması və nəhayət alkilsalisil turşusunun M-6 yağı ilə durulaşdırılaraq (1:1) kalsium-hidroksidlə işlənməsi nəticəsində alınır:



Müxtəlif quruluşlu karbon turşuları əsasında çoxlu sayda yuyucu aşqarlar sintez edilmişdir.

Son vaxtlar külsüz polimer aşqarlar, yantar turşusunun imiditörəmələri-alkenilsuksinimidlər adlanan aşqarlar çox geniş yayılmışdır. Suksinimid aşqarlarının başqa yuyucu aşqarlardan fərqləndirici əlamətləri, onların daha yüksək yuyucu və dispersləşdirici xassəyə malik olmasıdır.

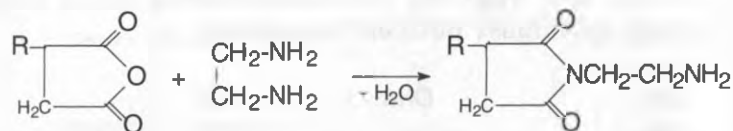
Suksinimid aşqarları, əsas etibarilə α -olefinlərin və ya onların oliqomerlərinin malein anhidridi ilə qarşılıqlı təsiri və sonra alınmış kəhrəba anhidridinin törəmələrinin müxtəlif aminlərlə işlənməsi nəticəsində alınır. Alderinin fikrincə malein anhidridi olefinə ikiqat rabitənin yanındakı karbona birləşir və bu zaman ikiqat rabitə olefin molekulunda mərkəz istiqamətində miqrasiya edir:



Sonralar bu reaksiyadan yağ və yanacaqlara külsüz yuyucu aşqarların alınmasında bir üsul kimi istifadə olunmağa başlandı.

Birinci mərhələdə alınan kəhrəba anhidridinin törəmələrinin aminlərlə (alifatik və ya aromatik, poliaminlər

və s.) qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılır:



Göstərilən reaksiya üzrə çoxlu sayda külsüz yuyucu və dispersləşdirici aşqarlar alınmışdır. Bu aşqarlar yağın korroziyaya qarşı xassələrini yaxşılaşdırmır. Ona görə də bu aşqardan korroziyaya qarşı aşqarla kompozisiya hazırlanaraq yağa əlavə edilir.

Son illər suksinimid aşqarlarından C-5A aşqarı alınaraq geniş miqyasda tətbiq edilmişdir.

Əvvəldə qeyd olundu ki, yuyucu və dispersləşdirici aşqarların funksiyası karbonlu çöküntülər, qatran-asfalt maddələr, karben və karboidlər, turşular və s., qurum, lak və şlam şəklində mühərrikin hissələri üzərinə çökməsinin qarşısını almaqdır.

Yuyucu və dispersləşdirici aşqarların təsir mexanizmi onların yağda həll olmayan hissəciklər üzərində adsorbsiya olunması və həmçinin həmin hissəcikləri mantar halına salması ilə izah olunur. Nəticədə hər bir hissəcik üzərində yağın həcminə yönəlmiş, karbohidrogen radikalları ilə əhatə olunmuş örtük əmələ gəlir. Həmin örtük çirkə hissəciklərinin bir-biri ilə təmasda olaraq kaoqulyasiya etməsinin qarşısını alır. Aşqarların polyar molekulları, adsorbsiya olunduqları səthdə hissəcikləri eyni adlı yüklə yükləndirən ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gətirir. Bu səbəbdən hissəciklər bir-birini dəf edir və onların iri hissələr halında birləşmə ehtimalı azalır. Buna görə də həmin kiçik dispers hissəciklər yağın içərisində asılqan halında qalır, çöküntü şəklində ayrılır.

Ümumiyyətlə yuyucu və dispersləşdirici aşqarların təsir mexanizmi ilə əlaqədar başqa bir çox fikirlər də vardır.

14.11. Yağların oksidləşməyə və korroziyaya qarşı xassələri, onların yaxşılaşdırılması

Sürtkü yağlarının oksidləşməyə qarşı xassəsi, onun yüksək temperaturda mühərrikdə işləmə müddətində stabil qalma vaxtı (induksiya dövrü) ilə xarakterizə olunur.

İstismar prosesi zamanı yağın keyfiyyətinin dəyişməsi birinci növbədə onun kimyəvi tərkibindən müəyyən qədər də metalın səthinin və reaksiya məhsullarının təsirinə qarşı davamlılığından, həmçinin mühərrikin iş şəraiti və konstruksiyasından asılıdır. Müasir mühərriklərdə sərt şərait olduğundan, yağların işləmə müddəti daha məhdud olur.

Neft yağlarının kimyəvi tərkibi haqqında əvvəldə də məlumat verilmişdir. Yağlar istismar şəraitində dərin kimyəvi çevrilmələrə uğrayır (məsələn, oksidləşmə, oliqomerləşmə, parçalanma və s.). Bu zaman əmələ gələn arzu edilməz maddələr (qurum, qatran-asfalt və s.) mühərrikin müxtəlif hissələrində çöküntü halında yığılır və nəticədə nəinki mühərrikin normal işi pozulur, hətta hissələrin yeyilməsi və sınıması hallarına da təsadüf edilir. Göstərilən yararsız maddələr yağın keyfiyyətini aşağı salır, bu isə mühərrikdə yeyilmənin artmasına və mühərrikin gücünün azalmasına səbəb olur. Oksidləşmə məhsulları mühərrikin hissələrini korroziyaya da uğradır. Çünki karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı aqressiv üzvi turşular əmələ gəlir ki, bunlar da metallarla, xüsusilə əlvan metallarla qarşılıqlı təsirdə olur.

İstismar şəraitində yağın oksidləşmə sürətinə bir çox amillərin, o cümlədən mühərrikin hissələrinin hazırlandığı metalın təbiətinin, temperaturun, yağın tərkibini təşkil edən maddələrin quruluş və xassələrinin, onların nisbətələrinin təsiri vardır. Metalların katalitik təsirinin qarşısını yağa xüsusi maddələr əlavə etməklə almaq olar. Həmin maddələr, metalın səthində yağın oksidləşmə məhsulu olan turşuların təsirinin qarşısını ala bilən müdafiə pərdəsi yaradır.

Müxtəlif sinif və quruluşlu birləşmələr stabilliklərinə görə bir-birindən çox kəskin fərqlənirlər; bundan başqa fərdi birləşmələrin təmiz halda oksidləşməsi onların müxtəlif qarışıqlarda oksidləşməsindən fərqlənir. Əvəz olunmamış aromatik karbohidrogenlər (benzol, difenil, naftalin, fenantren, antrasen və s.) havanın oksigeninə qarşı çox davamlıdırlar. Onlar yüksək temperatur və təzyiqdə az dəyişirlər. Alifatik zəncirli aromatik və politsiklik aromatik karbohidrogenlərə nisbətən mono- və bitsikliklərin davamlılığı yüksəkdir. Yan zəncirin sayı və uzunluğu

artdıqca aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməyə qarşı davamlılığı azalır. Naftenlərin oksidləşməyə qarşı davamlılığı aromatik karbohidrogenlərdən aşağı olur. Molekul kütləsi və yan zəncirlərin sayı artdıqca, naftenlərin stabililiyi də azalır.

Naften və parafin sırası karbohidrogenlərin qarışığında müəyyən miqdar aromatik karbohidrogenlər olduqda, sonunculardan alınan fenol birləşmələri hesabına qarışığın oksidləşməsi öz-özünə zəifləyir. Burada rəqabətdə olan iki reaksiya gedir: biri, naften və parafin karbohidrogenlərinin oksidləşmə prosesi üçün katalizator rolunu oynayan maddələrə çevrilməsi; digəri isə parafin və naftenlərin oksidləşməsinə zəiflədən maddələrin alınması, yəni aromatiklərin fenol birləşmələrinə çevrilməsidir.

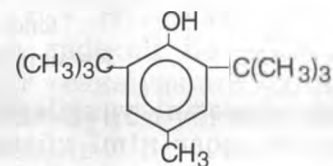
Təbii, həmçinin xüsusi əlavə olunmuş və ya proses zamanı əmələ gələn antioksidləşdiricilər çox güman ki, zəncirvari prosesə mane olur, bu isə öz növbəsində karbohidrogenlər qarışığının sürətlə oksidləşməsinin qarşısını alır. Antioksidləşdiricilər quruluşlarından asılı olaraq iki istiqamətdə təsir edir: bir qrupu oksidləşmənin induksiya dövrünün böyüməsini təmin edir, digərləri isə metalın üzərində qoruyucu pərdə yaradır, bu da öz növbəsində metalın səthinin katalitik təsirinə imkan vermir.

Oksidləşməyə qarşı davamlı yağların hazırlanmasında yalnız yüksək effektiv antioksidləşdiricilərin seçilməsi ilə məsələ bitmir. Burada ən vacib məsələlərdən biri də hazırlanmış yağın antioksidləşdiricilərə qarşı həssaslığıdır. Təmizlənməmiş yağa antioksidləşdirici əlavə etdikdə heç bir müsbət nəticə alınmır. Belə yağlarda olan ziyanverici maddələr ən güclü antioksidləşdiricini belə iflic edir. Buna görə də yağların təmizlənməsi ən vacib məsələlərdən biridir. Yağların təmizlənməsi ilə əlaqədar ətraflı məlumat AMEA müxbir üzvü, prof. F.İ.Səmədovanın monoqrafiyasında verilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yağlara əlavə edilən bir qrup birləşmələr eyni vaxtda yağların bir neçə xassəsini (məs., oksidləşməyə və korroziyaya qarşı) yaxşılaşdırır.

Antioksidləşdirici və korroziyaya qarşı aşqarlar kimi, əsasən kükürtlü, azotlu, fosforlu və metalüzvi birləşmələrdən, həmçinin də müxtəlif alkilfenollardan istifadə olu-

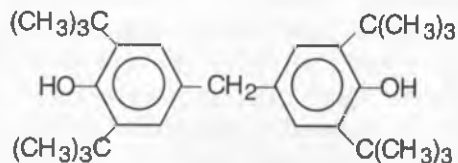
nur. Bundan başqa molekulunda eyni zamanda kükürd və fosfor, yaxud azot və kükürd, həmçinin müxtəlif funksional qruplar saxlayan fenol birləşmələrindən istifadə olunur. Bunların alınma üsulları və xassələri haqqında müxtəlif monoqrafiyalarda ətraflı məlumat verilmişdir. Bununla belə, onların bəzi nümayəndələrinin kimyəvi quruluşu və təyinatı ilə əlaqədar aşağıda qısa da olsa məlumat verilir: alkil radikalları saxlamayan mono- və çox atomlu fenol və naftolların antioksidləşdirici kimi effekti aşağı olur. Lakin alkil qrupları daxil etdikdə fenol birləşmələrinin antioksidləşdirici fəallığı artır. Dialkilfenollar monoalkilfenollardan daha aktiv olur. Alkilfenolların antioksidləşdirici effekti, əsasən oksidləşmə zamanı əmələ gələn fenoksiradikalın stabilliyindən və hidrosil qrupunun polyarlıq dərəcəsindən asılıdır. Fenoksiradikalın stabilliyi isə öz növbəsində fenol molekulunda olan 2 və 6 vəziyyətlərindəki alkil radikalları ilə ekranlaşma dərəcəsindən asılıdır. Alkil qruplarının həcmi böyüdükcə ekranlaşma dərəcəsi də artır (metildən üçlü butil qrupu istiqamətində). Alkilfenollarda hidrosil qrupunun polyarlığı para- vəziyyətdə olan əvəzedicinin təbiətindən asılıdır. Belə ki, elektrodonor əvəzedici polyarlığı azaldır, elektroakseptor əvəzedici isə, əksinə, artırır. Müəyyən edilmişdir ki, alkilfenollarda hidrosil qrupuna nəzərən para- vəziyyətdə metil qrupu olduqda, alkil fenollar daha çox stabilləşdirici aktivliyə malik olurlar. Yuxarıda göstərilənlərdən aydın olur ki, üçvəzli fenollardan 4 vəziyyətində metil qrupu, 2 və 6 vəziyyətlərdə isə üçlübutil radikalları saxlayan alkilfenol (ionol) ən yaxşı antioksidləşdirici xassəyə malik olmalıdır:



4-metil-2,6-ditret. butil fenol
(ionol)

İonol sənaye miqyasında geniş tətbiq olunur. Antioksidləşdirici kimi Etil-702 adı ilə tanınan 4,4-

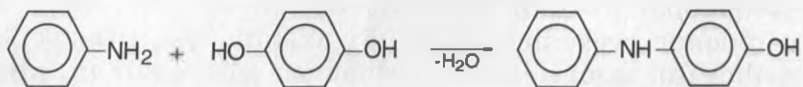
metilenbis (2,6 - ditretbutilfenol) praktiki əhəmiyyət kəsb edir:



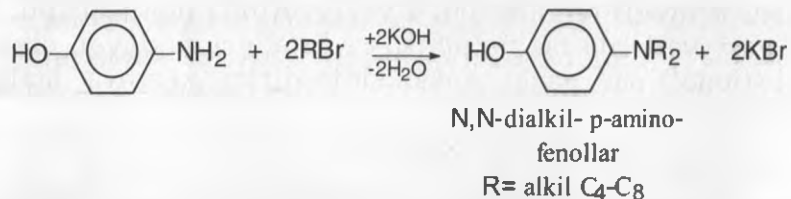
Çoxlu sayda bu tip fenol sırası birləşmələri sintez edilərək antioksidləşdirici kimi yoxlanılmışdır.

Antioksidləşdirici kimi azot saxlayan birləşmələr də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onlardan alifatik, aromatik və heterotsiklik aminlər və onların törəmələrindən daha geniş istifadə olunur.

Azot və fenol hidrokşidi saxlayan üzvi birləşmələrdən, sürtkü yağlarına antioksidləşdirici aşqar kimi geniş istifadə olunur: məsələn, p- hidrokşidifenilamin. Bu birləşmə anilin və hidroxinonun qarşılıqlı təsirindən asanlıqla alınır:



Antioksidləşdirici xassəsinə görə N-alkiləvəzli p-aminfenollar da xüsusi əhəmiyyət kəsb edir:



Yağın istismar xassəsinə yaxşılaşdırıcıan kükürd saxlayan üzvi birləşmələr aşqar kimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə birləşmələrin antioksidləşdirici kimi effekti, onların karbohidrogen hidroperokşidləri ilə reaksiyaya girmə qabiliyyətindən və sulfokşidlər əmələ gətirməsindən asılıdır. Bunun nəticəsində zəncirin qırılması baş verir və avtookşidləşmə reaksiyası dayanır. Korroziyanın qarşısını

almaq üçün işlədilən kükürdlü birləşmələr praktiki olaraq antioksidləşdirici xassəyə malik olurlar. Onların təsiri oksidləşmə nəticəsində alınan turşu xarakterli məhsulların metallarla qarşılıqlı təsirinin qarşısını alan metalüstü müdafiə pərdəsi əmələ gətirməsinə əsaslanır.

Alkilfenolların mono- və disulfidləri oksidləşmə və korroziyaya qarşı faydalı xassələrə malikdir.

Aşqarın antioksidləşdirici təsirini izah etmək üçün yağın tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin oksidləşmə mexanizmini yada salmaq lazımdır. Karbohidrogenlərin oksidləşmə mexanizmi əvvəldə ətraflı verilmişdir. Ona görə də burada yalnız antioksidləşdirici və korroziyanın qarşısını alan aşqarların yağın tərkibində olan karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesinə təsir mexanizmi araşdırılır.

Yağa əlavə edilmiş antioksidləşdirici (inhibitor) əmələ gələn R[•] və ya ROO[•] radikalları və ya hidroperokşidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, oksidləşmə zəncirini qırmaqla karbohidrogenlərin oksidləşməsini zəiflədə və dayandıra bilir. İnhibitor R[•] və ROO[•] ilə qarşılıqlı təsirdə olur, bunun nəticəsində həmin radikalların qatılığı azalır:



İnhibitorun tormozlaşdırıcı təsiri In[•] radikalının aktivliyi və karbohidrogenlərin inhibitorla qarşılıqlı təsir sürəti ilə müəyyən olunur: In[•] radikalı nə qədər az aktiv olursa, tormozlaşdırıcı effekt o qədər güclü olur; əgər zəncirvari reaksiyanın aşağıdakı reaksiya üzrə davam etməsində In[•] radikalı lazımi qədər aktiv olarsa, onda oksidləşmə prosesi inhibitorun iştirakı ilə davam edəcək:



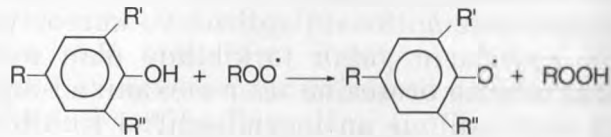
Karbohidrogen radikalı ilə inhibitor molekulu arasında qarşılıqlı təsir reaksiyasının sürətinin yüksək olması inhibitorun effektivliyinin yüksək olması deməkdir.

Göstərilən mexanizm üzrə təsir edən inhibitor antioksidləşdirici aşqarlardan əlavə, təsiri başqa mexanizm üzrə olan passivləşdirici və dezaktivləşdirici aşqarlar qrupu da mövcuddur.

Birinci qrup antioksidləşdiricilərin (inhibitorların) aşqar kimi effektivliyi daha yüksəkdir və bunlardan geniş

istifadə olunur. Ona görə də bu qrup antioksidləşdiricilərin nümayəndələrinin hər birinin ayrılıqda təsir mexanizminə baxılır. Yağların oksidləşməsinə qarşı antioksidləşdirici kimi alkilfenollar, aminlər, fosfor, kükürd və s. saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur; bu birləşmələr təsir mexanizmlərinə görə bir-birindən fərqlənirlər.

Alkilfenollar peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq oksidləşmə zəncirinin qırılmasına səbəb olur. Prosesdə əvvəlcə O-H əlaqəsinin homolitik qırılması ilə fenoksidradikal alınır:



Fenoksidradikalın stabilliyi və az aktivliyi artıq məlumdur. Bu radikal göstərilən səbəblərdən oksidləşmə zəncirinin davam etməsində iştirak etmir.

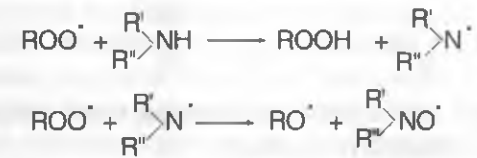
Alkilfenol inhibitorunun oksidləşməyə qarşı təsirinə molekulda olan R, R', R'' əvəzedicilərinin vəziyyətinin və quruluşunun təsiri yuxarıda verilmişdir. Antioksidləşdiricinin effektivliyi, hidrosil qrupundakı oksigenin elektron sıxlığından da asılıdır: elektron sıxlığı artdıqca O-H əlaqəsinin homolitik qırılması asanlaşır, bu isə alkilfenolun antioksidləşdirici qabiliyyətinin yüksək olmasını göstərir.

Son vaxtlar ROO[•] radikalının inhibitor molekulu ilə qarşılıqlı təsirin başqa mexanizmi verilmişdir. Bu, «yapışma» mexanizmi adlanır. Bu mexanizmə görə peroksid radikalı əvvəlcə inhibitor molekuluna «yapışır», sonra isə əmələ gələn radikal kompleksi sonrakı hidroperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



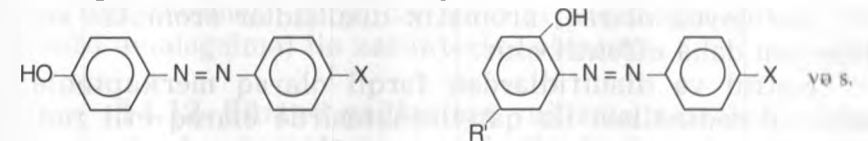
Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birli və ikili aminlərin inhibitor kimi təsir mexanizmi zəncirin xətti qırılması və nəticədə imin radikallarının alınması ilə izah edilir. İmin radikalları da öz növbəsində hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və bunun nəticəsində alkoksil və

azot-oksit radikalları əmələ gəlir:



Antioksidləşdirici xassəyə malik olan üçlü aminlərin təsiri də radikal kompleksinin aralıq birləşmə şəklində əmələ gələn «yapışma» mexanizmi ilə izah olunur. Çox ehtimal ki, mütəhərrik hidrogen atomu saxlamayan aromatik hidrozinlərin təsiri də eyni qayda ilə olacaq.

Azobirləşmələrin inhibitor təsirinin tədqiqindən daha maraqlı nəticələr əldə edilmişdir:

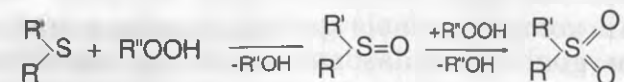


R = CH₃ və ya -C(CH₃)₃; R' = -C(CH₃)₃;
X = H, Cl, NO₂, CH₃ və ya OCH₃

Bu növ birləşmələr, karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesində uzun müddət istifadə olunmadan antioksidləşdirici kimi qalma əlamətlərinə görə fərqlənirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, azobirləşmələr oksidləşmənin ilk mərhələlərində (fəallaşma və zəncirin davamı) iştirak etmədən, aktiv hidroperoksid radikallarının rekombinasiyası (zəncirin qırılması) üçün katalizator rolunu oynayır.

Amin və fenol hidrosidi saxlamayan kükürdlü birləşmələrin antioksidləşdirici təsiri, hidroperoksidlərin stabil molekula parçalanması ilə izah olunur. Buna misal olaraq, sulfidlərin hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq sulfoksid və sulfonlara qədər oksidləşməsinə və eyni vaxtda stabil molekulların alınmasını göstərmək olar:

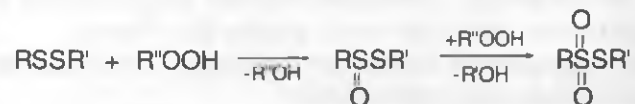


Proses zamanı sulfidlər zənciri qırmadan qismən peroksid radikalları ilə də oksidləşirlər:



Sulfidlərin bu əlavə reaksiyaya sərf olunması, onun inhibitor kimi effektini azaldır.

Disulfidlər də hidroperoksidləri parçalayır, bu zaman əvvəl aralıq tiosulfoksid alınır, sonuncu isə sonra tiosulfona oksidləşir:



Bir qayda olaraq, aromatik disulfidlər aromatik sulfidlərdən daha effektli olur.

Sulfid və disulfidlərdən fərqli olaraq merkaptanlar peroksid radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq etil radikalına çevrilməklə oksidləşmə prosesini tormozlaşdırır.



