

MÜHAZİRƏ I. NEFT KİMYASI VƏ NEFT KİMYƏVİ SİNTEZ KURSUNA 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, krekinq 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 (hücüm 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 təkcə qabların hazırlanmasında və heykəllərin bəzədilməsində deyil, eyni zamanda tikinti və hidroizolyasiya materialı kimi də istifadə olunmuşdur.

Qədim Misirdə asfaltdan meyitlərin balzamlanmasında 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. Balzaminin 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 işlədilir. Keçmişdə neft və asfaltdan hərbi məqsədlər üçün də istifadə olunurdu.

Qərbin Şərq ölkələri ilə ticarət əlaqələri artdıqca, Qərb ölkələri neft və asfalt sahəsində Qədim Şərq xalqlarının təcrübəsindən geniş miqyasda istifadə etməyə başladılar. Belə ki, bizim eramızın birinci əsrində yunanlar və romalılar Şərqdən neft və asfaltdan hərbdə istifadə olunma qaydalarını öyrənərək onu Avropada yaymağa başladılar. Qərbin neftlə tanışlığının və ondan yararlanmasının Qədim Şərq 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 da im yanan quyuların yaratdığı işıqlı mənzərəyə heyran olmuşdu. Vavilonlular onu

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

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 qıcqırdılmasından 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 ölkələrin 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 olunsada 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, Kırmda 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 tələbat 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 qudron, viskozın, 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 Almaniyadan gətirilən bu mazı almanlar özlərinin müalicə preparatı kimi təqdim edirdilər. Bu zavod 1914-cü ilin ikinci yarısına qədər fəaliyyət göstərirdi.

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 qalığı yağlayıcı material kimi işlədilmişdir. Qatı mazutun özündən və ya onun heyvan piyi ilə qarışığından oxların yağlanmasında 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) mazutdan artilleriya toplarının yağlanmasında istifadə olunmağa başlandı. Heyvan yağlarından fərqli olaraq, neft qalıqlarının korroziyaya qarşı daha davamlı olması aşkar edilməklə, neft yağlarının hərbdə istifadə olunmasının perspektivliyi müəyyən edildi.

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.

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 başlanıldı.

Markovnikov və Oqloblinin yeni sinif karbohidrogenlər olan naftenləri kəşf etməsi, Markovnikovun özünün işlərində, həmçinin M.İ.Konovalov, N.D.Zelinski, N.M.Kijner, S.S.Namyotkin və B.A.Kazanskiyin tədqiqatlarında daha da işıqlandırıldı.

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.

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 təzyiqlə altıda 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.Dobryanskinin işləri də təqdirə 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 davamlılığına qoyulan tələblər də artdı. Bu dövrdə detonasiya davamlılığı yüksək olan benzinlərin alınması ilə əlaqədar işlənilən hazırlanan katalitik krekinq, izobutanın doymamış karbohidrogenlərlə alkülləşməsi, C₃-C₄ olefinlərinin polimerləşməsi kimi proseslərdən istifadə olunmasına başlandı.

XX əsrin birinci rübündə (1929-cü ildə) yaradılmış Azərbaycan Elmi-Tədqiqat Neft Emalı İnstitutunun (indiki akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu) yaranmış problemlərin həllində əvəzsiz rolu olmuşdur. İnstitutun yaradılması keçmiş SSRİ-də neft emalı və neft-kimya 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-kimya elminin formalaşmasında N.D.Zelinski, V.Q.Şuxov, S.S.Namyotkin, İ.M.Qubkin, S.V.Lebedev və başqaları ilə yanaşı, Y.H.Məmmədəliyev, 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.Məmmədəliyev dünyada ilk dəfə olaraq neft qazlarından sintetik kauçukun alınması ideyasını irəli sürərək respublikamızda sintetik kauçukun yaradılmasının mümkünlüyünü əsaslandırdı. Bu ideya 1953-cü ildə keçmiş SSRİ-də Sumqayıtda sənaye miqyasında etil spirtindən butadienin və onun əsasında butadien-stirol kauçukunun alınması ilə (Y.H.Məmmədəliyev, M.A.Dalin, V.S.Qutıryanın rəhbərliyi altında) həyata keçirildi.

Y.H.Məmmədəliyevin 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 apa-

rıldı. Bunların nəticəsi olaraq ilk dəfə dünya təcrübəsində yarımşənaye 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.

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.

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 optimallaşdırılması və idarə edilməsinin mümkün olan yeganə elmi yoludur.

XX əsrin ikinci yarısı (IV dövr) üçün ən xarakterik əlamət neft emalı sənayesinin kompleks və sürətli inkişafıdır. Bunu dünyanın bir sıra ölkələrində neft istehsalı həcmnin 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 kimyası elminin inkişafında və yaranmasında ən mühüm işlərdən aşağıdakıları da qeyd etmək vacibdir: «Qaynar lay» texnologiyasının nəzəri əsaslarının işlənib hazırlanması, C₄-C₅ 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

birleşmələr əsasında sintetik qatranın alınması, Azərbaycanda polifunksional monomerlər və onlar əsasında çoxfunksiyalı oliqomer və polimerlərin alınma proseslərinin nəzəri əsalarının işlənilib hazırlanması (S.M.Əliyev); neft karbohidrogenlərinin maye fazada oksidləşməsi ilə naften turşularının alınması və onlar əsasında plastifikatorların yaradılması (B.Q.Zeynalov).

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 olunur. Belə ki, respublikamız müstəqillik qazandıqdan bəri xarici şirkətlərin Azərbaycana olan marağı artmışdır. Bütün bunları nəzərə alaraq respublikanın rəhbərliyi xarici investitorlara 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.

MÜHAZİRƏ II. NEFT VƏ QAZ HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

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. 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 Şərqi, Şimali Afrika, İran, İndoneziya ölkələrində, həmçinin Şimali və Cənubi Amerikanın bəzi rayonlarında. 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-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

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 2-də verilmişdir (mlrd m³-lə).

Cədvəl 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.

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 məqsədəuyğun hesab olunur.

Çıxarılma və nəql olunması neft və təbii qaza nisbətən 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, Kanada 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 (şərti) qənaət olunar.

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 təzyiq hesabına çıxırsa, buna fontan üsulu deyilir. Bu üsuldən neft quyularının başlanğıc istismar dövründə istifadə olunur. Sonra isə layın təzyiqi 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 təzyiq 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 əlverişli üsul hesab olunmur, çünki bu halda neft boruları korroziyaya uğrayır.

Nasos üsulu ilə neftin çıxarılmasında quyulara nasos salınır. Dünya miqyasında da-

ha çox ştanqlı nasoslardan istifadə olunur, bununla yanaşı ştanqsız nasoslar da işlədilir.

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

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 sisteminə vurulan karbon qazı neftin özlülüyünü azaldır, həcmi böyüdür (qabarcıqların həcmi artması 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.

5. Neftin emala hazırlanması

Çıxarılma dərinliyindən, yerindən asılı olmayaraq yer səthinə çıxarılan istənilən neftin bir tonunda $50-100m^3$ 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 altıda 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 duz-

lardan təmizlənməsi aparılır. Burada ayrılmış qaz emala, su isə təmizləndikdən sonra yenidən neft laylarına verilir. Təmizlənməmiş neft isə xüsusi çənlərə verilərək onun miqdarı və keyfiyyəti təyin olunur. Əgər neft keyfiyyətə standartda uyğun gəlmirsə, onda yenidən təkrar emala qaytarılır.

Neftin bir neçə pilləli separasiyasından sonra belə onun tərkibində müəyyən miqdar həll olmuş şəkildə C₁-C₄ qaz karbohidrogenləri qalır. Həmin qazlar, həmçinin yüngül 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 gətirər. 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 saat-

dan 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 təzyiqlə hesabına partlayış, metal səthlərinin korroziyası, boru və aparatların daxili səthlərində 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 şəffaflıq, Kliffor, reaktiv kağızı və çirtilti kimi üsullardan istifadə etməklə aparılır. Bunlardan çirtiltiyə 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, sentrifüqa, kalsium-hidrid kimi üsullardan istifadə olunur. Suyun birbaşa miqdarı təyinindən başqa, dolaylı - İQ-spektrofotometriya, kalorimetriya, konduktometriya və s. kimi üsullardan da istifadə olunur.

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 olduqda, 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 olduqda, onun əsas hissəsi ayırıcı qıfın, qalan hissəsi isə közərdilmiş kalsium-xloridin 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 temperatura qədər tədricən qızdırılır. Göstərilən şəraitdə neft-su emulsiyası parçalanır.

Tədqiqat işlərində götürülən neft nümunələrinin susuzlaşdırılmasında deemulqatorlardan istifadə olunur. 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 (dehidratorlarda) üçün də yığən 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.

Neftin tərkibində duzlar. Duzlar neftin tərkibinə əsas etibarlı 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 təyində daha çox istifadə olunur.

Neft və neft məhsullarında mexaniki qarışıqlar. Neftin tərkibində mexaniki qarışıqlar qaldıqda onun molekulların kütləsini, sıxlığını, koklaşmasını, 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, asılqan şəklində 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 süzgeçlərin məsamələrinin

tutulmasına səbəb ola bilər. Sürtkü yağlarında olan mexaniki qarışıqlar isə sürtünən səthlərin cızılmasına, sürtünən səthlərə gedən yağ yollarının tutulmasına səbəb ola bilər.

MÜHAZİRƏ III. NEFT, QAZ KOMPONENTLƏRİNİN FİZİKİ VƏ KİMYƏVİ AYRILMA ÜSULLARI

1. Ayrılma üsullarının təsnifatı

Neft elə bir mürəkkəb sistemdir ki, onu əvvəlcədən molekulların 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 1-də verilmişdir.

Cədvəl 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.

2. Distillə və rektifikasiya

Bir-birində həll olmuş mürəkkəb qarışığın qaynama temperaturları 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 yandıqdan sonra buxar faza ayrılır.

Adi distillə ilə qaynama temperaturları 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 fraksiya-

ların 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 vakuumda ($< 0,1\text{Pa}$ 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. Rektifikasiya 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.

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, metilsiklopentan 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:

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

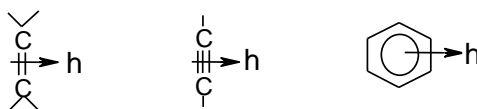
Həlledicilərin selektivliyi və ya seçiciliyi (S), komponentlərin nisbi uçuculuq əmsallarının dəyişməsilə xarakterizə olunur:

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

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:



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.

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 C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin preparativ ayrılmasında, benzolun törəmələri, tetralin və naftalinin ayrılmasında isə ağır həlledicilərdən (dietilenqlikolun monometil efiri, tetraetilenqlikolun dimetil efiri, trietilenqlikol) istifadə edilir.

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, stirol) 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.

Ekstraksiya – yağ fraksiyalarının tərkibindən selektiv həlledicilərlə onun özlülük indeksini aşağı salan çoxnüvəli aromatik və heteroatomlu birləşmələrin çıxarılmasında və riforminq prosesindən alınan katalizatdan aromatik karbohidrogenlərin ayrılmasında tətbiq olunur. Bir çox hallarda ekstraksiya prosesi ekstraktiv rektifikasiyadan bəzi üstünlükləri ilə fərqlənir. Məs., ekstraksiya vasitəsilə benzin fraksiyasının katalitik riforminqindən alınan katalizatdan C₆-C₈ aromatik karbohidrogenlərini birgə ayırmaq

mümkün olduğu halda, ekstraktiv rektifikasiyadan istifadə etdikdə isə katalizatdan 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 köməyi ilə aparılır və neft sənayesində geniş tətbiq olunur. Belə ki, təbii qazların oksidləşdirici pirolizindən alınan məhsulun tərkibindən asetileni ayırmaq üçün absorber kimi, N-metilpirrolidon və dimetilformamiddən 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 adi 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. 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 molekulun ölçüsündən, daha çox isə karbohidrogen molekullarının simmetrikiyindən asılıdır. n-Parafin karbohidrogenlərinin molekul kütləsi artdıqca, kristallaşma temperaturları da artır və heptadekandan ($T_k=22,5^{\circ}\text{C}$) 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 simmetrikiyindən 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 artdıqca, 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 qarışıqından 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.

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 skeletin 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 Rumıniya, 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.

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

Sənaye miqyasında C_8 aromatik birləşmələr qarışıqından m-ksilolun ayrılmasında $BF_3 \cdot HF$ kompleksindən istifadə olunur.