Sulfidlər antioksidləşdirici təsir etdikləri kimi, alkilfosfitlər də praktiki olaraq sərbəst radikallar əmələ gətirmədən peroksidləri parçalayır:



Ancaq aromatik fosfitlər ola bilsin ki, alkoksiradikallarla əvəzolma reaksiyasına da daxil olsun və nəticədə daha stabil fenoksi radikal əmələ gəlsin:



Yuxarıda göstəriləyi kimi, başqa antioksidləşdirici aşqarlar qrupuna daxil olan dezaktivatorlar və passivatorların təsir mexanizmi, oksidləşməyə qarşı inhibitorların təsir mexanizmindən fərqlənir. Dezaktivatorlar, metalların yağda həll olan birləşmələrinin katalitik təsirini sıxacəkəlli kompleks əmələ gətirmə hesabına azaldır (metal atomunu güclü ekranlaşdırması) və ya dayandırır. Passivatorun təsir mexanizmi yağda metalın katalitik təsirini

qoruyan metal səthi üzərində xemisorbsiya olunmuş örtük əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Korroziyaya qarşı aşqarlara gəlincə, belə hesab etmək olar ki, onların təsiri korroziya törədici aktiv maddələrin bilavasitə metal səthinə təsirinin qarşısını alan, metalüstü müdafiə pərdəsi yaratması ilə əlaqədardır. Bu örtük metalı oksidləşmə katalizatoru kimi də dezaktivləşdirir. Örtüyün əmələ gəlməsi mürəkkəb və uzun müddətli bir prosesdir; bu prosesin xarakteri, sürəti və dərinliyi aşqarın kimyəvi tərkibindən, metaldan və onların qarışılıqlı təsir şəraitindən asılıdır.

Yağ mühərrikdə uzun müddət işləndikdə, onun tərkibindəki antioksidləşdirici aşqar qurtarır və buna görə də oksidləşmə hesabına yağın özlülüyü artır. Motor yağlarının oksidləşməyə qarşı davamlılığı induksiya dövrü (çöküntü əmələgəlmə) ilə xarakterizə olunur.

14.12. Sürtkü yağlarının yağlama xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Sürtkü yağlarını xarakterizə edən əsas istismar xassələrindən biri də onların yağlama qabiliyyətidir. Yağlama qabiliyyəti – sürtkü yağlarının sürtünən səthlər üzərində davamlı yağ pərdəsi əmələ gətirməklə quru sürtünməni aradan qaldırma xassəsidir.

Yağların yağlama qabiliyyəti onların səthi aktivliyindən, özlülüyündən, mühərrikin iş rejimindən və s. asılıdır. Əgər maye yağlamada yağlama qabiliyyəti əsas yağın özlülüyü ilə müəyyən olunursa, sərhəd yağlamada isə özlülük həll edici rol oynamır, yağlama qabiliyyəti əsas yağın səthi-aktivlik xassəsi ilə müəyyən olunur. Sərhəd örtüyünün yağlama qabiliyyəti yağlıqla xarakterizə olunur (yəni sürtünmə əmsalının azalmasını təmin edən yağlama qabiliyyəti).

Yağın səthi-aktiv maddələrinin bərk səthin aktiv mərkəzlərində adsorbsiya olunması nəticəsində metalın səthində sərhəd pərdəsi yaranır. Yaranmış pərdə, sərhəd sürtünməsi zamanı sürtünən səthlərin bilavasitə təmasda olmasına imkan vermir. Belə adsorbsiya pərdəsi metal səthini yeyilmə və sürtünmədən yalnız çox da yüksək olmayan temperaturda və yükə müdafiə edə bilər; tempe-

ratur və yükün artması ilə pərdə desorbsiyaya məruz qala bilər, beləliklə də yağ yağlama qabiliyyətini itirmiş olar.

Ümumiyyətlə yağların təmizlənməsi prosesində səthi-aktiv polyar maddələrin onun tərkibindən çıxarılması yağlama qabiliyyətinin xeyli azalmasına səbəb olur. Qalıq yağlarında isə polyar fəal maddələrin miqdarının çox olması ilə əlaqədar onların yağlama qabiliyyəti distillat yağlarından yüksək olur. Yuxarıda göstərilən şəraitdə qalıq yağları da öz yağlama qabiliyyətini itirir. Ona görə də, sürtünən səthlərdə, yüksək xüsusi yükdə və yerlərdə (yüksək temperaturlu) sürtünməni azaltmaq və səthin yeyilmədən qorunması üçün kimyəvi aktiv maddələrdən – aşqarlardan istifadə etməklə, davamlı sərhəd pərdəsi yaratmaq tələb olunur.

Əgər mineral yağın tərkibində olan polyar aktiv maddələr metal səthində sadəcə olaraq adsorbsiya olunursa, yağ əlavə olunan aşqar, əsasən sürtünən səthlərlə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olaraq, daha davamlı sərhəd pərdəsi əmələ gətirir.

Yağların yağlama xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün istifadə olunan aşqarlar təsir xüsusiyyətlərinə görə üç yerə bölünür: antifriksion, yeyilməyə və siyirməyə qarşı.

Antifriksion aşqarlar sürtünmə əmsalını azaldır və ya stabilləşdirir, yəni yağlılığı artırır. Antifriksion aşqar kimi, səthi-aktivliyə malik olan maddələrdən istifadə olunur. Məsələn, təbii piylər, yağ turşuları, onların efirləri, duzları və s. Bu birləşmələr metalın səthində adsorbsiya olunaraq sürtünən səthlərin bilavasitə təmasda olmasını çətinləşdirir.

Yeyilməyə qarşı aşqar, sürtünən səthlərin normal sürtünmə şəraitində intensiv yeyilməsinin qarşısını alır. Orta yük və temperaturlarda əksər səthi-aktiv maddələr yeyilmənin qarşısını alan aşqar kimi yararlı ola bilər. Lakin daha sərt şəraitlərdə bir çox səthi-aktiv maddələr adsorbsiya qabiliyyətini itirir. Ona görə də bu məqsəd üçün yalnız yüksək temperaturlarda metal səthi ilə qarşılıqlı təsirdə olma qabiliyyətinə malik olan səthi-aktiv maddələrdən istifadə olunur. Qeyri-aktiv kükürd saxlayan birləşmələr, fosfor turşusunun efirləri belə birləşmələrdəndir.

Yeyilməyə qarşı aşqarlar metal səthi ilə kimyəvi re-

aksiya nəticəsində sürtünən səthlərdə səmərəli və davamlı sərhəd pərdəsi yaradır ki, bu da ağır iş şəraitində yeyilmənin qarşısını alır. Müasir təsəvvürlərə görə ağır rejimdə sərhəd sürtünməsi zamanı dəmirin kristal qəfəsində atomların çılpqlaşması baş verir, yəni əlavə enerjiyə malik olurlar. Dəmirin səthinin yüksək adsorbsiya etmə qabiliyyətinə malik olması da səthdə yerləşən atomların xeyli potensial enerjiyə malik olmaları ilə əlaqədardır.

Xemosorbsiyadan fərqli olaraq, kimyəvi reaksiya zamanı yeni quruluş yaranır. Yeni quruluşun əmələ gəlməsi üçün metal atomları öz kristal qəfəsini tərk edir. Xemosorbsiya ilə kimyəvi reaksiya arasındakı fərqi belə izah etmək olar: xemosorbsiya nəticəsində əmələ gələn təbəqə biratomlu və ya monomolekulyar olur, kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn stexiometrik tərkibli təbəqə isə qeyri-məhdud qalınlıqda ola bilər. Səthdə yaranan təbəqənin (örtük) stabilliyinə və uzun ömürlülüyünə görə onları aşağıdakı sıra üzrə düzmək olar: kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn təbəqə > xemosorbsiyadan yaranan təbəqə > fiziki adsorbsiya zamanı yaranan təbəqə.

Yeyilməyə qarşı aşqarların təsir mexanizmi üç mərhələdə gedən prosesin nəticəsi kimi qəbul olunur: yeyilməyə qarşı aşqarın metal səthlərində sərhəd təbəqə əmələ gətirməsi; otaq temperaturunda və ya nisbətən aşağı temperaturalarda aşqar molekullarının sürtünən səthlərdə xemosorbsiyası; daha yüksək temperaturda aşqarın aktiv elementlərinin metal səthi ilə kimyəvi qarşılıqlı təsiri. Sürtünmə zamanı metalların bilavasitə görüşdüyü yerlərdə ayrılan istiliyin təsiri ilə aşqar molekulları parçalanır, parçalanma məhsulları sürtünən səthlə qarşılıqlı təsirdə olur və onun üzərində yeni maddələrin örtüyü yaranır (yəni xemosorbsiya baş verir), sonra isə lazımi qədər yüksək temperatur yarandıqda xemosorbsiya olunmuş molekullar metalla reaksiyaya daxil olur. Beləliklə həmin yerlərdə yeyilmənin qarşısı alınmış olur.

Bu sahədə çox geniş tədqiqat işləri aparılmasına baxmayaraq, hələ də yeyilməyə qarşı aşqarların təsir mexanizminə aid vahid bir fikrə gəlinməmişdir. Bununla belə, müəyyən edilmişdir ki, yeyilməyə qarşı aşqarın aktivliyi onun quruluşundan, ən başlıcası isə onun tərkibinə

daxil olan «aktiv» elementlərdən (kükürd, fosfor, xlor) asılıdır.

Kükürd saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsiri sərhəd sürtünməsi sahələrində, temperatur yüksələn müəyyən yerlərdə (lokal) aşqar molekullarından sərbəst şəkildə ayrılan kükürdün metalın sürtünən səthi ilə reaksiyaya daxil olması ilə izah olunur. Disulfidlərdə sərbəst kükürdün ayrılması mümkün deyil, çünki molekulda kükürd-radikal (S-R) arasındakı əlaqə davamlıdır.

Disulfid aşqarlarının iki mümkün təsir mexanizmi təsəvvür olunur: a) sınaq şəraitində disulfidlər asanlıqla S-S əlaqəsi üzrə sərbəst R-S^{*} radikallarına parçalanır. Sonuncu isə metalın səthində olan aktiv hissələrlə qarşılıqlı təsirdə olur; b) kükürd atomunda bölünməmiş 3SP² - cüt elektronun və metal atomunda sərbəst metal orbitalının olması metal və aşqar arasında donör-akseptor növlü kompleksin əmələ gəlməsinə kömək edir.

Devinin fikrincə disulfidlər əvvəlcə dəmir merkaptidlər əmələ gətirir, sonuncu isə dəmir sulfid və üzvi sulfidə parçalanır:



Monosulfidlərə nisbətən di- və polisulfidlərdən dəmir merkaptid təbəqəsinin əmələ gəlməsi daha asandır, çünki monosulfidlərdə iki kimyəvi rabitənin qırılması tələb olunur:



Kükürd saxlayan oksigenli birləşmələrin yeyilməyə qarşı xassələri, onun oxşar oksigen saxlamayan birləşmələrindən yüksək olur. Sulfon və ya sulfoksid növ birləşmələrin metal səthi ilə əmələ gətirdiyi müdafiə pərdəsi daha davamlı olur. Belə birləşmələrin dipol momentləri uyğun sulfidlərdən daha yüksəkdir.

Kükürd saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsir mexanizmi ilə əlaqədar başqa fikirlər də mövcuddur.

Fosfor saxlayan üzvi maddələr orta sürtünmə rejimində və o qədər də yüksək olmayan temperaturda səthdə gedən yeyilməni azaltma qabiliyyətinə malikdir.

Fosfor saxlayan aşqarların yeyilməyə qarşı təsir mexanizmi ilə əlaqədar da müxtəlif fikirlər söylənmişdir.

Bununla bağlı fosfid nəzəriyyəsi adlandırılmış nəzəriyyə daha geniş yayılmışdır. Biri tritolilfosfitin sərhəd sürtünməsinə təsirini öyrənərək, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, sürtünmədə yüksək kontakt temperaturunun təsiri ilə səthin «kimyəvi cilalanma»sına imkan verən, metal səthində asan əriyən metalsulfidlərin ehtəzətli qarışığı əmələ gəlir. Bu nəticə, trialkilfosfitlərin 250-260°C temperaturda termiki parçalanmasını öyrənməklə təsdiq edilmişdir. Əvvəlcə sürtünən səthdə adsorbsiya olunmuş trialkilfosfitlər böyük yük və yüksək kontakt temperaturunun təsiri ilə daha sadə birləşmələrə - fosfat turşusu, fosfin və doymamış karbohidrogenlərə parçalanır. Əmələ gələn fosfin, metallik səthlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, onunla metal fosfidlər təbəqəsi əmələ gətirir.

Son zamanlar, sürtünən səthdə aşqarın əmələ gətirdiyi pərdənin tərkibi, təbiəti və xassələrini öyrənmək üçün çox geniş axtarış işləri aparılır. Yeyilmə məhsullarının kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi həmin pərdənin təbiəti haqqında fikir söyləməyə imkan vermişdir. Əvvəla, yeyilmə məhsulunun tərkibi yeyilmənin intensivliyindən asılıdır. Çox yeyilmə zamanı qeyri-üzvi maddələr, o cümlədən dəmir-karbid, oksidlər və sürtünmə polimerləri (dəmir kompleksləri saxlayan), az yeyilmə zamanı isə polimer təbiətli üzvi məhsullar, karbon turşuları, efirlər əmələ gəlir.

Siyrilməyə qarşı işlədilən aşqarlar daha sərt şəraitdə (daha çox yükdə) yeyilmə intensivliyini azaldan pərdənin alınmasına kömək edir. Siyrilməyə qarşı aşqarların təsiri, yüksək temperaturlarda onların parçalanma məhsullarının metal səthi ilə kimyəvi reaksiyaya daxil olmasına əsaslanır. Siyrilməyə qarşı aşqar kimi, fosfor və halogen, kükürd və fosfor, xlor və fosfor, xlor, fosfor və ya üç element saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur.

Siyrilməyə qarşı aşqarların səmərəli təsiri daha çox metal sulfidlərin və xloridlərin və həmçinin fosforun metallarla müxtəlif birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə təmin olunur.

Kükürd saxlayan aşqarların siyrilməyə qarşı səmərəli təsiri yalnız yüksək temperaturlarda baş verir. Kükürd

qara metallara nəzərə çarpacaq qədər təsir etmir, lakin əlvan metallara, xüsusilə mis və onun ərintilərinə qarşı çox aktivdir. Ona görə də zəif əlaqəli kükürd saxlayan aşqarlar ola bilsin ki, mis və onun ərintilərini korroziyaya uğratsın və metal səthində qara təbəqə əmələ gətirsin. Kükürd saxlayan aşqarlar siyirməyə qarşı yüksək təsirə malikdir; sürtünən səthdə yüksək davamlılığı və möhkəmliyi ilə fərqlənən sulfid təbəqəsi əmələ gətirir.

Kükürd saxlayan aşqarların müasir fiziki analiz üsulları ilə tədqiqi aşqarların təsir mexanizmi haqqında aşağıdakı mühüm nəticələrə gəlməyə imkan verir:

a) siyirməyə qarşı qüvvətli aşqarlar (dibenzil- və ditret-butildisulfid) yumşaq təbəqə şəklində qalın dəmir-sulfid pərdəsi əmələ gətirir. Bu isə nəinki siyirməyə qarşı faydalıdır, həm də metalın geniş intervalda dəyişməsinin qarşısını da alır; zəif aşqarlar (məsələn difenildisulfid) isə reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin aşağı olmasından dəmir-sulfid pərdəsi əmələ gətirmir;

b) aşqarın yeyilmə və siyirməyə qarşı təsirində müxtəliflik müşahidə olunmuşdur: yeyilməyə qarşı təsir sahəsində disulfidlər nazik bütöv pərdə ilə örtülmüş hamar sahələr, lakin siyirməyə qarşı təsir sahəsində isə qalın dəmir (II) sulfid və az miqdarda Fe_2O_3 və Fe_3O_4 oksid təbəqələri əmələ gətirir;

c) aşqarın siyirməyə qarşı təsiri onun termiki stabilliyi ilə əlaqədardır: aşqarın termiki stabilliyi nə qədər aşağı olarsa, onun siyirməyə qarşı xassələri bir o qədər yüksək olar.

Xlor saxlayan aşqarlardan sürtünmə zamanı və ya onların parçalanmasından ayrılan hidrogen-xloridin metal-la qarşılıqlı təsirindən sürtünmə sahəsində dəmir-xlorid pərdəsi əmələ gəlir. Əmələ gələn dəmir-xlorid ($FeCl_2$) pərdəsi plastik quruluşa malik olub, $670-690^{\circ}C$ -də əriyir. Xlorid pərdəsinin ərimə temperaturunun çox da yüksək olmaması sürtünmə əmsalının aşağı olmasını təmin edir. Bu örtük $300^{\circ}C$ temperaturadək qalır, ona görə də davamlılığı $200^{\circ}C$ temperaturadək olan sulfid pərdəsindən fərqli olaraq, sürtünməni yüksək dərəcədə azaldır. Lakin dəmir-xlorid pərdəsi mühitdə nəm olmadığı halda səmərəlidir. Nəm iştirak etdikdə dəmir-xlorid hidroliz edir və nəticədə

ayrılan hidrogen-xlorid korroziyanı artırır və yağlama qabiliyyəti aşağı düşür.

Kükürd və xlor saxlayan üzvi maddələrin siyirməyə qarşı aşqar kimi, tədqiqindən müəyyən olunmuşdur ki, az miqdar kükürd saxlayan aşqarın xlor saxlayan aşqara əlavə edilməsi sonuncuya katalitik təsir göstərir, yəni xlor saxlayan komponentin siyirməyə qarşı təsirini yüksəldir. Beləliklə, 70% xlor və 30% kükürd saxlayan maddələrdən hazırlanmış kompozisiya yüksək təsir effektinə malik olur.

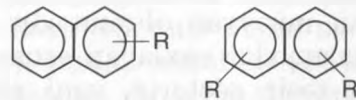
Son illər kükürd, fosfor və xlor saxlayan aşqarlardan daha çox istifadə olunur.

Yuxarıda aparılan bölgü tamamilə şərtidir, bu aşqarlar arasında ciddi sərhəd qoymaq çox çətindir. Yeyilməyə və siyirməyə qarşı aşqarlar bir çox hallarda antifriksion xassəyə də malik olurlar.

14.13. Motor yağlarının aşağı temperatur xassələri və onların yaxşılaşdırılması

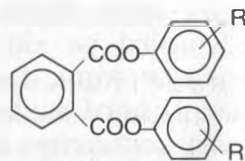
Sürtkü yağları üçün ən vacib problemlərdən biri də onun aşağı temperatur göstəricisidir. Aşağı temperatur göstəricisinə yağın donma temperaturu (dartılma qüvvəsi altında yağın axmaması, yəni axıcılığını itirməsi) aiddir. Donma temperaturu yağın çalxalanması təmin olunan temperaturdan $5-7^{\circ}C$ aşağı olmalıdır. Belə yağların istehsalı üçün ən yaxşı ilkin xammal yağ fraksiyalarında bərk karbohidrogenlər saxlayan parafin əsaslı neftlər hesab olunur. Lakin dərin deparafinləşmə zamanı bu karbohidrogenlərin çox hissəsi itirilir, bu da yağın istismar xassəsinin pisləşməsinə səbəb olur. Ona görə də yağın donma temperaturunu aşağı salan depressor-aşqarlardan istifadə olunması məqsədəuyğun hesab olunur. Belə aşqarlar, yağ istehsalında müxtəlif mənşəli məhsullardan istifadə etməyə imkan verir. Bundan başqa deparafinləşmə prosesi depressor aşqarı iştirakı ilə aparıldıqda, süzülmə sürətinin artması hesabına əmtəə yağının çıxımı da artır.

Donma temperaturunu aşağı salan aşqarların alınması sahəsində tədqiqatlara hələ XIX əsrin birinci yarısından başlanılmışdır. O vaxtdan bu günədək çoxlu sayda depressor aşqarlar sintez olunmuşdur. Bunların bəzi nümayəndələri aşağıda verilir:

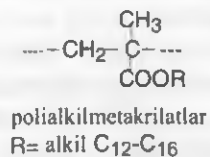


alkilnaftalinlər (paraflou)

R= alkil C₂₄-C₃₀



ftal turşusunun efirləri
(santapur)



Bu birləşmələr nə qədər müxtəlif olsa da, bəzi əlamətlərinə görə bir-birinə oxşardır: polyar qruplar və ya aromatik həlqə və uzun parafin zənciri saxlamaları, molekul kütlələrinin yüksək (800–1000) olması və mineral yağlarda yaxşı həll olmaları.

AzNİİ aşqarı 1947-ci ildən sənayedə istehsal olunur. Bu aşqar əsas üç mərhələdə sintez edilir: parafinin xlorlaşması, alüminium-xlorid iştirakı ilə naftalinin xlorlaşmış parafinlə alkilləşməsi və reaksiya məhsulunun distilləsi. AzNİİ aşqarından yağa 1% əlavə etməklə, onun donma temperaturunu ~ 50-55°C aşağı salmaq olur (korroziyaya və termooksidləşməyə qarşı xassələri pisləşdirmədən).

ABŞ-da sənaye miqyasında etilenin vinilasetatla sopolimeri (molekul kütləsi 23000–27000) Evaks markası ilə istehsal edilir. Parafinli neftlərdən alınan yağa bu sopolimerdən 0,15% əlavə etdikdə onun donma temperaturu 30°C aşağı düşür.

Ədəbiyyat məlumatlarından belə məlum olur ki, donma temperaturunu aşağı salan polifunksional aşqarların da sintezinə meyl xeyli artmışdır. Belə aşqarlardan istifadə etdikdə, kompozisiyanın tərkibində aşqarın sayı azalır. Eyni zamanda, ayrıca aşqar növünün alınması üçün əlavə xərclər olmur.

Depressor aşqarlarından çoxdan istifadə olunmasına baxmayaraq, onların təsir mexanizmi hələ də lazımı qədər öyrənilməmişdir. Sintetik depressorlar mövcud olana qədər, uzun müddət neftin tərkibində olan bəzi təbii səthi-aktiv maddələrin (qatran növlü) donma temperaturuna mane olması qeyd olunmuşdur. Müyyən edilmişdir ki, qatran-asfalt maddələr quruluşundan asılı olaraq, parafinlərin kristallaşma prosesinə iqiqat təsir edir: fenollarda həll olmayan, molekulunda uzun yan zəncir saxlayan qatranlar həcmi təsir göstərir; fenolda həll olan qatranlar isə səthi təsir göstərir – onlar ayrılan kristalların üzərində adsorbsiya olunaraq, onların stabil qalmasına kömək edir.

Sintetik depressorların təsir mexanizmi bu günə qədər də tədqiq və müzakirə olunur. Xeyli əvvəl söylənmiş təsəvvürlərə görə paraflou aşqarı parafin kristalları üzərində adsorbsiya olunaraq onun böyüməsinə mane olur. Sonralar söylənmiş təsəvvürlərə görə böyük həcmi və şaxəli quruluşa malik olan aşqarın səthi-aktiv molekulları bu kristalların əmələ gəlməsi və böyüməsi prosesində iştirak edərək kristalların üzərində adsorbsiya olunur və kaoqulyasiya olunmuş quruluşun yaranması üçün vacib olan kristalların yaxınlaşmasına fəza çətinliyi törədir.