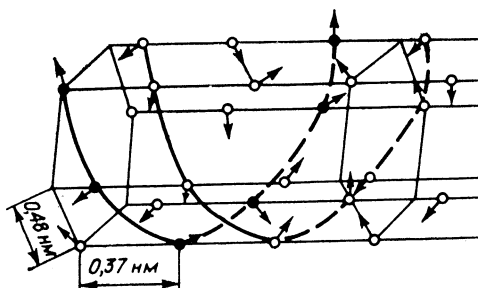
Karbohidrogenlərin karbamid ($NH_2-CO-NH_2$) və tiokarbamid ($NH_2-CS-NH_2$) ilə əmələ gətirdikləri kompleks tunel tipli adduktlardır. İlk dəfə olaraq 1940-cı ildə alman alimi M.F.Benhen altı və daha çox karbon atomu saxlayan karbohidrogenlərin (xüsusilə normal quruluşlu parafinlər) karbamidlə kristal 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 $350^{\circ}C$ olan neft məhsullarında deparafinləşmənin selektivliyi yüksək olur. Daha yüksək temperaturlarda qaynayan ($350-500^{\circ}C$) 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 gə-

l rk n, həmin tetraqonal quruluş heksaqonal quruluşa keçir.  m l  gələn kompleksin quruluşu d z n alt uzvl  prizma  zerind  spirall formasında assosiasiya etmiş (şəkil 1) karbamid molekullarının vəziyyəti ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 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 m s f d  yerləşir. Spiralin daxili heksaqonal formalı borudan ibarət olub, effektiv diametri 0,525 nm-dir. Normal parafin molekullarının en kəsiyi 0,42 nm ətrafında d yişdiyin-dən kristal qəfəsində olan borulara (tunellərə) asanlıqla daxil olur və Van-der-Vaals qüvvələri hesabına orada qalır. Naften, aromatik v  şaxələnmiş parafin karbohidrogenlərinin  l l ri boruların effektiv diametrl rind n böyük olduđuna görə həmin boşluqlara daxil ola bilmir və ona görə də karbamidlə kompleks əmələ gətirmirlər.

Parafin molekullarında karbon atomlarının (C₆-dan başlayaraq) sayı artdıqca, kompleksin stabilliyi də artır.

Həlledici aktivatorların – su, kicik molekuldu spirtlər, ketonlar, nitroparafinlər v  nitrill r iştirakında kompleks m l g lm  sürəti artır.

Proses zamanı sistemə metil spirtinin əlavə edilməsi karbamidin tetraqonal quruluşdan heksaqonal quruluşa keçməsinə, bütövlükdə sistemin homogenl şm sin , kütlə mübadiləsinin yaxşılaşmasına kömək edir. Sistemə həlledicinin daxil edilməsində digər məqsəd, kristal qəfəsinin yaranmasına mane olan qatran v  k k rdl  birləşmələri özündə həll etmək, onların təsirini aradan çıxartmaq, sistemin  zl l y ni azaltmaqdır.

Sistemə fəallaşdırıcı çox əlavə edildikdə, o, əmələ gələn kompleksi özündə həll edir. Buna görə də deparafinl şməd  f allaşdırıcının miqdarı təcrübi yolla müəyyən edilir.

Deparafinl şmə prosesində karbamidin, su, metil və ya izopropil spirtində doymuş məhlulu hazırlanır. Metil spirtinin bərpa edilməsi ötən olduđundan sənayedə adətən izopropil spirtindən istifadə olunur.

Əvvəldə qeyd olunduđu kimi, şaxələnmiş parafin, naften və aromatik sıra karbohidrogenlərinin  l l ri böyük olduđundan karbamidlə kompleks əmələ gətirmirlər. Tiokarbamid molekullarının əmələ gətirdiyi boşluqların  l s  isə (0,6-0,7nm) göstərilən sıra birləşmələrin  l s n  uyğundur. Buna görə də şaxəli quruluşlu parafin, naften və aromatik sıra karbohidrogenləri tiokarbamidlə addukt (kompleks)  m l  gətirir. Lakin tiokarbamid molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsi (N-H...S), karbamidd  yaranan hidrogen rabit sindən (N-H...O) zəifdir. Tiokarbamidin ayırıcı agent kimi selektivliyi aşadıdır. Buna görə də tiokarbamid üsulundan istifadə edərək, preparativ-analitik məqsəd  c n yalnız müəyyən qrup karbohidrogenlərin konsentratı alınır. Məs., izoprenoid quruluşlu parafinlər, adamantan və onun homoloqları və s.

Tiokarbamid üsulundan istifadə etməklə 200-500 C temperatur intervalında qaynayan fraksiyadan müntəzəm quruluşlu C₁₃-C₄₀, h m nin, qeyri-müntəzəm quruluşlu C₂₀-C₄₀ izoprenoid karbohidrogenləri (2,6,10,15-tetrametil- və ya 2,6,10,15,19-pentametilparafinl r) ayrılmışdır.

Torş killi 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.

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

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

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 gəlməyən haldır. Belə ki, hidratların əmələ gəlməsilə qaz kəmərlərində və bir çox aparatlarda tıxaclar əmələ gələ bilər.

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 sına karbohidrogenlərə nisbətən daha yaxşı həll olur. Lakin karbohidrogenlərin molekul 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.

Birinci qrup adsorbentlərdən silikogel və alüminium-oksid 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 kükürlü birləşmələrdən daha yaxşı təmizləmək, mono-, bi- və politsiklik birləşmələri bir-birindən daha dəqiq ayırmaq, parafin və asetilən 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 ASKQ, karbohidrogenlərin qurudulmasında isə KSMQ 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 $[AlO_4]$ və $[SiO_4]$ tetraedrlərin hər dörd oksigen atomunun iki tetraedr arasında ümumiləşərək, üç ölçüdə dövri polimerləşməsi nəticəsində yaranır. Təkcə $[SiO_4]$ tetraedrlərindən təşkil olunmuş karkaslar elektroneytraldır. Si atomları Al^{3+} -lə əvəz olduqda $[(Al_xSi_{1-x})O_2]^{-x}$ 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.

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, ammonyakdan istifadə olunur. Həmçinin də kombinə 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 şaxələnməmiş 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 mayelər üçün ən gözəl quruducu və kükürdlü 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.

7. Termodiffuziya

Termodiffuziya hadisəsi 1856-cı ildə K. Lüdviq tərəfindən kəşf edilmişdir. Termodiffuziya - bir neçə komponentdən ibarət sistemdə temperatur qradientinin (temperaturlar fərqi) yaranması ilə qatılıq qradientinin 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 silindirlərdən 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 qradienti 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 konsentratlarını, 150-240°C fraksiyasından adamantanlar konsentratını, bir çox birləşmələrin sis-, trans- izomerlərini ayırmaq olur. Sonuncuya sis- və trans-dekalinin ayrılmasını misal göstərmək olar.

İzoparafinlər birinci dörd fraksiyada kalonun yuxarisında, 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.

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 fərqiə əsaslanır. 3-Metilsulfolenlə plastifikasiya edilmiş vinilidenflüoriddən membran alınabilir.

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, C_1 və C_2 – membranın səth sərhədlərində komponentin qatılığıdır.

Diffuziya sürəti membranın qalınlığı ilə tərs mütənəsibdir. 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.

8. Kimyəvi üsullar

Əvvəllər neft və neft məhsullarının analizində və ayrılmasında kimyəvi üsullardan geniş istifadə olunurdu. Hazırda xromatoqrafiyanın 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 reaksiyagirmə qabiliyyətlərinin müxtəlif olmalarına əsaslanır.

İzopren və butadieni asetilen 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.

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

MÜHAZİRƏ IV. 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 təyinindən 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,

naftin, aromatik quruluşlarda olan karbonun və bütün fraqmentlərdə hidrogenin miqdarı, aromatik və doymuş naftin həlqələrinin isə orta sayı təyin edilmişdir.

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.

Dar 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 yandırmadan 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-oksit 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 oksi-

dləşdirilir. 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-di-oksidi görə oksigenin miqdarı təyin olunur.

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 qarışıqın 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 həcminin 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 üsuldan 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 temperaturlarda 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, qarışıqın anilin nöqtəsini 1°C aşağı salan aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarı; t₁ və t₂ – 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°C (benzol), 95-122°C (toluol), 122-155°C (ksilol) və qalıq. Hər bir fraksiyanın tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı təyin olunur.

Fraksiyalar üzrə K–nın qiyməti aşağıdakı kimi dəyişir:

Fraksiya, °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:

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

A₁, A₂, A_n - ayrı-ayrı fraksiyalarda aromatiklərin miqdarı (kütlə, %),

B₁, B₂, 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) üsuldən – silikogel üzərində xromatoqrafiyadan istifadə olunur.

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

$$A = \frac{(B - B_1) \cdot 100}{B}$$

burada, V – götürülən benzinin həcmi, ml; V₁ - 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 fərqə görə parafinlərin miqdarı hesablanır (bu barədə ətraflı məlumat «Neft Kimyasından təcrübi məşğələlər» dərs vəsaitlərində verilmişdir).

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 Vatterman, Flyuqter və Van-Vesten tərəfindən əsaslandırılmış və təklif edilmişdir. Müəlliflər birbaşa struktur-qrup analiz üsulunu işləyib hazırlamışlar. Bu işə 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.) işləyib 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 üsuldən 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 göstərildiyi kimi, əvvəlcə tədqiq olunan fraksiyanın 20°C -də piknometrdə sıxlığı, refraktometrə şüasındırma əmsalı, krioskopik üsulla molekulyar 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:

$$n_D^{20} = 1,4750; \quad n_D^{70} = 1,4600;$$

$$\rho_4^{20} = 0,8510; \quad \rho_4^{70} = 0,8280;$$

Həlqələrin miqdarı və karbonun «orta molekulyar»da paylanması aşağıdakı düsturlarla hesablanır. Hesablamanı 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:

$$V = 2,51(n - 1,4750) - (\rho - 0,8510);$$

$$W = (\rho - 0,8510) - 1,11(n - 1,4750).$$

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

$$V > 0 \text{ olduqda } C_{ar} = 430V + 3660/M$$

$$V < 0 \text{ olduqda } C_{ar} = 670V + 3660/M$$

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

$$W > 0 \quad C_{\bar{u}} = 820W - 3S + 10000/M$$

$$W < 0 \quad C_{\bar{u}} = 1440W - 3S + 10600/M$$

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

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

$$C_n = C_{\bar{u}} - C_{ar}$$

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

$$C_{al} = 100 - C_{\bar{u}}$$

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 ($H_{\bar{u}}$):

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

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

Naften həlqələrinin sayı (H_n) fərqə görə hesablanır:

$$H_n = H_{\bar{u}} - H_{ar}$$

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 ($C_{\bar{u}}$):

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

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

Naften həlqələrində karbonun miqdarı:

$$C_n = C_{\bar{u}} - C_{ar}$$

Alkil əvəzində karbonun miqdarı:

$$C_{al} = 100 - C_{\bar{u}}$$

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:

$$H_n = H_{\bar{u}} - H_{ar}$$

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

MDB ölkələrində kerosin-qazoyl və yağ fraksiyalarının analizində qrup və struktur-grup analizi üsullarının hər ikisindən birgə istifadə edilir, yəni tədqiq olunan fraksiya əvvəlcə silikagel üzərində adsorbsion ayrılmaya uğradılaraq parafin-naften hissəyə və 4-5 qrup aromatlərə 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.

1. Xromatoqrafik analiz üsulları

Xromatoqrafiya – qeyri-mütəhərrik fazadan arası kəsilmədən keçən komponentlər qarışığının iki faza (qeyri-mütəhərrik və mütəhərrik) arasında paylanmasına 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 təcrübə mümkün olmasını göstərdi. Buradan da xromatoqrafiya – (rənglərin qeydiyyatı) üsulu ortaya çıxdı. Sonra bu üsulun rəngsiz maddələrin də ayrılmasında tətbiqinin mümkün olması aşkar edildi.

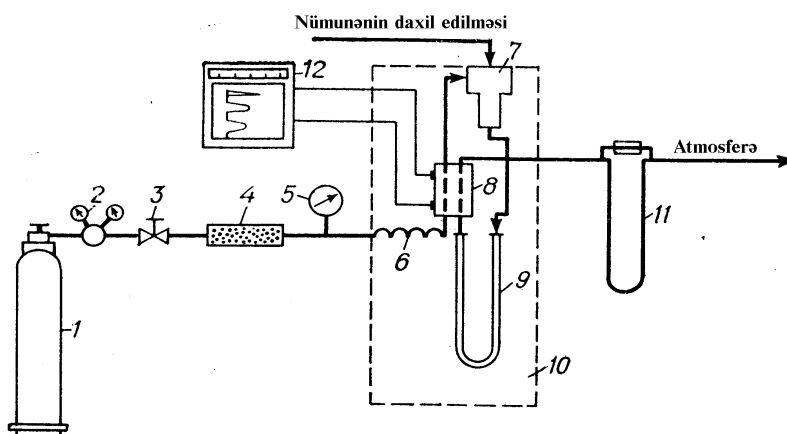
Hazırda xromatoqrafiyanın müxtəlif əlamətlərinə görə təsnif edilmiş bir neçə növü məlumdur:

- I. Ayrılmanın əsasını təşkil edən, prosesin təbiətindən asılı olaraq - adsorbsion, paylanma və çökmə xromatoqrafiya növləri.
- II. İstifadə olunan fazanın aqreqat halına görə təsnifatı daha geniş yayılmış və onun aşağıdakı növləri 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 Ceymson 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 $10^{-100}\%$ mikroqarışığı belə təyin etməyə imkan verir;
- c) ekspres analiz üsulu hesab olunur;
- ç) analiz üçün az miqdar maddə tələb olunur (0,1mq);
- d) həssaslığı yüksək olan xromatoqraflarda analizin orta nisbi xətası 2% olur;
- e) xromatoqraf quruluşca xeyli sadədir və s.

Xromatoqrafın sadə prinsipial sxemi şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Qaz-maye xromatoqrafının prinsipial sxemi:

1- qaz daşıyıcı balon; 2 – reduktor; 3 – zərif tənzimləyici kran; 4 – quruducu; 5 – monometr; 6 – qızdırıcı; 7 – nümunə verilən yer (buxarlandırıcı); 8 – detektor; 9 – xromatoqrafik kalon; 10 – termostat; 11 – axın sürətini ölçən cihaz; 12 - elektron potensiometri

QMX-nin xromatoqrafik kalonuna (9) xırdalanmış bərk inert daşıyıcı üzərinə həlledici hopdurulmuş qeyri-mütəhərrik faza doldurulur. Analiz olunan nümunə mikroşprislə 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-katarometr də qaz-daşıyıcı ilə analiz olunan komponentlərin istilik keçiriciliklərinin müxtəlif olmasından istifadə olunur. Katarometrin kameralarında qaz mühitinin istilik keçiriciliklərindəki fərq, onların birindən qarışıqın komponenti keçərkən kameranın içərisində yerləşən közərmiş telin elektrik müqavimətində və temperaturlarda fərqi yaranmasına səbəb olur. Bunun nəticəsi olaraq Uitson körpüsündə tarazlıq pozulur, katarometrin signalı potensiometrlə güclənir və öz-özünə yazan cihazla xromatoqram - komponentlərə uyğun piklər yazılır.

Qaz xromatoqrafiyasında, katarometrlə müqayisədə daha həssas olan alovionlaşma detektorundan geniş istifadə olunur. Bununla yanaşı başqa növ xüsusi detektorlar da mövcuddur.

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 lgV_g ilə analiz olunan maddələrin molekulunda olan karbon atomlarının sayı, qaynama temperaturu, doymuş buxar təzyiqinin loqarifmi kimi xarakteristikaları arasındakı xətti asılılıqdan istifadə olunur. Bu asılılıq, bir qayda olaraq müəyyən homoloji sıra üçün özünü çox yaxşı doğruldu.

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

Xromatoqrafik analiz üsulu yalnız identifikasiya (vəsf) yox, eyni zamanda miqdarı analiz aparmağa da imkan verir. Qarışığın 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 hasilini 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 bir 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 oturacağı 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 doldurulmuş 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.

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.

2. 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 deyildir. Elektron seli (axını) kifayət qədər yüksək enerjiyə malik olduqda, molekulyar ionun müsbət ionlara və fraqment radikallarına parçalanma prosesi davam edir. Deməli, molekulun ionlaşması prosesi zamanı çoxlu sayda ion qəlpələri əmələ gəlir. Elektron selinin enerjisi tədqiq olunan maddənin ionlaşma potensialına uyğun olduqda ($8 - 15 \text{ eV}$) spektrdə molekulyar ionun piki yaranır. Elektronların enerjisi 70 eV olduqda nəinki molekulyar ion yaranır, həm də molekul fraqmentlərə parçalanır. Kütlə spektrində pikin intensivliyi yaranmış baxılan növ ionların sayı ilə düz mütənəssibdir. Maddənin quruluşunu tədqiq edərkən müxtəlif fraqmentlərin xəttlərindən təşkil olunmuş kütlə spektri ilə ionlar mənbəyinə daxil edilmiş birləşmənin quruluşu arasında korrelyasiya müəyyən edilir.

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

İon və molekulların sərbəst yolu analizatorun ölçülərindən böyük olduqda, ionların əmələ gəlməsi, ion dəstəsinin 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 anı (10^{-15} s müddətində), parçalanması isə nisbətən uzun müddətdə ($10^{-6} - 10^{-10} \text{ s}$) 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.

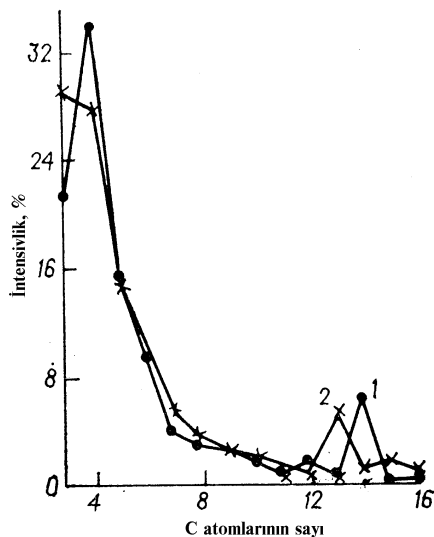
Molekulun elektron selinin təsirinə qarşı davamlılığı, parçalanmamış molekulyar ionun W_M nisbi miqdarı ilə xarakterizə olunur:

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

burada, J_{mol} və $J_{\text{qəl}}$ – molekulyar və qəlpə ionlarının miqdarıdır.

Əmələ gəlmiş ionların quruluşu və onların intensivliyi molekulun 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 fraqmentlərdən ibarət olmasını demək olur.

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

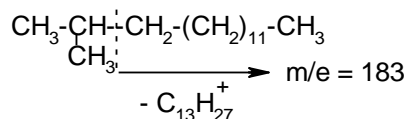


Şəkil 2. İonlarda karbon atomlarının sayına görə tam ion axınına nisbətən piklərin intensivliklərinin paylanma əyriləri.

1 – heksadekanın kütlə spektri;

2 – 2-metilpentadekanın kütlə spektri

Heksadekan üçün əyri $C_4H_x^+$ -ə uyğun maksimumdan 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 əyrisində $(M-C_3H_x)^+$ ionuna uyğun maksimum əmələ gəlir; 2-metilpentadekanın 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:

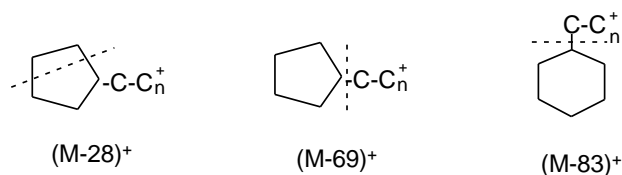


Parafinlərin molekulyar ionu davamlı deyil. Analiz prosesində elektronların təsirinə qarşı normal parafinlər izoparafinlərə nisbətən daha davamlıdır. Məsələn, tetradekan üçün $W_M=1,34\%$ olduğu halda, 2-metiltridekan üçün $W_M=0,38\%$ olur.

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

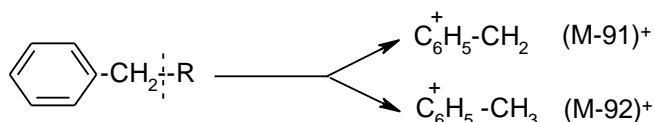


Tsiklopentan və tsikloheksanın alkil törəmələrinin ionlarının fraqmentləşmə istiqaməti aşağıda göstərilmişdir:



Aromatik karbohidrogenlərin ionlaşmasının asan getməsinə 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 (parafinlər üçün – C_nH^{+2n+1} ion piki, 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 ayırdetmə 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.

Xromato-kütlə spektroskopiyası ilə eyni zamanda qaz və ya qaz-maye xromatoqrafi 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 işə bioloji və başqa sistemlərdə kiçik qarışıqların quruluşunu və miqdarını belə təyin etməyə imkan verir.

3. Spektral analiz

Neft və neft məhsullarının tərkibinin analizində elektromaqnit şüalarının udulmasına əsaslanan ultrabənövşəyi (UB) və infraqırmızı (İQ) spektroskopiyadan və bircinsli maqnit sahəsindən istifadə edilməsinə əsaslanan nüvə maqnit rezonansı (NMR) fiziki tədqiqat üsullarından geniş istifadə olunur. Xromatoqrafiya və kütlə spektroskopiyasının sürətlə inkişafı həmin üsulların neft analizi sahəsində tətbiqinin müəyyən qədər azalmasına səbəb olmuşdur.

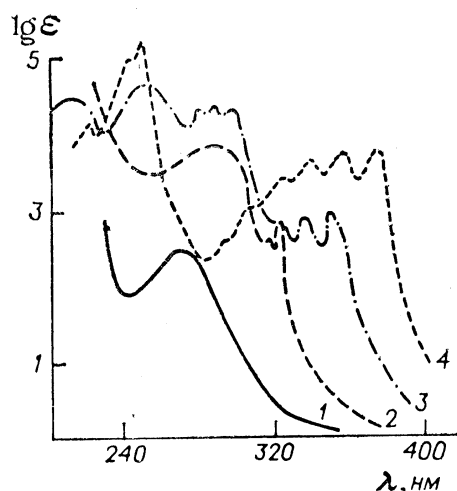
UB - və İQ - spektroskopiya. Atom və molekullarda xarici valent elektronlarının keçidləri ultrabənövşəyi və görünən işıq şüaları vasitəsilə öyrənilir. Ultrabənövşəyi sahədə (oblastda) üzvi birləşmələrdə enerjinin udulması, δ - və π - elektronlarında (valent) əlaqələndirici orbitaldan uyğun dağıdıcı orbitallara, 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 alına biləcək termiki emal məhsullarının analizi zamanı qarışıq əvvəlcədən aromatik karbohidrogenlərdən ayrılmalıdır.

Maddənin təbiəti və quruluşundan asılı olaraq, ultrabənövşəyi spektrlər təkə udulma maksimumuna uyğun dalğa uzunluğu ilə deyil, eləcə də udulmanın intensivliyi ilə bir-birindən fərqlənirlər. Məsələn, aromatik karbohidrogenlərin UB – spektrləri (şəkil 3.) həlqənin sayından xətti (antrasen) və ya qeyri-xətti (fenantren) olmasından asılı olaraq xeyli fərqlənirlər.



Şəkil 3. Ultrabənövşəyi sahədə əsas növ aromatiklərin udulma əyriləri.

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, $l/(q \cdot sm)$.

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

Ultrabənövşəyi spektroskopiyadan fərqli olaraq, infraqırmızı spektroskopiyaya 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 tək-cə molekulda daxil olan atomların və funksional qrupların növü deyil, eyni zamanda qonşu kimyəvi rabitələr və bucaqlar 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 – spektroskopiyanın 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: $J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$

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 radiodalğanın 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.

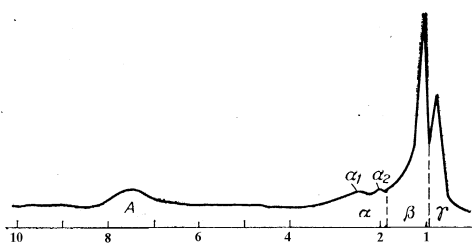
$$\delta = (v_{\text{nüm.}} - v_{\text{TMS}}) \cdot 10^6 / \nu_0$$

Proton maqnit rezonansı. Hazırda kimyada protona görə nüvə maqnit rezonansından geniş istifadə olunur və bu proton maqnit rezonansı (PMR) adlanır. Yuxarıda deyilənlərdən 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 4) 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 4. Neft fraksiyasının tipik ^1H NMR- spektri

MÜHAZİRƏ V. 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 fərziyələrin inkişafına səbəb oldu.

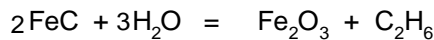
Məhşur kimyaçı D.İ.Mendeleyev 1867-ci ilə qədər neftin üzvi mənşəli olmasının tərəfdarı olsa da o, təxminən 10 il sonra neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezini irəli sürdü. Onun fikrincə, neft yüksək temperaturda yerin dərin qatlarındakı metal karbidlərin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ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

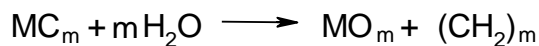
1. Neftin mineral mənşəyi haqqında hipotezlər

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

D.İ.Mendeleyevin 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 toplanır. 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.Mendeleyevin 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 soyumuş maqmatik süxurlarından ayrılaraq yerin daha yuxarı qatlarında toplanır. Kometaların quyruqlarında hidrogen və karbonun, eləcə də meteoritlərdə karbohidrogenlərin olması faktı bu hipotezin əsasını təşkil edir.

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 art-

mağa 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 $\cdot CH$, $\cdot CH_2$, $\cdot CH_3$ kimi radikalların polimerləşmə reaksiyalarından alınır. Təsəvvür olunurdu ki, litosferin dərin qatlarında əmələ gəlmiş karbohidrogenlər təzyiqin təsiri ilə çatlarla 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-Tropş 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 analoqları 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.

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. 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 neftə-benzər 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.

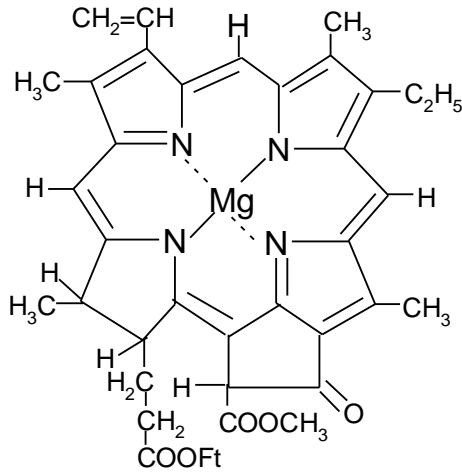
Müəyyən edilmişdir ki, qumus üzvi maddələrin (yerüstü bitkilərdən əmələ gəlmiş) yayıldığı yerlərdə neft yataqlarına yox, əsasən qaz yataqlarına rast gəlinir. Bu, qumus üzvi maddələrin tərkibində lipidlərin miqdarının az olması ilə izah olunur. Buna görə də temperatur artdıqca qumusun termiki parçalanmasından 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.