Paraflou, santapur və AzNİİ depressoru iştirakı ilə parafinlərin kristallaşmasının tədqiqindən müəyyən edilmişdir ki, bu aşqarlar (əlavə kondensləşmə məhsulları saxlayan) həm həcmi (kristalın quruluşunu dəyişən) və həm də səthi (ayrılan kristalların səthində adsorbsiya olunmaqla) təsir göstərir. Eyni vaxtda həcmi və səthi təsir göstərən komponentlər saxlayan aşqarların effektivliyi, bir növ təsir göstərən aşqarlardan üstün olur.

Polialkilmetakrilat D-nin depressor kimi təsir mexanizmi az öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polyar qrup saxlayan makromolekul parafin kristalları üzərində adsorbsiya olunaraq, bütöv kristal qəfəsinin yaranmasına mane olan çox yığcam konformasiya əmələ gətirir.

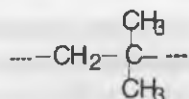
14.14. Yağların özlülük xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Motor yağlarının ən vacib göstəricilərindən biri də onların özlülük-temperatur xassəsidir. Ətraf mühitdəki

temperatur dairəsində götürülmüş yağı qızdırmadan mühərrikin işə düşməsinin təmin olunması, nasos vasitəsilə yağın maneəsiz bütün yağlama sisteminə verilməsi, icazə verilmiş ən böyük yükdə mühərrikin istismarı yağın bu xassəsindən asılıdır. Hətta mülayim iqlim şəraitində dir-səkli valın diyircəkli yastıqlarında və ya porşen-həlqə sis-temində yağın temperaturu qışda soyuq işə salmadan 180-190°C-ə qədər arta bilər. Mineral yağların özlülüyü mənfi 30°C-dən müsbət 150°C-ə qədər temperatur intervalında min dəfə dəyişir. Yüksək temperaturda lazımı qədər özlü-lüyə malik yay yağları, ətraf mühitin temperaturu 0°C olan şəraitdə mühərrikin işə düşməsinə təmin edir. Mənfi temperaturalarda mühərrikin işə düşməsi zamanı qış yağ-larının yüksək temperaturda özlülüyü lazımı qədər olmur. Beləliklə, bir fəsil üçün yağlar işlədilmə müddətindən (av-tomobilin sürülmə müddəti) asılı olmayaraq ildə iki dəfə dəyişdirilməlidir. Bu işə iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunmur. Belə bir vacib problem, yəni bütün fəsillərdə iş-lədilə bilən qatılaşdırılmış yağların alınması, polimer aş- qarların baza yağlarına əlavə edilməsi ilə həll edildi. Yük- sək molekullu birləşmələrin distillat yağlarında məhlulu qatılaşdırılmış yağlar hesab olunur. Polimerin molekul ölçüsü yağın molekul ölçüsündən yüz dəfə yüksəkdir. Ona görə də onun yağda həll edilməsi özlülüyün artmasına sə- bəb olur. Qatılaşdırıcı polimer aşqarları kimi, polimetakri- latlar, olefinlərin sopolimerləri, poliizobutilenlər, hidrog- enləşdirilmiş divinil-stirol sopolimeri və s. işlədilir.

Özlülüyü artıran aşqarlarla əlaqədar daha geniş məlu- mat Ə.İ.Əhmədov, V.M.Fərzəliyev, R.M.Əliquliyevin «Поли- мерные присадки и масла» (B., 2002) monoqrafiyasında veril- mişdir. Bu dərslərdə işə bunların bəzi nümayəndələri haq- qında qısa məlumat verilir.

Mineral yağların özlülük-temperatur xassəsinin yax- şılaşdırılmasında molekul kütləsi 10000-15000 olan poli- izobutilendən geniş istifadə olunur:

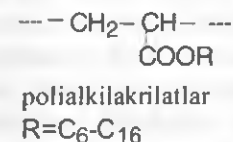


Sənaye miqyasında poliizobutilen aşağı temperaturda BF₃ və ya AlCl₃ katalizatoru iştirakı ilə izobutilenin poli- merləşməsindən alınır.

Bir sıra ölkələrdə poliizobutilen aşqarı «opanon» və «eksanol» adı altında istehsal olunur.

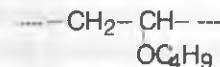
Poliizobutilen yağın başqa xassələrinə mənfi təsir gös- tərmiş və bəzi hallarda yeyilməyə qarşı xassəni də yaxşı- laşdırır.

Son vaxtlar akril və metakril turşularının mürəkkəb efirlərinin polimerləri (molekul kütləsi 5000-20000) özlülüyü artıran aşqar kimi geniş tətbiq tapmışdır:



MDB ölkələrindən kənarında poliakrilatların (viskop- leks, akriloid- 710, SV- 31; SV- 3 və s.) yağda məhlulla- rından istifadə olunur.

Özlülüyü artıran aşqar kimi istifadə olunan vinilbuti- lefirinin polimeri (vinipollar) iki markada (BБ- 2 və BБ- 3) buraxılır:



Molekul kütlələri 6000-12000 olan BБ-2, BБ-3 vinipol- lar hidrotormoz və hidravlik mayelər kimi, həmçinin avia- siya yağlarında istifadə olunur. Vinipol, yağın özlülüyünü və özlülük indeksini artırmaqla yanaşı, həm də onun yağ- lama xassəsinə də yaxşılaşdırır. Lakin vinipol termooksid- ləşdirici və mexaniki destruksiyaya qarşı lazımı qədər da- vam gətirmir.

Butenlərin polimerlərindən və stirolun α-olefinlərlə (C₈ - C₁₂) sopolimerlərindən də aşqar kimi geniş istifadə olunur. Polimer aşqarların termiki və mexaniki destruk- siyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onların stirol və onun alkil-, xlortörəmələri, α-metilstirolla modifikasiya-

sından istifadə edilir.

Beləliklə, ədəbiyyat məlumatlarından aydın olur ki, özlülüü artırən aşqarlar içərisində poliizobutiləndən və xüsusilə polialkilmetakrilatlardan daha geniş istifadə olunur.

Polimer aşqarların yağlara əlavə edilməsi ilə onların müxtəlif temperaturlarda özlülüünün dəyişməsi və özlülük indeksinin artması belə izah olunur: polimer aşqar əlavə edilmiş yağ adi yağla (aşqarsız) müqayisədə yüksək temperaturda daha yüksək, mənfi temperaturlarda isə daha aşağı özlülüyə malik olur, yəni yay və qış yağlarının xassələrini özündə cəmləşdirir. Bu, onunla izah olunur ki, makrozəncirlər aşağı temperaturda «yumaq» şəklində olduğundan onun özlülüü dəyişmir, lakin yüksək temperaturlarda isə makrozəncirlərin həcmnin böyüməsi və ya açılmış xətti formalara keçməsi nəticəsində məhlulun (yağın) qatılığı artır; müxtəlif təsirlərdən (zəncirin rəqsifirlənmə) polimer makrozəncirləri məhlulda müxtəlif formalarda yerləşə bilər. Durulaşdırılmış məhlullarda makromolekullar istilik hərəkətləri ilə bir-birindən az fərqlənir, ona görə də onların konformasiya yığınları tamamilə müxtəlif formalarda olur. Bu zaman özlülüü artırən aşqarın durulaşmış məhlulunun özlülüü temperaturdan az asılı olur və qatılaşdırılmış yağın özlülük indeksi də yüksək qiymət alır. Yağda aşqarın qatılığı artdıqda makromolekullar arasında məsafə kəskin azalır, molekullararası təsir yaranır və makromolekullar iştirak edən konformasiya yığınları birləşir. Ona görə də özlülük indeksinin maksimum qiyməti polimer aşqarının müəyyən qatılığına uyğun gəlir. Özlülüü artırən aşqarın qatılığının sonrakı artımı qatılaşdırılmış yağın özlülük indeksinin azalmasına səbəb olur.

Polimer aşqarın qatılaşdırma qabiliyyəti onun molekül kütləsindən və həmçinin də yağın təbiətindən asılıdır.

14.15. Sintetik yağlar

Müasir mühərriklərin yaradılması ilə əlaqədar daha sərt şəraitdə uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik keyfiyyəti yaxşılaşdırılmış ənənəvi neft yağları ilə yanaşı yeni növ – sintetik və yarımsintetik yağların da istehsalı işlənib hazırlandı. Belə bir vacib məsələnin həllində yana-

cağa və yağlayıcı materiallara qənaət, ətraf mühitin qorunması və s. böyük əhəmiyyət kəsb edir. Sintetik əsaslı yağlar, mineral yağlarla müqayisədə bir çox üstünlüklərə malikdir: donma temperaturu aşağıdır, özlülük indeksi yüksəkdir, uçuculuğu aşağıdır, termooksidləşmə stabilliyi yüksəkdir və s. Sintetik əsaslı yağların bu xassələri onlardan müxtəlif növ müasir mühərriklərin istismarında geniş miqyasda istifadə etməyə imkan verir.

İkinci dünya müharibəsindən sonra reaktiv aviasiyanın sürətlə inkişafı sintetik – yeni növ sürtkü yağlarının yaradılmasına və istehsalına gətirib çıxartdı. 1950-ci ilin başlangıcından onun istehsalı hər il – 8000 ton təşkil etmişdir. Bu dövrdə yaradılan sintetik yağlar xarici texniki ədəbiyyatda «birinci nəsəl yağlar» adı almışdır.

Alifatik spirtlər və dikarbon turşuları əsasında alınan diefirler birinci nəsəl yağların əsasını təşkil edirdi. Əsas kimi dioktilsebosinat və 2-etilheksilsebasinatdan daha geniş istifadə olunurdu. İşlənib hazırlanmış bu növ yağlara antioksidləşdirici, yeyilmə və köpüklənməyə qarşı aşqarlar əlavə olunur. Bu yağlar 100°C-də nisbətən aşağı özlülüyə (3 mm²/s-yə yaxın) malik olur. ABŞ-ın MIL-L-7808G spesifikasiyasında yağın termooksidləşməyə qarşı yüksək stabilliyə malik və yüksək temperaturlarda çöküntü əmələgətirməyə az meyilli olmasına xüsusi əhəmiyyət verilir. Bundan başqa yağın kipləşdirici kimi işlədilən materiallarla (rezin) uyğunlaşmasına və korroziya aqresivliyinə də xüsusi nəzarət edilir.

İngiltərədə reaktiv mühərrikləri (TRM və THM) üçün özlülüü 100°C-də 7,5 mm²/s olan universal yağlarda işlənib hazırlanmışdır.

Belə yağlara qarşı qoyulan tələblər DERD. 2487 spesifikasiyasında verilmişdir. İkiəsaslı turşuların müxtəlif spirtlər qarışığı ilə və ya iki-, üç-, dörd- və ya dördatomlu spirtlərin müxtəlif turşuların qarışığı ilə eterifikasiyasından alınmış efirlər qarışığının dikarbon turşularının efirləri ilə qarışığından yağın özlülüünün artırılmasına nail olunmuşdur.

Qabaqcıl xarici firmaların DERD. 2487 spesifikasiyası üzrə buraxdığı yağlar aşağı temperatur xassələrinə, termooksidləşməyə qarşı stabilliyə və əlvan metallara qarşı

az korroziya aqressivliyinə malikdirlər.

Dikarbon turşularının efirləri əsasında alınan birinci nəsəl yağlardan 175°C temperaturda, yeni sürəti səs sürətindən az (2M) olan aviasiya mühərriklərində istifadə oluna bilər. 200°C-də isə bu yağlar az müddətdə işləyir. Birinci nəsəl yağlar hələ də hərbi və kommertiya aviasiyasında işlədilən bütün aviasiya sintetik yağlarının əsas hissəsini təşkil edir.

Reaktiv aviasiyada uçuş sürətinin artırılma fikirlərinin inkişafı ilə əlaqədar ABŞ-da ilk dəfə 1950-ci ilin axırlarında ikinci nəsəl yağlar üzərində işlənilməyə başlandı. Bu zaman uçuşun uzunmüddətli və səs sürətindən yüksək sürətli olması nəzərdə tutulurdu. Belə şəraitdə diefir yağlarına yeni antioksidləşdirici aşqar əlavə edilməsinə baxmayaraq, sərt tələbləri ödəyə bilmirdi. İkinci nəsəl yağların əsasını «neopentil» efirləri adlanan məhsullar təşkil edir. Bunlar pentaeritritol və dipentaeritritolun monokarbon yağ turşuları (C₅-C₁₂) ilə eterifikasiyasından alınır. Alınmış efirlər yüksək termiki davamlılığa malikdir və aşağı temperatur xassələrini tam ödəyir. Belə ki, özlülük 100°C-də 5-5,5 mm²/s, -40°C-də isə çoxu 13000 mm²/s olur.

Hazırda praktiki olaraq bütün qabaqcıl firmalar ikinci nəsəl yağları bir neçə dəfə yenidən baxılmış və əlavələr olmuş MİL-L-23699B spesifikasiyası üzrə buraxır. 1978-ci ildə bu spesifikasiya yenisi – MİL-L-23699C ilə əvəz olundu. Neopentil yağları MİL-L-23699B spesifikasiyası üzrə 200°C-də termooksidləşməyə qarşı yüksək stabilliyə, az buxarlanmaya və qurğuşuna qarşı zəif korroziya aqressivliyinə malikdir. Hüksək istismar xassələrinə malik olması onların sərt şəraitdə işləyən mühərriklərdə işlədilməsinə imkan verir.

Hazırda xaricdə 250-260°C-də işləmə qabiliyyətinə malik 3M və daha yüksək sürətlə uçan təyyarələrin mühərriklərinin təhlükəsiz işləməsinə təmin edən üçüncü nəsəl sintetik yağların yaradılması ilə əlaqədar intensiv işlər aparılır.

Belə yağlara qarşı qoyulan tələblər 1970-ci ildə qəbul olunan MİL-L-27502 spesifikasiyasında verilmişdir. Burada daha sərt tələblər qoyulur. Termooksidləşməyə qarşı stabillik və korroziya aqressivliyi daha yüksək tempera-

turlarda (220 və 240°C) qiymətləndirilir. Özlülüyə ilk dəfə 260°C-də, buxarlanmaya 20°C-də, xüsusi istilik tutumuna 60, 160 və 260°C-də nəzarət olunur.

MİL-L-27502 spesifikasiyası ilə üçüncü nəsəl yağlara qoyulan tələblər aşağıda verilmişdir.

Kinematik özlülük, mm ² /s	
100°C-də	5,24
-40°C-də	10300
Temperatur, °C	
açıq tigəldə alışıma	255
donma	-60
Turşuluq ədədi, mq KOH/q	0,31
Sıxlıq 20°C-də, kq/m ³	987
Külü, %	0,009
Termooksidləşməyə qarşı stabillik	
həcmdə 200°C, 10 saat	
oksidləşmədən sonra çöküntü, %	0,01
turşuluq ədədinin artması, mq KOH/q	0,47
həcmdə 225°C, 50 saat	
oksidləşmədən sonra çöküntü, %	0,02
turşuluq ədədinin artması, mq KOH/q	1,52
nazik təbəqədə 250°C-də, dəq.	150-dən çox
Təmizlik dərəcəsi, çirkin kütləsi, mq/100q....	74
Yuma potensialı 210°C-də, %	80
Buxarlanma 175°C-də, 3 saat	
Buxarlanmada itkilər, %	0,6
buxarlanmadan sonra kinematik özlülük	
-40°C, mm ² /s	10700
ППЗ qurğusunda korroziya 200°C,	
q/sm ²	
qurğuşunda	+0,07
misdə	0,06

Verilmiş rəqəmlərdən aydın olur ki, termooksidləşməyə qarşı davamlılığa görə üçüncü nəsəl yağlar ikinci nəsəl yağlardan üstündür.

Castrol firması MİL-L-27502 spesifikasiyası üzrə Castrol567 yağı istehsal edir.

1976-cı ildə ABŞ-da əsasi polifenil efirlərindən təşkil olunmuş yağlar üçün MİL-L-87100 spesifikasiyası qəbul olunmuşdur. Bu yağlar üçüncü nəsəl yağlar qrupuna daxil edilir. Onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığının ən yaxşı mineral yağları səviyyəsində olması məlumdur. Hətta onlar 450°C-də yaxşı termiki stabilliyə malikdirlər.

Ancaq yağlama qabiliyyətinə görə tələbləri ödəmir.

Xarici patentlərdə (keçmiş Sovetlər Birliyindən kənardə) reaktiv mühərrikləri üçün sintetik yağların poli-propilenqlikolların efirlərindən, difenilin tioefirlərindən, polimetilfenilsiloksanlardan, tetraalkilsiloksanlardan və başqa birləşmələrdən alınması təklif olunmuşdur. Həmçinin izobutilenkəhraba turşusunun və ortosilikat turşusunun efirləri əsasında yağların işlənilib hazırlanmasına daha çox fikir verilir. Reaktiv aviasiya mühərrikləri üçün yağların hazırlanmasında xarakterik əlamət, fərdi aşqarın yağı 200-250°C-qədər qızdırıldıqda keyfiyyətini saxlayan aşqar kompozisiyası (iki və ya üç) ilə əvəzlənməsidir. Bu, xüsusilə antioksidləşdirici aşqarlara aiddir.

Yağlara müxtəlif funksional təyinatlı 7-8 aşqardan ibarət kompozisiya əlavə olunmasından daha geniş istifadə edilir. Son vaxtlar sintetik yağlara indiyə qədər əlavə olunmayan aşqarlar daxil edilir: dispersləşdirici aşqarlar, yağın buxarlanmasının qarşısını alan aşqarlar və s. yüksək temperaturlu yağlara funksional aşqar kimi daha çox metal (K, Li, Sn, Cu, Co, Mn, Zn) saxlayan birləşmələrdən istifadə olunması təklif olunmuşdur. Əvvəllər isə belə birləşmələrdən istifadə etmək mümkün hesab olunmurdu.

Yaxın gələcəkdə uçuş sürəti səs sürətindən yüksək olan (4M) təyyarələrin də yaranmasını gözləmək olar. Belə təyyarələrin mühərriklərinin hissələrində temperatur 600°C-ə çatır. Belə temperaturlarda sürtkü yağlarından istifadə etmək mümkün deyil. Bununla əlaqədar dördüncü nəsl sürtkü materiallarının işlənilib hazırlanması problemi meydana çıxır.

Bu məqsədlə qrafit və ya molibden disulfid, silikat və bor turşularının törəmələri, mis və dəmirin ftalsionit birləşmələri, CF_2Br_2 , CF_3Br , CF_2Cl_2 və s. tipli karbohidrogenlərin halooid törəmələri və s., yaxud da Cs, K, Na kimi metalların ərintiləri əsasında bərk yağlayıcı materialından istifadə oluna bilər.

Son vaxtlar sintetik və ya yarım sintetik yağların müxtəlif funksional təyinatlı aşqar kompozisiyası ilə qarışığından sinergetik təsirə malik olan, bütün mövsümlərdə işlənilə bilən universal yağların alınma fikri meydana çıxmışdır. Belə universal yağlar mineral yağlardan fərqlə-

nir.

Poliolefinlər, dialkilaromatik karbohidrogenlər, ikiəsaslı turşuların efirləri, neopentil poliolların efirləri əsasında alınan sintetik yağlar istehsalı gündən-günə artır. Sintetik yağlar motor yağı kimi geniş işlənməklə yanaşı, hidravlik, transmissiya, turbin və s. mexanizmlərin yağlanmasında işlədilir. Sintetik və mineral yağlar əsasında yarım sintetik yağların istehsalı da genişlənməkdədir.

Bir qayda olaraq sintetik yağların istehsalında ilkin xammal kimi daha çox üstünlük neft-kimyəvi sintezdən alınan məhsullara verilir: məsələn, aşağı molekullu olefinlərə, C_2-C_4 , alkilaromatik karbohidrogenlərə, karbon turşularına və spirtlərə.

14.15.1. Karbohidrogen sintetik yağları. Karbohidrogen sintetik motor yağlarının alınmasında aşağı molekullu olefinlərin (C_2-C_4) oliqomerləşmə məhsullarından geniş istifadə olunur. Xətti α -olefinlərin oliqomerləşməsində katalizator kimi əsasən Siqler-Natta katalitik sistemlərdən, alümosilikatlardan, BF_3NH_3 , BF_3H_2O , $AlCl_3$ və s. istifadə olunur. Yatıq özlülük-temperatur əyrisi ilə xarakterizə olunan poliolefin yağlarının donma temperaturu aşağı olur və əla işə düşmə xassəsinə malikdir. Alınan oliqomerlər sonra katalitik hidrogenləşmə prosesinə uğradılır.

Sintetik yağların alınmasında baza yağı kimi molekullu kütləsi 125-700 olan hidrogenləşmiş poliizobutiləndən istifadə oluna bilər.

Etilenin iki mərhələdə oliqomerləşməsindən sintetik yağların alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir: etilenin C_6-C_{10} tərkibli α -olefinlərə oliqomerləşməsi və alınan oliqomerin di- və trimerləşməsi. ABŞ-da bu texnologiya ilə donma temperaturu aşağı olan Mobil SHC adı altında motor yağı istehsal olunur.

Etilenin oliqomeri ilə müqayisədə propilenin oliqomerinin özlülük-temperatur xassələri və termiki stabilliyi yüksək olmur. Bu şəxəli quruluşlu makrozəncirlərin alınması ilə izah olunur. Buna görə də stereospesifik katalizatorların iştirakı ilə propilenin etilənlə sooliqomerləşməsi, sonra isə alınan sooliqomerin hidrogenləşməsi üsulu

ilə sintetik yağların alınması məqsədəuyğun hesab edilir. Fridel-Krafts katalizatoru iştirakı ilə C₄ alkenlərin və ya piroliz qazlarının buten fraksiyasının butadien-1,3-lə so-oliqomerləşməsindən sintetik sürtkü yağları alınır.

Alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında sintetik yağların alınmasına son zamanlar maraq artmışdır. Uzun yan zəncirli alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında sintetik yağların alınmasına maraq çoxtonnajlı alkilaromatik sulfonatların istehsalından sonra daha da güclənmişdir. Benzolun α-olefinlərlə alkilləşməsi zamanı çoxlu miqdarda əlavə məhsul kimi dialkilbenzol da alınır. Sonuncunun sintetik yağların alınması üçün səmərəli istifadəsinin tapılması böyük əhəmiyyət kəsb edir.