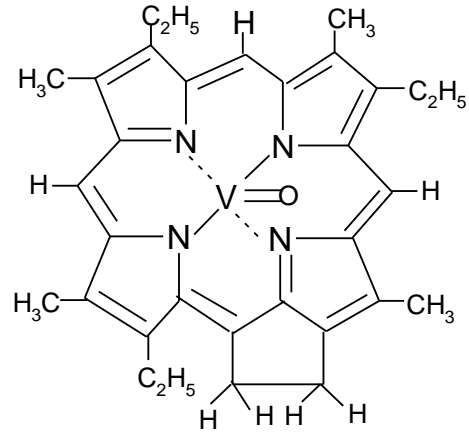
2000-3000 m dərinliklərdə və 100-150°C-ə qədər temperaturda çöküntü süxurlarının sopropel üzvi maddələrinin sınağı göstərmişdir ki, onlar özündə 10-20% bituminoz maddələr (yağ, qatran, asfaltenlər), 10-12%-ə qədər karbohidrogenlər, o cümlədən, 2-3%-ə qədər aşağı temperaturda qaynayan C₆-C₁₄ fraksiyası 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:



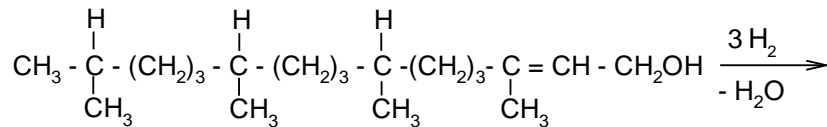
xlorofil
burada, Ft - fitan



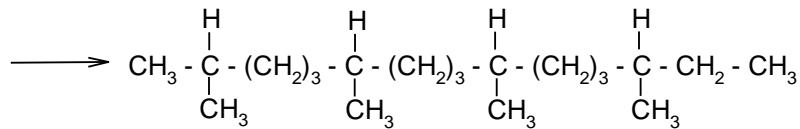
vanadilporfirin

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:



xlorofil fitolu



neft fitanı

Bir çox canlıların orqanizmində «hazır» şəkildə pristan da rast gəlinir.

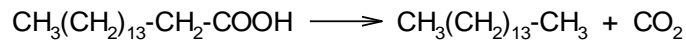
Maraqlıdır ki, $C_{20}H_{42}$ karbohidrogeninin nəzəri olaraq 366 min izomeri ola bilər. Lakin bunlardan quruluşu canlı orqanizmlərə xas olan və miqdarca neftin tərkibində kifayət qədər iştirak edən yalnız bir izomerinə – fitana rast gəlinir.

Çöküntünün üzvi maddələrindəki və neftlərdəki çox saylı «biomarkerlər» - steranlar, 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 olan bir çox maddələrin [steroidlərlə steranlar, triterpenoidlərlə triterpanlar (qopanlar) arasında] molekulyar quruluşları arasında oxşarlığın 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 dekarboksil-

ləşməsindən isə tək karbonlu karbohidrogenlər alınır. Məsələn, polimitin turşusunun dekarboksilləşməsi:



Beləliklə, bütün kimyəvi, geokimyəvi və geoloji nəticələr neftin üzvi mənşəli olmasını təsdiq edir.

3. Neft və qazın əmələ gəlməsi haqqında müasir təsəvvürlər

Məlumdur ki, sopropel slanslarını 150-170°C temperatura 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 temperatura 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 (CH₄, H₂S, CO₂) və pirogenetik su alınır.

Əslində, təbiətdə də neftin əmələgəlməsi zamanı sopropel üzvi birləşmələrin termiki (və ya termokatalitik) parçalanması yuxarıda göstəriləyi kimi, aşağı sürətlə gedir.

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.

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 asfaltenlərin faza halının və fiziki xassələrinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Qatran-asfalt komponentlərin çox hissəsi termodestruksiyaya 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 qarışıqın tərkibindəki qatran-asfalt maddələrin, neft və qaz karbohidrogenlərinin xromatoqrafik ayrılması baş verir. Tərkibində bitumoid maddələr olan gilli lay özünü təbii xromatoqrafik kalon kimi aparır. Onlardan qum lay istiqamətinə nə qədər çox elyuent keçsə (elyuent rolunu mütəhərrik qaz və aşağıda qaynayan neft karbohidrogenləri oynayır), ilkin qarışıqın tərkibindəki qatran-asfalt birləşmələrin və karbohidrogenlərin ayrılması bir o qədər tam baş verir. Qum kollektoruna tərkibcə 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 əmə-

lə 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 üzə çıxan laylarda (antiklinal strukturlarda) yataq əmələ gətirməsinə gətirib çıxarır. Bununla da neftin əmələgəlməsi və onun yataq kimi formalaşması başa çatır.

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. İlkin üzvi maddələrin diagenoz mərhələsində gedən mikrobioloji emalı prosesi karbohidrogenlərin ikinci mənbəyi hesab olunur.

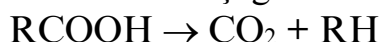
Neftin konkret karbohidrogen tərkibi müxtəlif səbəblərin təsirindən formalaşır.

Alkanlar. Neftin yüksəkmolekullu n-alkanlarının üç əsas alınma mənbəyi mövcuddur: canlı orqanizmlərdə sintez olunan alkanlar; canlı mənşəli maddənin münasibəti daxil olan yüksəkmolekullu biratomlu alifatik spirtlər və ali birəsaslı doymuş yağ turşuları.

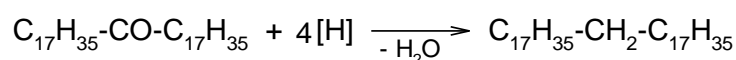
Bitki və ya heyvan yağlarının adətən 10%-i hidroliz prosesinə uğramır. Həmin hissə spirtlərdən və karbohidrogenlərdən ibarətdir. Quruluş və mənşəyinə görə bu karbohidrogenlər yaqın ki, uyğun yağ turşuları ilə əlaqəlidir. Onların bir hissəsi n-alkanlara, digər hissəsi isə izoprenoidlərə aiddir.

Canlı mənşəli maddədə (aləmdə) tək saylı karbon atomlu n-alkanlar daha geniş yayılmışdır. İlkin 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-C₂₀ 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 gentryakontana (C₃₁H₆₄) çevrilməsini gil katalizatorlarının iştirakı ilə aşağıdakı sxem üzrə aparmışdır:



Spirtlər, doymamış yağ turşuları və aminturşular da n-alkanların əmələgəlmə mənbələri ola bilər.

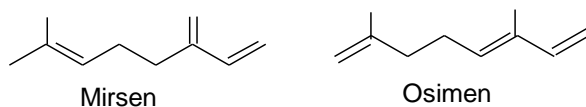
Şaxəli karbohidrogenlərin mənbələrindən biri canlı mənşəli maddədə geniş yayılmış 2-metilalkanlar $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ və 3-metilalkanlar $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ biosintetik karbohidrogenlərdir ki, bunlarda da tək sayda 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.

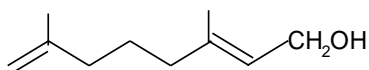
A.İ.Boqomolovun fikrincə, əmələ gəlmiş alkanlar katalitik təsirdən şaxələnmiş alkanlara çevrilirlər. Onlar həm də steroid quruluşlu karbohidrogenlərdən alkil radikalının qopması nəticəsində də əmələ gələ bilər.

Şaxələnmiş alkanların spesifik qrupları neftə xas olan metil radikalının nizamlı növbələşmiş $\text{C}_{10}-\text{C}_{40}$ 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.

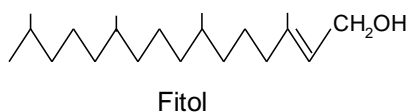
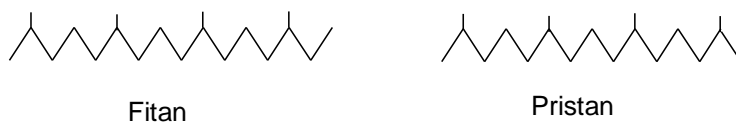
Alifatiklər də daxil olmaqla, bütün terpen birləşmələrinin əsasını izoprenoid quruluş təşkil edir. Əslində iki izoprenoid manqası saxlayan $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ tərkibli birləşmələr terpenlərdir; seskviterpenlər - üç, diterpenlər isə - dörd izoprenoid manqası saxlayan birləşmələrdir. Canlı mənşəli maddələrdə alifatik monoterpenlər, əsasən mirsən və osimenlə təmsil olunurlar.



Lakin təbiətdə monoterpenlərin 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 ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$) əmələ gələn, neft üçün xarakterik izoalkanlar – fitan ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) və pristan ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$) aiddir:



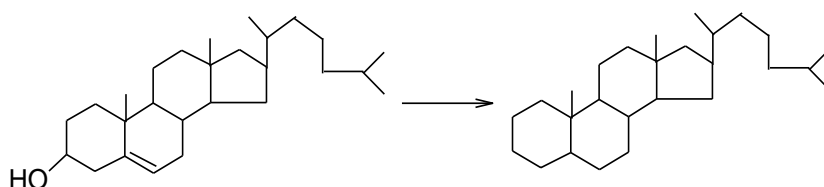
İzoalkan pristan bilavasitə bir çox dəniz heyvanlarının orqanizmlərində də rast gəlinir.

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.

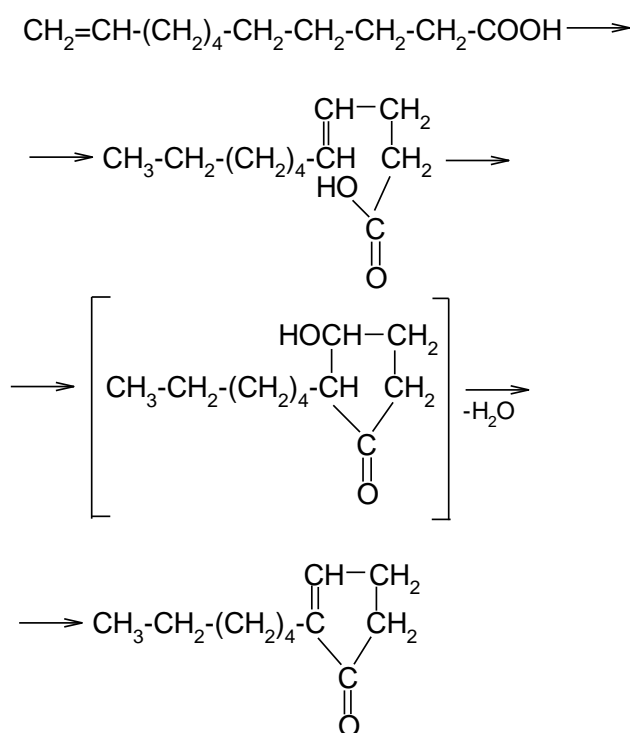
Tsikloalkanlar. Tsikloalkanlar (naftenlər) təbii neftə xas olan karbohidrogenlər sinfidir. İlk dəfə olaraq onlar V.V.Markovnikov tərəfindən neftdə aşkar olunmuşdur. Neftdə onların miqdarı 25%-dən 75%-ə qədər olur.

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 - $C_{10}H_{16}$, seskviterpenlər - $C_{15}H_{24}$, diterpenlər - $C_{20}H_{32}$, triterpenlər - $C_{30}H_{48}$ və tetraterpenlər - $C_{40}H_{64}$) oksigenli törəmələri təşkil edir. Onlardan tsikloalkanların əmələ gəlməsi molekulun 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 (C_{27} - C_{35}) əmələ gəlir.

Tsikloalkanların daha bir əhəmiyyətli alınma mənbəyi, doymamış yağ turşularının dehidratlaşması ilə tsiklləşmə reaksiyasıdır:



Əmələ gəlmiş tsikloalkanların sonrakı çevrilmələri nəticəsində naften və naften-aromatik karbohidrogenləri alınır.

A.İ.Boqomolov alümosilikat katalizatoru iştirakı ilə, 200°C-yə qədər olein turşusunu qızdırmaqla, tsikloalkanların bu mexanizm üzrə əmələ gəlməsini təcrübi olaraq öyrənmişdir. Bu zaman C₅-dən C₄₀-a qədər müxtəlif sinif alifatik, alitsiklik və aromatik karbohidrogenlər alınmışdır.

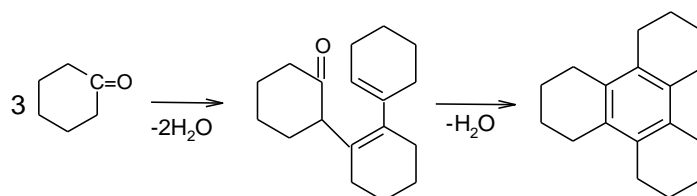
Alınan tsikloalkanların əsas hissəsini beş-, altıüzvlü monotsiklik və təbii neftlərdə olan körpü tipli izomerlər təşkil edir. Eləcə də bi- və tritsiklik tsikloalkanlar da aşkar edilmişdir.

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 liqnidə (hidroksifenilpropanın törəmələri), bəzi aminturşularda, eləcə də hidroxinonlarda (vitamin E, K) ayrı-ayrı həlqələr şəklində olur.

A.İ.Boqomolovun təcrübələrində doymamış yağ turşularının termokatalitik və sopropel slanslarının 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 – dodekahidrotrifenilen 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.

MÜHAZİRƏ VI, VII. NEFTİN PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİ

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.