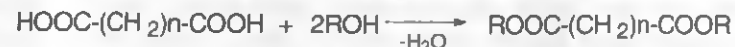
Aromatik karbohidrogenlərin (benzol, toluol və ksilollar) yüksək α-olefinlərlə alkilləşməsindən alınan mono-törəmali alkilaromatik birləşmələr çox az hallarda sürtkü yağları kimi işlədilir. Benzolun α-olefinlərlə, xlorparafinlərlə alkilləşməsindən və ya monoalkilbenzolların disproportionalaşmasından alınması mümkün olan dialkilləşmə məhsullarının yağ əsası kimi işlədilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Son illərdə α-olefinlərlə aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi zamanı alkilləşmə ilə yanaşı, α-olefinlərin oliqomerləşməsini də aparan katalitik sistemlərdən istifadə olunması ilə əlaqədar axtarış işləri çoxalmışdır. Bu cür alınan məhsullar olefin oliqomeri ilə alkilaromatik karbohidrogenlərin qarışığından ibarət olub, iki oliqomerin xassələrini özündə cəmləşdirir və sintetik yağlar üçün yaxşı əsas hesab olunur. Belə tərkibdə sintetik yağın alınması üçün əvvəlcə xətti α-olefinlərin oliqomerləşməsi, sonra isə benzolun həmin oliqomerlə alkilləşməsi təklif olunmuşdur.

Sintetik yağların əsası kimi dialkilbenzollar və trialkiləvəzli tetrahidronaftalin qarışığından istifadə etmək olar. Bu qarışıq, AlCl₃ və ya AlBr₃ iştirakı ilə sərt şəraitdə monoəvəzli benzol və tetrahidronaftalinin alkilləşməsi ilə alınır.

14.15.2. Sintetik mürəkkəb efir yağları. Mürəkkəb efir yağları termiki stabilliyi və əla aşağı temperatur xas-

sələrinə görə sintetik yağlar içərisində ən yüksək yer tutur. Bütün mürəkkəb efir yağları vahid texnologiya üzrə turşu katalizatorların iştirakı ilə spirtlərlə turşuların qarşılıqlı təsirindən (100-200°C) alınır:



İkiəsaslı turşular və iki- və ya çoxatomlu ali spirtlərdən alınan mürəkkəb efirlər (xüsusilə diefirlər) çox qiymətli xassələr kəsb edir və sintetik yağlar üçün yaxşı əsas hesab olunur. Müxtəlif adla buraxılan sintetik diefir yağları bütün fəsilələrdə işlənən yağlar üçün əsas kimi istifadə olunur. Onlar çox aşağı temperaturlarda (-60°C və daha aşağı) donur və buxarlanması cüzidir. Ona görə də bu yağlardan yüksək temperatur və təzyiqdə işləyən maşınların mühərriklərinin yağlanması istifadə olunur. Sebasin, adipin və azelain turşularının efirlərinin xassələri daha yüksək olur. Son vaxtlar aviasiya yağlarının əsası kimi, dioktilsebasionat və 2-etilheksilsebasionatlardan (aşağı kompozisiyası ilə) geniş istifadə olunur.

Lakin diefir yağlarının çatışmazlıqları da var. Məsələn, onların su ilə qismən hidrolizi, həmçinin aşağı özlülüyə malik olmasına görə yüksək keçiriciliyi. Bu yağlardan istifadə etdikdə yağda şişməyən xüsusi kipləşdiricilərdən istifadə olunmalıdır. Buna görə də çox hallarda bu yağların başqa qarışığından yağlarla birgə istifadə olunur.

Səs sürətindən yüksək sürətli aviasiyanın inkişafı ilə əlaqədar, neopentil efirləri əsasında yüksək keyfiyyətli sintetik yağların alınmasının işlənməsi ortaya çıxdı. «Neopentil efirləri», pentaeritrit, dipentaeritrit və ya trimetilpropanın yağ turşuları ilə eterləşməsindən alınır. «Neopentil efirləri» əsasında alınan sintetik yağlar yüksək termiki davamlılığa, az buxarlanmaya, yaxşı yağlama və əla aşağı temperatur xassələrinə malikdir.

Son illərdə 250°C-dən yüksək temperaturda işləmə qabiliyyətinə malik sintetik yağların alınması istiqamətində intensiv işlər aparılır. Bu baxımdan silisium-üzvi birləşmələr əsasında yağların işlənilib hazırlanması böyük təcürübi əhəmiyyət kəsb edir.

14.15.3. Silisium-üzvi birləşmələr əsasında sintetik yağlar. Mühərriklərdə motor yağlarının bəzən intensiv köpüklənməsi aqreqatın normal işləməsinə təsir göstərir. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, köpükəmələgəlmə yağın hava ilə intensiv qarışması nəticəsində yaranır. Köpükəmələgəlməyə bir çox faktorların təsiri vardır. Bu hadisənin qarşısını almaq üçün ən səmərəli mübarizə üsulu onlara uyğun aşqarların əlavə edilməsidir. Belə aşqar kimi, polisiloksanlar daha geniş yayılmışdır. Polisiloksanların ən vacib xassələrindən biri odur ki, o nəinki köpüklənmənin qarşısını alır, hətta əmələ gəlmiş köpüyü dağıtma qabiliyyətinə malikdir. Köpüklənməyə qarşı polimetilsiloksan (PMS-200A), polidimetilsiloksan, polietilsiloksan və s. aşqarları işlədilir. Köpüklənməyə qarşı başqa sinif silisium-üzvi birləşmələrdən də istifadə olunur. Məsələn, etilenqlikol və ditret.butoksidiaminosiloksanın polikondensləşmə məhsulu.

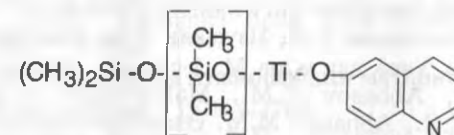
Son illər polisiloksanlar təkcə yağlara aşqar kimi deyil, eyni zamanda xalis üzvi yağlayıcılardan daha çox əhəmiyyət kəsb edən termiki yağlayıcı kimi də tətbiq tapmışdır. Siloksan yağları termiki stabilliyi ilə yanaşı, yaxşı özlülük-temperatur xassəsinə, çox aşağı uçuculuğa (hətta ən yüksək işçi temperaturunda) malikdir və konstruksiya materiallarına qarşı demək olar ki, tamamilə kimyəvi inertdir. Ancaq siloksanların yüksək termiki və termooksidləşmə stabilliyinə malik olmasına baxmayaraq, müasir yüksəktemperaturlu yağların sərt şəraitdə işləməsi, üzvi-polisiloksan mayələrinin destruksiyaya qarşı davamlılığının yüksək olmasının vacibliyini tələb edir.

Polisiloksanların 250-300°C temperaturalarda termiki parçalanmağa məruz qalmaları (Si-O əlaqəsi üzrə) məlumdur. Parçalanma zamanı aşağı molekullu tsiklik məhsullar alınır. Bu isə özlülüynün azalmasına və polisiloksanların uçuculuğunun artmasına səbəb olur.

Siloksan yağlarına müəyyən aşqarlar əlavə etməklə onların termooksidləşməyə qarşı davamlılığını artırmaq olar. Bu məqsədlə mineral yağlar üçün işlədilən aşqarlar siloksanlarda müsbət nəticə vermir. Polisiloksan mayələrinin stabilləşdirilməsi problemi antioksidləşdirici aşqar kimi, metasilisiumüzvi birləşmələrdən istifadə etməklə

müvəffəqiyyətlə həll olunur.

Poliüzvisiloksanların termiki stabilliyini artırmaq məqsədi ilə onların əsas makrozəncirlərinə titan daxil edilməsi təklif olunmuşdur:



Titan saxlayan bu oliqomer, polidimetilsiloksanlar üçün çox effektiv inhibitor və stabilizator hesab olunur. Bundan əlavə külli miqdarda müxtəlif tərkibli silisiumüzvi birləşmələr alınaraq yağlayıcı maye kimi yoxlanılmışdır.

Ə D Ə V İ Y U A T

1. Богомолов А.М., Гайле А.А., Громов В.В., Драбкин А.Е., Неручев С.Г., Проскуряков В.А., Розенталь Д.А., Рудин М.Г., Сыроечко А.М. **Химия нефти и газа**. Учеб. для вузов. М., 3-е из-во, «Химия», 1995. – 448с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. **Технология нефтехимического синтеза**. Учеб. для вузов. М., 2-е из-во, «Химия», 1985. – 607с.
3. Rüstəmov M.İ., Abbasov V.M., Məhərrəmov A.M., Səlimova N.Ə., Seyidov Z.C., Abbasov M.M. **Əsas üzvi və neft-kimyə sintezi**. Dərslik, Bakı, «Bakı» nəşriyyatı, 2003, 256 s.
4. Рустамов М.И. **Концепция развития нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности Азербайджана**. Баку, из-во АН Азерб. ИНХП, 2001. -14с.
5. Кулиев А.М. **Химия и технология присадок к маслам и топливам**. Л., из-во «Химия», 1985. – 311с.
6. Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г. и др. **Химия нефти**. Л., из-во «Химия», 1984.
7. Лебедев Н.И. **Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза**. Учебник для вузов. М., 4-е из-во, «Химия», 1988. – 592с.
8. Дияров И.Н., Батиева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. **Химия нефти**. Руководство к лабораторным занятиям. Учеб. пособие для вузов Л., из-во «Химия», 1990. – 240с.
9. Bayramov M.R., Mirzəyeva M.R., Nəcəyev M.M. **Neft kimyasından təcrübə məşğələləri**. Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti. Bakı, «Çaşıoqlu» nəşriyyatı, 2000. –281s.
10. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə., Əliyeva R.Ə. **Azərbaycan kimyaçıları**. Bakı, «Azərbaycan» nəşriyyatı, 1998 – 592s.
11. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник (под редакцией Школьников). М., 2-е из-во, Издательский центр «Техинформ» Международной Академии Информатизации, 1999. –596с.
12. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. **Neft və qaz emalının texnologiyası**. Ali texniki məktəblərin kimya texnologiya fakültələri üçün dərs vəsaiti. Bakı, «Maarif» nəşriyyatı, 2000. – 464s.
13. Сергиенко С.Р. **Очерк развития химии и переработки нефти**. Из-во АН СССР, 1955. - 309с.
14. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. **Промышленная органическая химия**. Пер. с англ. Легина Г.Я. М., из-во «Мир», 1977. – 700с.
15. Səmədova F.İ. **Neft yağlarının istehsalı proseslərinin nəzəri əsasları**. Bakı, «Elm» nəşriyyatı, 1990. – 180s.
16. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Аликулиев Р.М. **Полимерные присадки и масла** (монография). Баку, из-во «Элм», 2000. –174с.
17. Мамедьяров М.А. **Химия синтетических масел**. Л.: Химия, 1989. –240 с.
18. Большаков Г.Ф. **Сераорганические соединения нефти**. Новосибирск, из-во «Наука», Сибир. отд., 1986. – 243с.
19. Алиева Р.Б., Мираламов Г.Ф. **Газовые конденсаты**. Баку, из-во «Заман», 2000. – 331с.
20. Məsimov E.Ə., Hüseynov İ.H., Mürsəlov T.M. **Maddənin quruluşu**. Ali məktəb tələbələri üçün dərs vəsaiti. Bakı, «Təfəkkür k/m», 1997. – 325s.
21. Вольф М.Б. **Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив**. М., из-во «Химия», 1970. – 370с.
22. Rüstəmov M.İ., Həsənov A.H., Sultanov S.Ə. **Raket və reaktiv yanacaqaları**. Bakı, «Elm», 2005, 228s.
23. Скарченко В.К. **Дегидрирование углеводородов**. Киев, из-во «Наукова думка», 1981. – 327с.
24. Şixəlizadə V.C., Səfərov Q.İ., Azəri R.M. **Neft və qaz kimyası**. Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti. Bakı, «Maarif» nəşriyyatı, 1978. – 334s.
25. Самедова Ф.И. **Азербайджанские нефти и их компонентный состав**. Баку, Изд-во «Элм», 2002, 252 с.
26. Петров А.А. **Каталитическая изомеризация углеводородов**. М., из-во АН СССР, 1960. – 213с.
27. Наметкин С.С. **Химия нефти**. М., из-во АН СССР, 1955. – 799с.
28. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р. **Технология органических веществ**. Учеб. пособие для вузов. Баку, 1998. – 140с.