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 aqrekat 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 (C₅-C₁₆) saxlayan parafin karbohidrogenləri - maye; tərkibində on altıdan yuxarı karbon atomu olan parafin karbohidrogenləri - bərk (sülb) aqrekat 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-metiləvzli parafinlər tutur. Monoəvzli parafinlər içərisində 2-metil- və ya 3-metil- törəmələrinin miqdarı daha çox olur. Bir karbon atomunda iki əvzli 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 yarıdan bir qədər azını bir üçlü karbon atomu saxlayan, ondan az ikiəvzli, daha az hissəsini isə üçəvzli 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 ikiəvzli 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 C₆-C₁₀ fraksiyasının, 32,2%-i C₁₁-C₁₇ fraksiyasının və ancaq 10,8%-i C₁₈-C₂₅ fraksiyasının tərkibinə daxil olur.

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 50·10¹²m³-dən çox, proqnoza görə isə 200·10¹²m³-dir. Dünyada hər il çıxarılan təbii qazın miqdarı 1,5·10¹²m³ 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 tə-

bii 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. Qaz yataqlarında yüksək təzyiq (25-30MPa) olduğuna görə, maye karbohidrogenlər qazda həll olmuş şəkildə olur. Qazın tərkibində olan kondensatın miqdarı sonuncunun tərkibindən, layın təzyiqi və temperaturundan asılıdır. Müxtəlif qaz yataqlarından çıxarılan təbii qazların tərkibində olan maye karbohidrogenlərin miqdarı çox geniş intervalda (40-600sm³/m³) dəyişir.

Təbii qazlar neftlə birlikdə də çıxır. Neftlə birlikdə çıxan qazlara yağlı və ya yağ qazlar deyilir. Neft yer səthinə çıxarıldıqda təzyiqin 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.

Təbii qaz, qaz-kondensat yataqlarından da çıxarılır. Qaz-kondensat yataqlarının 1500 metrden dərin laylarında qaz və maye komponentləri bir fazada olur. Yəni maye komponentlər qaz karbohidrogenlərində həll olur və çıxarıldıqda təzyiqin 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 çıxarılsın, yaxud da layda təzyiqin azalması ilə ayrılınsın. Sonuncu halda ayrılan kondensatın xeyli hissəsi laylarda olan süxurlara hoparaq orada qalır.

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 (5-10sm³/m³-dən 300-500sm³/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 quru-

luşlu parafinlərdən az olur.

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.

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.

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 fraksiyasının 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-metiləvzli 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.

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 cərpacaq dərəcədə üstünlük təşkil edir. Petrovun fikrincə, neftdə 2-metil-3-etilheptan və 2-3-dimetilalkannların (C₈ və C₉) yüksək qatılıqda olması, relikt birləşmələrin əsası hesab olunan sternalardan 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 çətinidir. 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 edil-

mişdir 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 (eykoxan) qədər normal parafinlər 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.

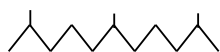
Al.A.Petrov müxtəlif növ neftlərdən alınan orta və ağır fraksiyalarda parafinləri analiz etmək üçün QMX-dən, kütlə spektroskopiyasından istifadə edərək mono- və dime-tiləvəzli C₁₁-C₁₅ parafinləri miqdarı təyin etmişdir. O, simmetrik quruluşlu metiləvəzli (5-metilnonan, 6-metilundekan) parafinlərin miqdarının 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.

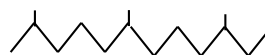
Neftin tərkibində butandan triakontana (C₃₃H₆₈) qədər bütün normal parafinlərin iştirak etməsi müəyyən edilmişdir. Bunlardan bəziləri yüksək təmizliklə (>99%) ayrılmışdır. Molekul kütləsi artdıqca, neftdə olan n-parafinlərin miqdarı azalır, yüksək homoloqların miqdarı isə daha az (≤0,1%) olur.

Orta parafin (C₁₀-C₁₆) karbohidrogenləri yanacaq kimi istifadə olunmaqla yanaşı, başqa sahələrdə də geniş tətbiq olunur. Məsələn, spirtlərin, zülal-vitaminli konsentratların alınmasında və s.

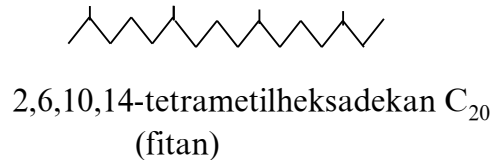
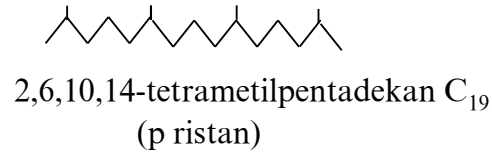
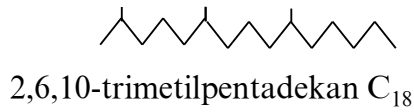
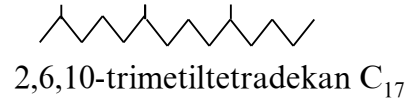
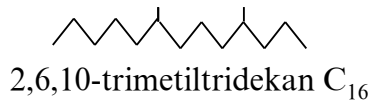
İzoprenoid quruluşlu parafinlərin neftin tərkibində olması 60-cı illərdə müəyyən edilmişdir. Alifatik izoprenoidlərə zəncirində hər üç metilen qrupundan sonra bir metil qrupu saxlayan poliizopren quruluşlu alifatik politerpenləri aid etmək olar. Buna izoprenin polimerləşməsindən alınan poliizoprenin hidrogenləşmə məhsulu kimi də baxmaq olar. C₁₄-C₂₀-tərkibli neftin izoprenoid karbohidrogenlərinin quruluşu aşağıdakı kimidir:



2,6,10-trimetilundekan
(farnezan) C₁₄



2,6,10-trimetildodekan C₁₅



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. Naften əsaslı neftlərdə isə C₁₄-C₁₆ (2,6,10-trimetilundekan, 2,6,10-trimetildodekan, 2,6,10-trimetiltridekan) izoprenoid birləşmələri üstünlük təşkil edir.

Neftin tərkibində izoprenoid karbohidrogenlərinin miqdarı 3-4% (neftə görə) və bəzən də daha çox olur. C₁₄-C₂₀ nümayəndələrinin hər birinin miqdarı 0,2-0,5% təşkil edir.

Neftin tərkibində C₄₀-a qədər izoprenoid parafinləri identifikasiya edilmiş və onların müntəzəm quruluşlu olması, yəni, metil qruplarının zəncir boyu növbələşmiş şəkildə yerləşməsi müəyyən olunmuşdur. Belə izoprenoidlərin təbii izoprenollardan əmələ gəlməsi güman edilir.

Son vaxtlar neftin tərkibində psevdo- və qeyri-müntəzəm quruluşlu izoprenanların olması da aşkar edilmişdir. Pseudomüntəzəm və qeyri-müntəzəm izoprenoidlərin parafin zəncirinin parçalanması nəticəsində əmələ gəlməsi imkanı göstərilmişdir.

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 miqdarı 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, molekulyar 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 molekulyar kütləsi 300-dən 450-ə, serezinlərin isə 500-dən 750-dək olur. Neft parafinləri – tərkibcə daha çox müxtəlif molekulyar kütləli parafinlərdən ibarət qarışıqdır. Serezin molekullarının əsas komponentləri isə normal və daha çox izoquruluşlu yan zəncir saxlayan naften karbohidrogenləridir. Serezin molekullarının tərkibinə daxil olan, uzun alkil zəncirində aromatik həlqə saxlayan birləşmələrin miqdarı isə az olur. Onların nisbəti, tədqiq olunan neftin təbiə-

tindən asılıdır.

Serezinlərin kimyəvi tərkibi hələ də tam öyrənilməmişdir. Belə ki, bəzi tədqiqatçıların fikrincə, serezinlər əsasən yüksək molekullu 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 saxlanması 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 miqdar yağ distillatının qarışığından ibarətdir.

Təbiətdə serezinlərə bərk halda naften əsaslı neftlərin 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.

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 0,34 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.

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. Parafinlərin molekul

kütləsi artdıqca, onların şüasındırma əmsalları, ərimə temperaturuları 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.

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 enerjidən 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 (mənfə 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, eykzanın 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 özlülüyüdür. 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 gətirlirlər. 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 mütəhərrikliyi azalır və kristal mərkəzlərinin yaranması üçün şərait yaranır. Parafinlərin əksəriyyəti bir çox allotropik modifikasiyalar - heksaqonal, triklinik, monoklinik və ortarombik kristallar əmələ gətirir.

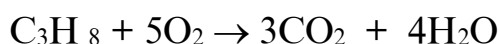
Parafin karbohidrogenləri çox yaxşı dielektriklərdir. Sülb parafinlərin dielektrik nüfuzluğu 20°C-də 2ə2ə xüsusi elektrik müqaviməti isə 10¹⁵-10¹⁸Om·sm-dir. Buna görə

də molekul kütləsi yüksək olan texniki parafin qarışığında izoləedic 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.

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 əsasında isə xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan məhsullar istehsal olunur. Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyaları 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 işlədilən yağ turşuları, etilenoksid və s. Buna görə də oksidləşmə prosesi ən perspektiv istiqamətlərdən biri hesab olunur.

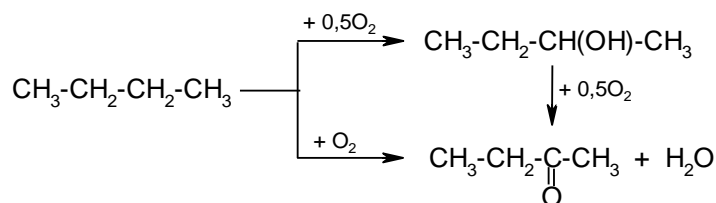
Karbohidrogenlərin oksidləşməsi tam və natamam gedə bilər. Tam oksidləşmə zamanı karbon qazı və su əmələ gəlir. Məsələn:



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 prosesində 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 permanganat, 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 kənarında aparılmalıdır.

Prosesin təhlükəsizliyini təmin etmək üçün ya havanın (oksigenin), ya da karbohidrogenin miqdarı çox götürülməlidir. Parafinin miqdarı çox götürüldükdə onun artığı yenidən prosesə 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.

Belə 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.

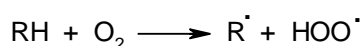
İşıq və fəallaşdırıcılardan istifadə edildikdə oksidləşmə reaksiyasının sürətinin əhəmiyyətli dərəcədə artması, inhibitorlar iştirak etdikdə isə prosesin sürətinin azalması və yaxud dayanması bu reaksiyaların sərbəst-radikal xarakterli olmasını göstərir.

Parafinlərin oksidləşməsi maye və buxar fazalarda aparılır.

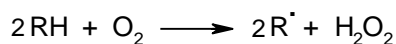
Maye fazada oksidləşmənin mexanizmi. Karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyasının aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi, zəncirin davamı, prosesin sürətlənməsi, zəncirin qırılması kimi elementar mərhələlərdə getməsi müəyyən edilmişdir.

Aktiv mərkəzlər temperatur, katalizator, şüa və ya fəallaşdırıcıların təsiri ilə yaranır.

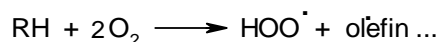
Temperaturun təsiri ilə oksidləşmə, oksigenin parafin molekulundakı zəif C-H əlaqəsinə təsiri ilə bimolekulyar



yaxud trimolekulyar reaksiya üzrə gedir:



və reaksiyanın, həmçinin, aşağıdakı sxem üzrə getməsi də istisna olunmur:



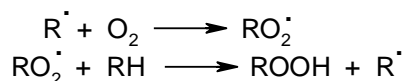
Maddənin quruluşundan asılı olaraq, C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi 290-420 kC/mol intervalında dəyişir. Əgər C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi 380 kC/mol-dan aşağı olursa, onda aktiv mərkəzlərin trimolekulyar mexanizm üzrə əmələ gəlməsi energetik cəhətdən daha əlverişli olur. Məsələn, dekan, tetralin tsikloheksanın oksidləşməsi zamanı aktiv mərkəzlərin yaranması trimolekulyar reaksiya üzrə gedir. 145-200°C və 5 MPa təzyiqdə etil spirti və metiletilketonun 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., Mn^{3+} ionu) birləşmələrindən istifadə edilə bilər.



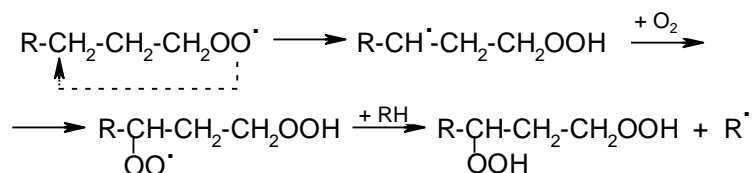
Oksidləşmə prosesinin sürətini artırmaq üçün radikalların sürətlə bərpa olunmasını təmin etmək lazımdır. Buna müxtəlif fəallaşdırıcılardan istifadə etməklə nail olunur. Radikalların bərpa olunmasını yalnız prosesin ilkin dövründə təmin etmək kifayətdir.

Zəncirin davam etməsini iki ardıcıl elementar mərhələ kimi təsəvvür etmək olar:



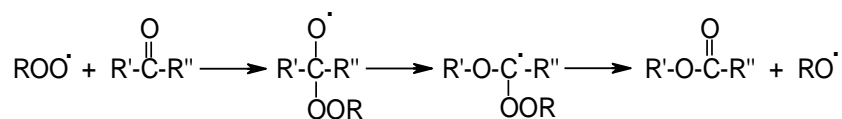
Beləliklə, nəticədə ilkin sərbəst radikal bərpa olunur. Alınan RO_2^\cdot -nin aktivliyi karbohidrogen radikalının R^\cdot quruluşundan asılıdır: üçlü peroksid radikalının aktivliyi ikili və birli peroksid radikallarının aktivliyindən təxminən üç dəfə aşağı olur. Bu, yüksək qoşulma və fəza çətinliyi ilə izah olunur.