M Ü N D Ə R İ C A T

Ön söz	3
Giriş. Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez elminin yaranması və inkişaf tarixi.....	5
Fəsil 1. Neft və qaz haqqında ümumi məlumat.....	37
1.1. Dünyada neft, qaz ehtiyatı və onların çıxarılma dinamikası	37
1.2. Enerji mənbələri və onların müasir dövrdə rolu	39
1.3. Neftin çıxarılma üsulları.....	41
1.4. Neft quyularının məhsuldarlığının artırılması yolları	42
1.5. Neftin emala hazırlanması.....	43
1.5.1. Neftin susuzlaşdırılması	46
1.5.2. Neftin tərkibində duzlar.....	47
1.5.3. Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar.....	48
Fəsil 2. Neftin ümumi xassələri və təsnifatı.....	49
2.1. Neftin fraksiya və kimyəvi tərkibi.....	49
2.2. Neftin kimyəvi təsnifatı.....	50
2.3. Texnoloji təsnifat.....	54
Fəsil 3. Neft və neft məhsullarının xassələri.....	56
3.1. Sıxlıq	56
3.2. Özlülük	58
3.3. Molekul kütləsi.....	62
3.4. Alışma, alovlanma və öz-özünə alovlanma	64
3.5. Optik xassələr	65
3.6. Kristallaşma, bulanma və donma temperaturu	69
Fəsil 4. Neft, qaz komponentlərinin fiziki və kimyəvi ayrılma üsulları	72
4.1. Ayrılma üsullarının təsnifatı	72
4.2. Distillə və rektifikasiya	73
4.3. Azeotrop və ekstraktiv rektifikasiya, ekstraksiya və absorbsiya	74
4.4. Kristallaşma və ekstraktiv kristallaşma	79
4.5. Addukt və komplekslərin əmələ gəlməsi.....	81
4.6. Neft fraksiyalarının adsorbentlər üzərində ayrılması ..	89
4.7. Termodiffuziya	96
4.8. Kimyəvi üsullar	98
Fəsil 5. Neft və neft məhsullarının tərkibinin tədqiqi	100
5.1. Element tərkibinin təyini	100
5.2. Qrup tərkibinin təyini	102

5.3. Orta və ağır neft fraksiyalarının struktur-qrup tərkibinin təyini.....	105
5.4. Xromatoqrafik analiz üsulları	109
5.5. Kütlə spektroskopiyası və xromato-kütlə spektroskopiyası.....	117
5.6. Spektral analiz	121
Fəsil 6. Neftin mənşəyi.....	128
6.1. Neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezlər	128
6.2. Neftin üzvi mənşəyi haqqında təsəvvürlərin inkişafı..	131
6.3. Neft və qazın əmələ gəlməsi haqqında müasir təsəvvürlər	135
6.4. Əsas sinif neft karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi ...	140
Fəsil 7. Neftin parafin karbohidrogenləri	147
7.1. Neftin karbohidrogen tərkibi	147
7.2. Qaz parafin karbohidrogenləri.....	149
7.3. Maye parafin karbohidrogenləri.....	152
7.4. Sülb parafin karbohidrogenləri.....	158
7.5. Parafin sırası karbohidrogenlərinin xassələri.....	160
7.5.1. Parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi	163
7.5.2. Neftin parafin karbohidrogenlərinin biokimyəvi oksidləşməsi ilə zülal-vitamin konsentratlarının alınması.....	181
7.6. Parafin sırası karbohidrogenlərinin halogenləşməsi ...	182
7.7. Parafin sırası karbohidrogenlərin əsasında nitrobirləşmələrin istehsalı	190
7.8. Parafin karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi. Dehidrotsiklləşmə (aromatikləşmə).....	194
7.8.1. Yüksək parafinlərin olefin və aromatik karbohidrogenlərə dehidrogenləşməsi.....	198
7.8.2. Parafin karbohidrogenlərinin aromatikləşməsində naftenlər aralıq maddə kimi	199
7.8.3. C ₅ -C ₆ parafinlərinin dehidrogenləşməsi.....	207
7.8.4. n-Butanın bir mərhələdə dehidrogenləşməsi	211
7.9. Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi	212
Fəsil 8. Naften sırası karbohidrogenləri	218
8.1. Monotsiklik naftenlər	220
8.2. Politsiklik tsikloalkanlar.....	229
8.3. Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyanın naften karbohidrogenləri	236
8.4. Tsikloparafinlərin xassələri	239
8.5. Naften sırası karbohidrogenlərinin əsas reaksiyaları..	243
8.5.1. İzomerləşmə reaksiyası	244
8.5.2. Nitrolaşma reaksiyası.....	249
8.5.3. Naftenlərin oksidləşməsi.....	250
8.5.4. Katalitik dehidrogenləşmə	255
8.6. Tsikloparafinlərin alınması	259

Fəsil 9. Neftin aromatik və hibrid sıra birləşmələri	261
9.1. Neft və fraksiyalarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və növləri	261
9.2. Aromatik karbohidrogenlərin xassələri	267
9.2.1. Aromatik karbohidrogenlər neft-kimyəvi sintezdə xammal kimi	269
9.2.2. Alkilləşmə reaksiyaları	271
9.2.3. Aromatik karbohidrogenlərin hidroxidləşməsi və disproporsionlaşması	280
9.2.4. Aromatiklərin oksidləşməsi	283
9.2.5. Alkilbenzolların dehidrogenləşməsi	299
9.2.6. Aromatik karbohidrogenlərin digər çevrilmələri	301

Fəsil 10. Neftin heteroatomlu birləşmələri və mineral komponentləri	305
10.1. Ümumi məlumat	305
10.2. Neftin oksigenli birləşmələri	307
10.3. Neftin kükürdü birləşmələri	314
10.4. Neftin azotlu birləşmələri	330
10.5. Qatran-asfalten maddələr	334
10.6. Neftin mineral komponentləri	349

Fəsil 11. Neft məhsullarında doymamış karbohidrogenlər və onların istehsalı	355
11.1. Kiçik molekullu olefinlərin istehsalı	355
11.2. Piroliz prosesindən alınan maye məhsulların tərkibi və emalı haqqında məlumat	359
11.3. Asetilen istehsalı	361
11.4. Yüksək molekul kütləli olefinlərin istehsalı	364
11.5. Etilen və propilen oksidlərinin istehsalı və tətbiq sahələri	368
11.6. Asetaldehidin istehsalı	380
11.7. Akroleinin istehsalı	385
11.8. Propilenin oksidləşdirici ammonolizi	388
11.9. Vinilasetat və akril turşusunun etilen sırası karbohidrogenlərindən alınması	392
11.10. Akril turşusunun istehsalı	394
11.11. Etilen sırası karbohidrogenlərinin halogenli törəmələrinin istehsalı	396
11.11.1. Doymamış karbohidrogenlərin xlorhidrinləşməsi	408
11.11.2. Etilen və propilen əsasında flüorsaxlayan monomerlərin alınması	411

Fəsil 12. Səthi-aktiv maddələr	414
12.1. Səthi-aktiv maddələr haqqında ümumi məlumat	414
12.2. Səthi-aktiv maddələrin təsnifatı	416
12.3. Yuyucu maddələrin təsirinin fiziki-kimyəvi əsasları	421
12.4. Sintetik yuyucu maddələrin təsir mexanizmi	423

12.5. Anion yuyucu maddələrin istehsalı	426
12.5.1. Alkilbenzolsulfonatlar	426
12.5.2. Alkilsulfonatlar	427
12.5.3. α -Olefin sulfonatlar	431
12.5.4. Alkilsulfatlar	434
12.5.5. Spirtlərin sulfatlaşdırılması	435
12.5.6. Olefinlərin sulfatlaşdırılması	437
12.5.7. Sulfoetoksilatlar	439
12.5.8. Başqa anion yuyucu maddələr	440
12.6. Qeyri-ionogen yuyucu maddələr	442
12.6.1. Qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin xassələri	444
12.6.2. Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddələrin α -oksidlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları	446
12.7. Kation səthi-aktiv maddələr	448

Fəsil 13. Yanacaqlar	452
13.1. Karbürator yanacaqları	453
13.2. Fraksiya tərkibi	456
13.3. Yanma prosesinin kimyası və detonasiya	457
13.4. Avtomobil benzinlərinin növləri, keyfiyyəti və tərkibi	468
13.5. Aviasiya benzinlərinin çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	477
13.6. Dizel yanacaqları	483
13.7. Dizel yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	493
13.8. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar	498
13.9. Reaktiv mühərrik yanacaqlarının çeşidi, keyfiyyəti və tərkibi	510
13.10. Qazan, qaz-turbin, gəmi və ocaq yanacaqları	514
13.11. Qaz-turbin yanacaqları	519
13.12. Motor və reaktiv yanacaqlarının kimyəvi stabilizə edilməsi	522

Fəsil 14. Sürtkü yağları	532
14.1. Motor yağları və onların tərkibi	532
14.2. Motor yağlarının təsnifi	536
14.3. Benzin mühərrikləri üçün yağlar	538
14.4. Dizel mühərrikləri üçün yağlar	541
14.5. Aviasiya mühərrikləri üçün yağlar	544
14.6. Transmissiya və hidravlik yağları	548
14.6.1. Transmissiya yağlarının əsas xassələri	549
14.7. Energetik yağlar	556
14.8. Kompresor yağları	556
14.9. Sənaye yağları	557
14.10. Yağın yuyucu-dispersləşdirici xassələri və onların yaxşılaşdırılması	558
14.11. Yağların oksidləşməyə və korroziyaya qarşı xassələri, onların yaxşılaşdırılması	566

14.12.Sürtkü yağlarının yağlama xassələri və onların yaxşılaşdırılması	581
14.13.Motor yağlarının aşağı temperatur xassələri və onların yaxşılaşdırılması	583
14.14.Yağların özlülük xassələri və onların yaxşılaşdırılması	586
14.15. Sintetik yağlar	591
14.15.1. Karbohidrogen sintetik yağları.....	592
14.15.2. Sintetik mürəkkəb efir yağları.....	594
14.15.3. Silisium-üzvi birləşmələr əsasında sintetik yağlar.....	594
Ə D Ə B İ Y Y A T	596

*Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov
Musa Rza oğlu Bayramov*

NEFT KİMYASI VƏ NEFT-KİMYƏVİ SİNTEZ

Ali məktəblər üçün dərslik

Baş redaktor: M.Əlizadə
Mətbəə üzrə direktor müavini: Ə.Qasımov
Redaksiya müdiri: M.Qədimova
Korrektorları: R.İbrahimova,
Ş.Məmmədova,
L.İsmayılova
Kompüter tərtibçisi və proqramçısı: A.İmanova

Yığılmağa verilmişdir: 5.01.2006
Çapa imzalanmışdır: 17.03.2006
Mətbəə kağızı №1. Kağız formatı 70x100 1/32.
Həcmi 37,75 ç.v.
Sifariş 17, Tirajı 500.

Bakı Universiteti nəşriyyatı,
Bakı - 370073, Z.Xəlilov küçəsi, 23.
BDU Nəşriyyatının mətbəəsi