Peroksid radikalları qonşu molekullarla qarşılıqlı təsirdə olmaqla yanaşı, öz (radikaldaxili) β və γ C-H əlaqələrinə də həmlə edir və nəticədə ikiatomlu hidroperek-sidlər əmələ gəlir:



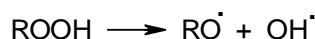
Peroksid radikalı (ROO^\cdot), eyni zamanda daha yüksək reaksiyagirmə qabiliyyə-

tinə 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:

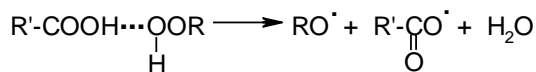
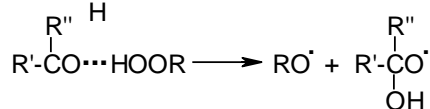
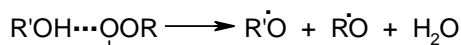
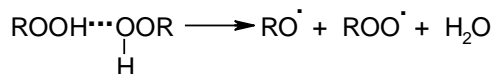


Bir çox hallarda maye fazada oksidləşmə zamanı zəncirin davam etməsi ilə yanaşı, peroksid radikalının izomerləşməsi də gedir və nəticədə karbonilli birləşmələr və alkoksi radikalları əmələ gəlir.

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:

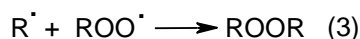
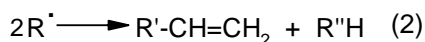
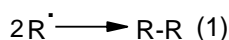


Maye fazada oksidləşmədə hidroperoksidlər hidrogen rabitəsi hesabına dimerlər əmələ gətirir. Buna görə də hidroperoksidlərin parçalanması bimolekulyar reaksiya üzrə də baş verir. Dimerlərin parçalanması hidroperoksidlərdən sürətlə gedir:

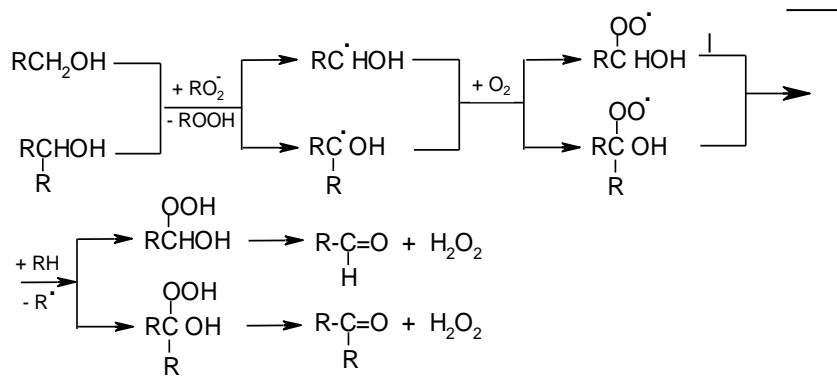


Ona görə də, oksidləşmə zamanı hidrogen rabitəsi yarada bilən spirt, aldehid, keton və turşuların alınması zəncirin böyümə sürətini artırır.

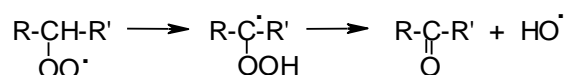
İki sərbəst radikalın qarşılıqlı təsiri ilə zəncirin qırılması baş verir və molekulyar məhsullar alınır:



Maye fazada zəncirin qırılması, ola bilsin ki, sərbəst radikalın reaktorun divarı ilə

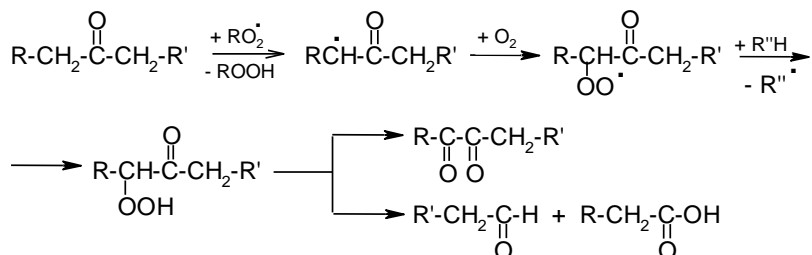


Lakin bu birləşmələrin bir hissəsi, xüsusilə temperaturun yüksəlməsi ilə birbaşa alkilperoksid radikallarından alınır:



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 birəsaslı turşular alınır.

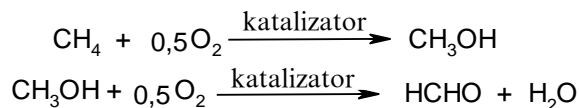
Proses zamanı alınan mürəkkəb efirlər, polifunksional birləşmələr (diketonlar, oksiketonlar, laktonlar, oksiturşular və s.) əlavə reaksiya məhsullarıdır. Polifunksional birləşmələr - spirt və keton molekullarının karbon zəncirində funksional qruplardan uzaq hidrogenə oksigenin həmləsi nəticəsində alınır.

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, mənfi temperatur sabiti deyilən kəmiyyətin olmasıdır. Yəni, 300-400°C intervalında temperaturun artması ilə reaksiyanın sürəti azalır, sonra isə yenidən artır.

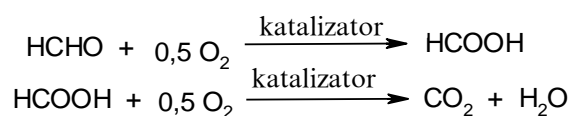
Yüngül parafinlərin (C₁-C₄) oksidləşməsi. Sənaye miqyasında əsasən CH₄, C₃H₈ və C₄H₁₀ karbohidrogenləri oksidləşdirilir. Metandan butana doğru oksidləşmə sürəti artır.

Qaz parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsini aşağı (150-200°C) və yüksək (400-600°C) temperaturlarda aparılmasına görə iki yerə bölmək olar. Göstərilən temperaturlarda karbohidrogenin miqdarını artıq götürməklə və eləcə də, onun reaksiya zonasında qalma müddətini azaltmaqla prosesi məqsədyönlü aparmaq olar.

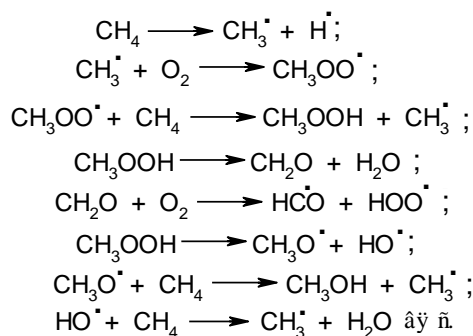
Metanın katalizatorsuz adi atmosfer təzyiqində molekulyar oksigenlə oksidləşməsindən metanolun alınma mərhələsini keçməklə əsas karbon-2-oksid əmələ gəlir. Formaldehidin miqdarının artıq alınması üçün katalizator kimi manqan və ya mis birləşmələrindən istifadə olunur:



Qarışqa turşusunun miqdarının artıq alınması lazım gəldikdə isə metanın oksidləşməsi üçün katalizator kimi platin və ya palladiumdan istifadə olunur:

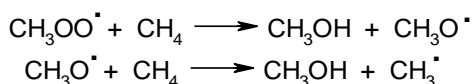


Metanın 400°C-də atmosfer təzyiqində natamam oksidləşmə mexanizmi aşağıdakı reaksiyalarla əks etdirilir:

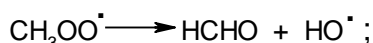


Temperatur 340°C (10,6 MPa) və metan, oksigen nisbəti 9:1 götürüldükdə metil spirtinin çıxımı 17%, formaldehidin çıxımı isə 0,75% olur. Eyni zamanda karbon qazı və su da alınır.

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 artıq miqdarında, katalizatorsuz, təzyiq altında, 300-370°C temperaturda aparılır. Sonra oksidləşmə məhsulları üzərinə su püskürdülməklə tez soyudulur (məhkəmlətmə). 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 sürətdə təsir edir.

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, 12ə6 hissə metilasetat, 7ə6 hissə etilasetat və 6ə6 hissə metiletiketona alınır. Az miqdar aseton, asetaldehid, diasetil, butilasetat, qarışıq 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 turşuların (qarışıq, sirkə və propion) çıxımı azalır, yüksək molekulyar turşuların çıxımı isə artır. Buna görə də kiçik molekulyar 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:

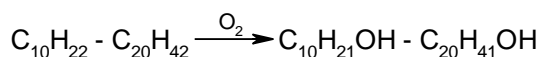
C ₁ -C ₃	0ə1-0ə5%-dən çox olmamaqla
C ₄	5%-dən çox olmamaqla
C ₅ və daha yüksək (2ə2-dimetil propan istisna olmaqla)	78ə5-84ə9%
Naftenlər, aromatik karbohidrogenlər və 2ə2-dimetilpropan	9-15%-dən çox olmamaqla

Proses paslanmayan polad reaktorda (160-195°C, 5ə1MPa) aparılır. Əsas reaksiya məhsulu kimi sirkə turşusu - 80-81%, qarışıq turşusu - 12-15%, propion turşusu - 5-8%, yantar turşusu - 3-10% və az miqdar çox sayda oksigen saxlayan birləşmələr də alınır.

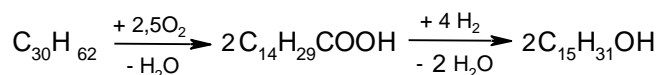
Çoxlu sayda oksidləşmə məhsulları qarışığının alınması məqsədli maddənin (sirkə turşusu) həmin qarışıqdan ayrılmasını çətinləşdirir. Lakin neytral oksigenli birləşmələrin su ilə qaynama temperaturu 100°C-dən aşağı olan azeotrop əmələ gətirmələri turşuların qarışıqdan ayrılmasını xeyli asanlaşdırır.

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% (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:



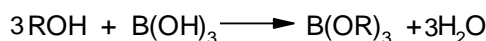
Birli spirtlərin parafinlərdən iki mərhələdə - əvvəl parafinlərin yağ turşularına oksidləşməsi sonuncunun isə birli spirtlərə hidrogenləşməsi ilə alınmasının müəyyən üstünlükləri vardır:



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, qazoy-lun 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% biratomlu 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 qarşığında istifadə edilir. Daha çox manqan-sulfat və C₁- C₄ 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.

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 istehsalı, plastik yağlar, stabilizatorlar, emulqatorlar və korroziyaya qarşı inhibitorların alınmasıdır.

5.2. Neftin parafin karbohidrogenlərinin biokimyəvi oksidləşməsi ilə zülal-vitamin konsentrasiyalarının alınması. Karbohidrogenlərin biokimyəvi oksidləşməsi 25-45°C-də normal parafinlər olan əlverişli şəraitdə gedir. Oksidləşmə nəticəsində alınan zülal-vitamin konsentrasiyası 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 konsentrasiyası artır, 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 aminturşu 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 şəra-

itdə, parafinlərin miqdarı 1ə5-2% (həcmə) 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-ə4-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 surətdə artır. Belə ki, 1t konsentratın işlənməsindən, əlavə olaraq 750 kq ət və ya 2000 kq quş ətini əldə edilir.

Karbamid vasitəsilə neft fraksiyalarından ayrılmış maye normal parafin karbohidrogenlərinin tərkibində 0ə2-0ə5% 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 süzgəclərin 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.

6.Parafin sırası karbohidrogenlərinin halogenləşməsi

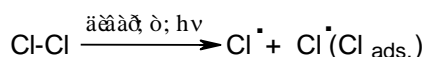
Parafinlərin, ümumiyyətlə, karbohidrogenlərin əhəmiyyətli emal üsullarından biri də halogenləşmə prosesi hesab olunur. Halogenləşmə reaksiyası (xlorlaşma və flüorlaşma) müxtəlif məqsədlər üçün aparılır:

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.

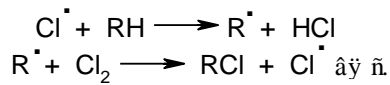
Buna görə də parafinlərin, ümumiyyətlə, karbohidrogenlərin halogenləşmə, xüsusilə xlorlaşma və flüorlaşma reaksiyaları ətraflı öyrənilmişdir.

Parafinlərin halogenləşmə reaksiyası istər buxar, istərsə də maye fazada temperatur, işıq şüalarının və fəallaşdırıcıların təsiri ilə aparılır və proses zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir.

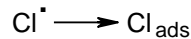
Birinci mərhələdə halogen molekulu göstərilən faktorların təsirindən homolitik parçalanmaya məruz qalaraq radikallara parçalanır:



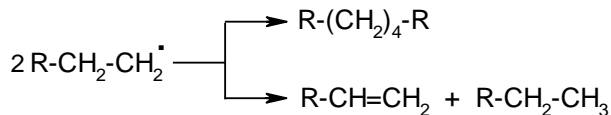
İkinci mərhələ, yəni zəncirin davamı, əmələ gələn radikalların substrata təsirlə başlayır:



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.

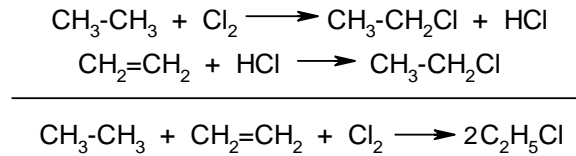
Maye fazada parafinlərin zəncirvari-radikal mexanizmlə xlorlaşması zamanı daha çox sayda polixlorparafinlər alınır. Proses fotokimyəvi və ya fəallaşdırıcıların iştirakı ilə 40-150°C temperatur intervalında aparılır. Adətən maye fazada xlorlaşmada yüksək temperaturda qeyri-stabil olan monoxlorlu və xlorlu 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 aparılmır, çünki sistemin temperaturu yüngül maddələrin buxarlanması hesabına öz-özünə tənzimlənir.

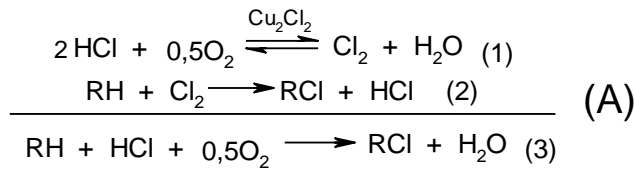
Parafin molekulunda hidrogenin əvəz olunması ilə gedən xlorlaşma reaksiyalarında külli miqdarda hidrogen-xlorid ayrılır. Həmin vəziyyət xlorlu törəmələrin pirolizi və xlorolizində də yaranır. Alınan hidrogen-xloridin səmərəli tətbiq üsulunun işlənməsi bütün xlorlaşma proseslərinin iqtisadi səmərəliliyini xeyli artırır. Bu üsullardan biri ayrılan hidrogen-xloriddən qatı xlorid turşusunun alınmasıdır. Bu üsulla alınan tur-

şu 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 (oksidləşdirici xlorlaşma üsulu):



Oksidləşdirici xlorlaşma, perxlorparafinlərin alınması üçün də çox səmərəli üsuldür.

(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 məqsəduyğun hesab olunur.

Pemza üzərinə hopdurulmuş mis-oksüd, 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.

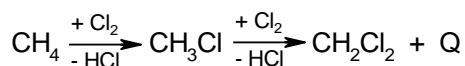
Oksidləşdirici xlorlaşma reaksiyası zamanı avadanlığın korroziyaya uğraması, prosesin sənaye miqyasında tətbiq olunmasını çətinləşdirir.

Xlorparafinlərin alınması və tətbiq sahələri. Parafin sırası karbohidrogenlərinin xlorlu törəmələrinin tətbiq sahələri çoxşaxəlidir.

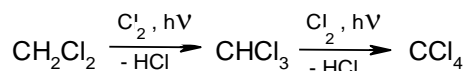
Metanın xlorlaşmasından onun bütün mümkün xlorlu törəmələri alınır.

Metilxlorid və metilxlorid qaz fazada 500-550°C temperaturda metanın xlor-

laşmasından



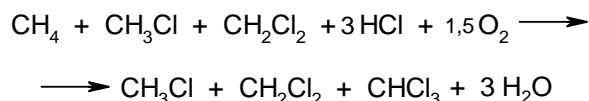
xloroform və karbon-4-xlorid isə metilenxloridin fotokimyəvi xlorlaşmasından alınır:



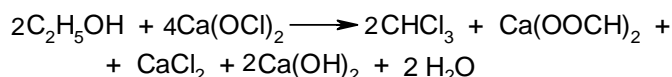
Metanın oksixlorlaşmasından da metilenxlorid və xloroform almaq olar. Bu daha əlverişli üsul hesab olunur:



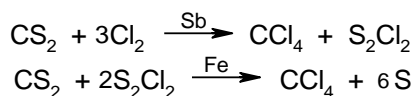
Əmələ gələn hidrogen-xlorid elə oradaca istifadə olunur:



Sənaye miqyasında kalsium-hipoxloridin etil spirti ilə qarşılıqlı təsirindən xloroformun alınması hələ də öz əhəmiyyətini itirməmişdir:

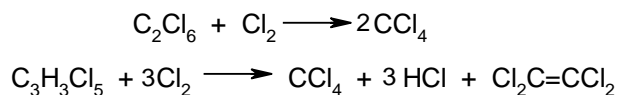


CCl_4 – sənaye miqyasında metanın xlorlaşmasından başqa karbon-sulfiddən də alınır:



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.

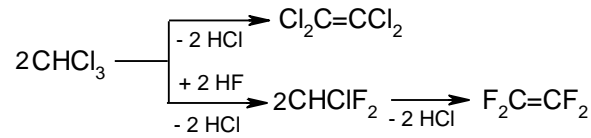


Metilxlorid - metilmerkaptanın, dimetildixlorsilanın və s. alınmasında metilləşdirici agent kimi, silikon polimerlərin, liflərin, fotolentlərin istehsalında, metal səthlərdən

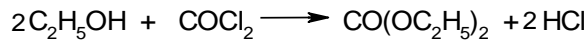
rənglərin təmizlənməsində həlledici kimi və həmçinin aerosol yaratmaq üçün istifadə olunur.

Metilənxlorid və karbon-4-xlorid - çox keyfiyyətli həlledici, freonların (soyuducu agent), flüorlaşmış polimerlərin və s. alınmasında əsas yarımməhsul kimi işlədilir.

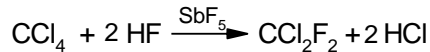
Xloroform - tetraxloretilen, xlor-flüor törəməli freonlar və tetraflüoretilenin alınmasında aralıq məhsul kimi işlədilir:



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 zərərsiz karbonata çevrilir:



Karbon-4-xlorid yanğıın söndürmədə, kənd təsərrüfatında fumiqant kimi, həmçinin dixlordiflüormetanın (freon-12) alınmasında və telomerləşmə reaksiyalarında - telorənd kimi istifadə olunur:

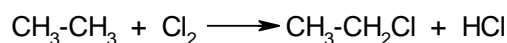


Etanın 400°C -də xlorlaşması metandan fərqli olaraq əsas etilxloridin və az miqdar isə 1,2-dixloretilenin alınması istiqamətində gedir.

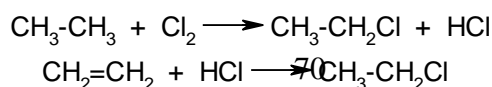
Etan molekulunda bir hidrogen xlorla əvəz olunduqdan sonra ikinci hidrogenin xlorla əvəz olunması molekulun xlor atomunun təsiri ilə dezaktivləşməsi hesabına xeyli (4 dəfə) zəifləyir. Buna görə də göstərilən şəraitdə 80-85% etilxlorid, 20-15% isə 1,2-dixloretilen alınır. Parafin sırası karbohidrogenlərinin 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.

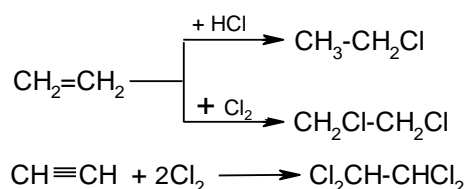
Etilxlorid almaq üçün etanın qaz fazada $450-550^\circ\text{C}$ -də xlorlaşmasından da istifadə olunması təklif olunur:



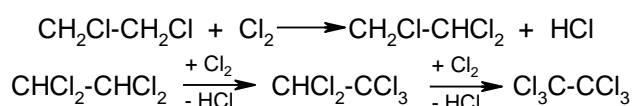
Etan-etilen fraksiyasının xlorlaşmasından (400°C -də) sənaye miqyasında etilxlorid alınır:



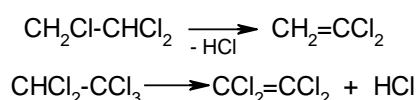
Etanın xlorlu birləşmələrini almaq üçün etilen və asetilen qarışığının xlorlaşması ən əlverişli üsul hesab olunur. Çünki bu halda xlorun sərfi azalır, etanın bir neçə xlorlu birləşməsi alınır:



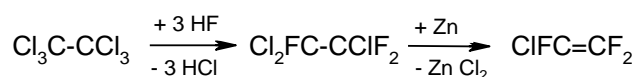
1,2-dixloreten və 1.1,2,2-tetraxloretenin maye fazada xlorlaşmasından etanın polixlor törəmələri alınır:



1,1,2-trixloreten və pentaxloreten uyğun olaraq monomer kimi işlədilən vinilidexloridin və həlledici kimi istifadə olunan tetraxloretilenin alınmasında tətbiq olunur:



Triflüor, trixloreten və monoxlorotriflüoretilenin istehsalı üçün heksaxloreten 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-xlordodekan və 18-19% isə 2-,3-,4-,5- və 6-xlordodekan 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.

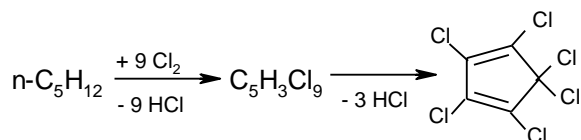
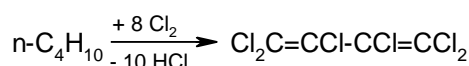
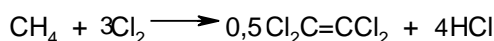
Əridilmiş bərk parafinlərin xlorlaşması 90-120°C-də tələb olunan dərinliyə qədər aparılmaqla, xüsusi məqsədlər üçün işlədilən polixlorparafinlər alınır.

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 metandan 480-650°C-də tetraxloretilen, n-butandan 400-600°C-də heksaxlorbutadien-1,3 və n-pentandan heksaxlorciklopentadien alınmışdır:



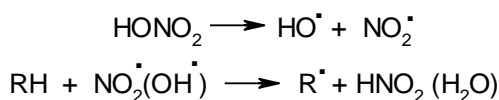
Heksaxlorciklopentadien əsasında kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı işlədilən preparatlar alınır.

7. Parafin sırası karbohidrogenlərin əsasında nitrobirləşmələrin istehsalı

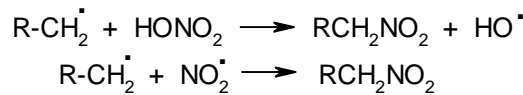
Parafinlərin nitrobirləşmələri neft-kimyəvi sintezdə, partlayıcı maddələrin alınmasında, raket yanacaqlarının istehsalında və eləcə də həlledici kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

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-dioksidin təsiri ilə istehsal olunur.

Parafinlərin nitrolaşması zəncirvari radikal proseslərinə aid olub aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Əsas nitrolaşma reaksiyası karbohidrogen radikallarının $\cdot\text{NO}_2$ və ya HONO_2 ilə qarşılıqlı təsirlə gedir. Azot-di-oksidlə nitrolaşma zəncirin davam etməsinin qarşısını alır:

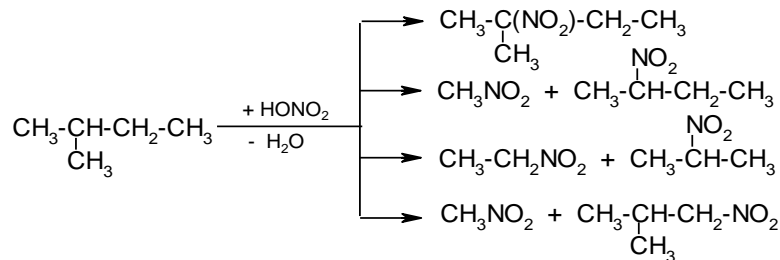


Parafinlərin nitrolaşması da xlorlaşma prosesində olduğu kimi, ilkin molekulda istənilən vəziyyətdə müxtəlif karbon atomu yanındakı hidrogeni nitroqrupun əvəz etməsi ilə gedə bilər. Parafinlərin quruluşundan asılı olaraq, nitrolaşma qabiliyyəti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir (parafinlərin xlorlaşması kimi):

üçlü - > ikili- > birli-

Parafinin yüksək temperaturda qaz fazada nitrolaşması zamanı kiçikmolekullu nitrobirləşmələrin mümkün olan bütün törəmələri də alınır.

Göstərilən sxem üzrə gedən prosesə destruktiv nitrolaşma deyilir:



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.

Yüngül parafinlərdən ən çətin nitrolaşan etandır. Hazırda metanın nitrolaşması aparılmır. 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 HNO_3 -ə görə) 0,1-0,7 MPa təzyiqdə nitrolaşmasından da istifadə olunması nəzərdə tutulur.

Etanın nitrolaşması 455-470°C-də (0,7 MPa 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 (C_6 - C_9), C_{10} - C_{20} və yüksək (C_{16} - C_{20}) parafinlərin də maye fazada səmərəli nitrolaşması üsulu işlənmişdir.

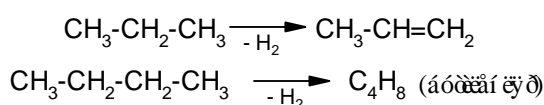
Nitroparafirlərdən aşağı molekullu mononitroparafirlər daha geniş tətbiq olunur. Məsələn, C₁-C₄ mononitroparafirlərindən neft-kimyəvi sintezdə yarım məhsul və həlledici kimi istifadə olunur. Bunlar reaktiv yanacaqları üçün yararlı komponentlər kimi də böyük əhəmiyyət kəsb edirlər.

Parafin sırası dinitrobirləşmələr də bir çox məqsədlər üçün, o cümlədən, partlayıcı maddələr texnikasında, raket yanacaqları istehsalında geniş tətbiq olunur.

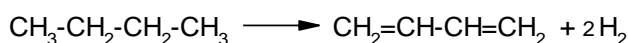
8. Parafin karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi. Dehidrotsiklləşmə (aromatikləşmə)

Müxtəlif homoloji sıra və quruluşda olan birləşmələr dehidrogenləşmə qabiliyyətinə malikdirlər. Parafin sırası karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi ilkin 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 molekullundan bir molekullu hidrogen qopursa, olefinlər



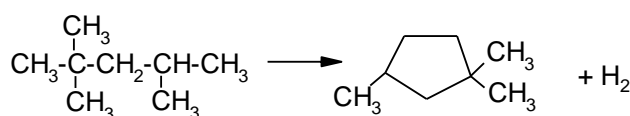
iki molekullu hidrogen qopursa diolefinlər alınır:



Parafin sırası karbohidrogenlərinin molekullunda karbon atomlarının sayı altı və daha çox olduqda, kifayət qədər hidrogen molekullunun 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-trimetilsiklopentana 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.

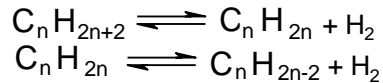
Karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsində istifadə olunan katalizatorları aşağıda göstərilən qruplara bölmək olar:

- 1) elementlərin dövri sisteminin VIII (Fe, Co, Ni, Pd, Re) və I qrup (Cu, Ag) me-

talları;

- 2) metal oksidləri (Cr_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , ZnO , MoO_3 , WO_3 , V_2O_3 və s.);
- 3) iki və daha çox metaldan və müxtəlif metal oksidlərindən ($\text{CrO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ və s.) və ya sulfidlərdən ($\text{NiS}\cdot\text{WS}_3$; $\text{CoS}\cdot\text{MoS}_3$ və s.) ibarət mürəkkəb katalizatorlar.

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.

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% izoamilenlər və 7% izopren alınır.

8.1. Yüksək parafinlərin olefin və aromatik karbohidrogenlərə dehidrogenləşməsi.

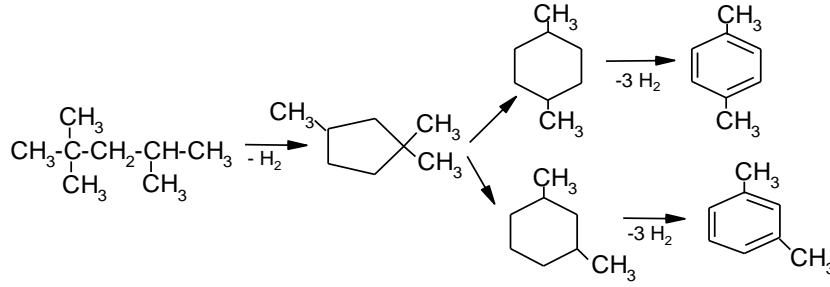
n-Parafinlərin dehidrogenləşməsindən əsas reaksiya məhsulu kimi aromatik karbohidrogenlər və olefinlər alınır. İlk parafinin yüksək konversiyası şəraitində aromatik karbohidrogenlərin çıxımı olefinlərdən xeyli artıq olur. Lakin müəyyən şəraitdə və seçilmiş katalizator iştirakı ilə olefinlərin miqdarı aromatiklərə 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.

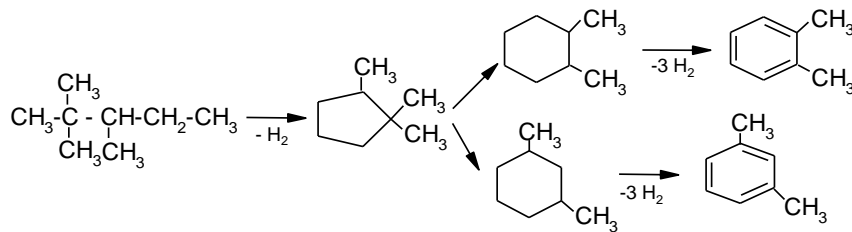
8.2. Parafin karbohidrogenlərin aromatikləşməsində naftenlər aralıq maddə kimi.

Kazanski və başqalarının fikrincə Pt/C katalizatoru üzərində düz zəncirində beş karbon atomu saxlayan şaxəli quruluşlu parafinlərin aromatikləşməsi aralıq C_5 -dehidrotsiklləşmə məhsulunun (beşüzvlü naften) alınması ilə gedir. İzooktandan p- və m-ksilolların alınması prosesi 1-ə3-trimetilsiklopentanın əmələ gəlməsi ilə baş verir. Alınan birləşmədə 1-ə1-vəziyyətdə olan metil qrupları hesabına tsikl böyüyür və sonra isə əmələ gələn altıüzvlü tsikl aromatiklərə dehidrogenləşir.

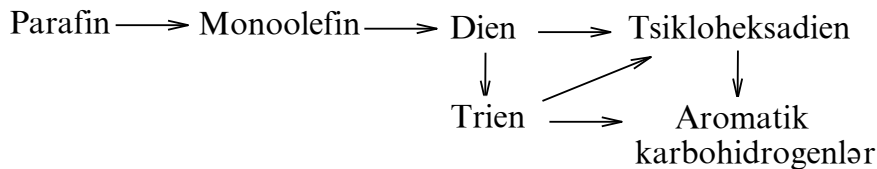
Eyni şəraitdə 1,1,3-trimetilsiklopentanın aromatikləşməsindən də izooktada olduğu kimi, eyni maddələr, yəni m- və p- ksilollar alınır:



2,2,3-trimetilpentanın aromatikləşməsindən o-,m-ksilollar alınır. Aydın ki, bu halda da aralıq məhsul kimi, əvvəl 1,1,2-trimetilsiklopentan, sonra isə aromatik birləşmələr alınır:



Əvvəldə göstərilənləri nəzərə alaraq parafinlərin çevrilmələri üçün aşağıdakı sxemi vermək olar.



9. Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi

İzomerləşmə reaksiyası karbohidrogen molekulunda karbon skeletinin (quruluşunun) dəyişməsilə gedir. Bu proses dönərdir 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, təzyiqlik 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-oksidi 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 prosesdə 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 aparır.

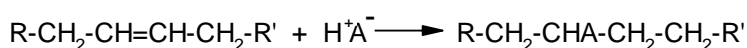
İzomerləşmə və aromatikləşmə reaksiyalarından başqa bu prosesin xarakterik cəhətlərindən biri də odur ki, yüksəkmolekullu karbohidrogenlər hidrokrekinqə məruz qalır, bu isə liqroin fraksiyası ilə zəngin xammaldan yüksək oktan ədədli benzin almağa imkan verir. Hidrogen təzyiqi altında riforminq prosesində 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 ammonyak istehsalında da istifadə olunur.

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 temperaturalarda təzyiqin artması isə izomerləşmə dərəcəsinə çox az təsir göstərir.

Proses zamanı alınan doymamış birləşmələr izomerləşmə 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.

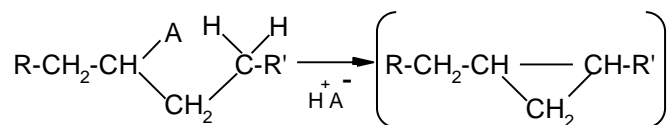
Dehidrogenləşmə zamanı əmələ gələn olefin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi isə katalizatorun səthində yerləşən mütəhərrik hidrogen ionunun hesabına gedir. İzomerləşmə prosesi aşağıda göstərilən mərhələlərlə gedir:

a) əmələ gələn olefinin katalizatorun səthində adsorbsiyası;

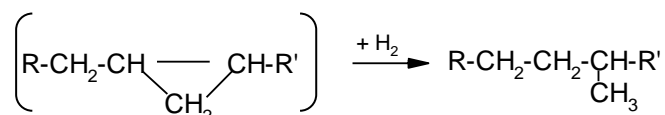


b) β-karbon atomundan protonun qopması ilə karbohidrogen molekulunun rege-

nerasiyası;



ç) alkilsiklopropanın hidrogenləşməsilə izomerləşmə məhsulunun alınması;



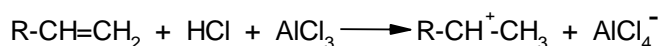
Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi mərhələlərlə gedən prosesdir: alınmış olefin molekulunun katalizatorun səthində dəfələrlə adsorbsiya-desorbsiyası və aralıq birləşmələrdən parafinin regenerasiyası. n-Heksanın izomerləşməsindən ilk növbədə 2- və 3-metilpentanlar, sonradan isə aşağı sürətlə 2- və 2-dimetilbutanlar alınır.

n-Heksanın 2- və 3-metilpentana izomerləşmə sürəti təxminən eynidir:

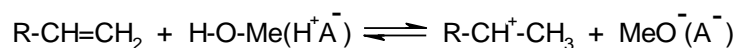
Parafin karbohidrogenlərinin sulfat turşusu, alüminium-halogenidlər və alümosilikatların iştirakı ilə maye fazada izomerləşməsi də ətraflı öyrənilmişdir.

Göstərilən katalizatorların iştirakı ilə izomerləşmə reaksiyasının mexanizmi ilə əlaqədar vahid bir fikrə gəlinməmişdir. Alümosilikat və sulfat turşusu iştirakı ilə izomerləşmə reaksiyalarının mexanizmlərində oxşarlıq vardır.

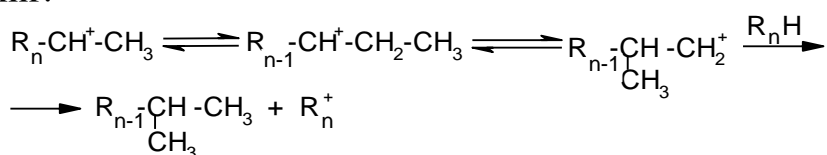
Alüminium-halogenidlər iştirakı ilə reaksiya zəncirvari ion mexanizmi üzrə gedir. Sokatalizator kimi, olefin və hidrogen-halogeniddən istifadə olunur:



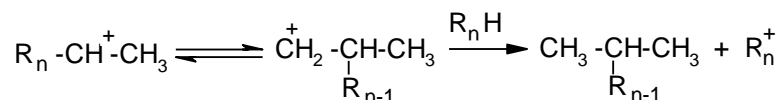
Bifunksional katalizatorlardan istifadə edildikdə (əvvəldə göstərilən reaksiya sxemindən fərqli), izomerləşmənin ion mexanizmi üzrə getməsinin izahı da verilmişdir. Bu halda karbokation götürülən parafinin ya krekinqi, ya da dehidrogenləşməsi nəticəsində alınan olefinin katalizatorun səthində adsorbsiyası ilə əmələ gəlir:



Hər iki katalizator (alüminium 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 alınmasında və kauçuk istehsalında ilkin 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.

MÜHAZİRƏ VIII. 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 (birhəlqəli), 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 termodinamiki cəhətdən az davamlı olurlar.

Naftenlərin quruluş növünə görə paylanması neftin tərkibi və fraksiyanın qay-

nama 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 çətinidir. Benzin fraksiyasından 50-yə, neftlərdən isə 150-dək tsiklopentan və tsikloheksanın fərdi nümayəndələri ayrı-ayrılıqda 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 quruluşlarının 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.

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.

Neftdə tsiklopentanın miqdarı çox azdır. Naftenlərə görə onun maksimum miqdarı 3-5% təşkil edir. Surqut neftlərində metiltsiklopentanın miqdarı 24,5%-ə çatır. Bakı neftlərində isə demək olar ki, olmur. Tsiklopentan sırası karbohidrogenlərinin əsas kütləsini C_7 -karbohidrogenləri təşkil edib, bir çox neftlərdə, o cümlədən Qroznı (parafinli), Paromay, Surqut və Exabin neftlərində onların miqdarı 40-48,5% olur. Bakı neftlərində tsiklopentan və metiltsiklopentanın izləri olduğu halda, C_7 - tsikloparafinlərinin miqdarı 28%-ə çatır.

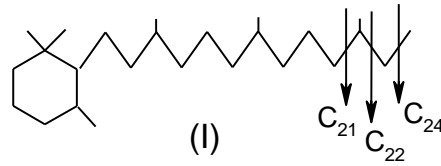
C_7 – karbohidrogenlərindən daha davamlı olan 1,2- və 1,3-dimetiltsiklopentanlar miqdarca üstünlük təşkil edir. 1-2-Dimetiltsiklopentan və etiltsiklopentanın miqdarı 1,2- və 1-3-dimetiltsiklopentanlardan nəzərə çarpacaq qədər az olur.

Göstərilən fraksiyada C_8 -tsiklopentanlarının miqdarı daha çox olur. Belə ki, Qroznı parafinli neftlərində C_8 - tsiklanlarının miqdarı 29,5%, Bakı neftlərində (Palçıq Təpəsi) hətta 88% (fraksiyada tsikloalkanların cəminə görə) olur. Bunlar trimetil-, metiltiltsiklopentanlardan ibarətdirlər.

C_9 -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 termodinamik 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.

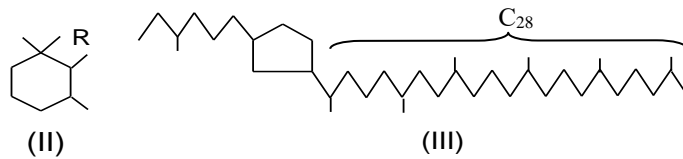
Karotinoid quruluşlu tsikloheksanlar. Karajanbas mədən neftlərində C_{10} - C_{24} tərkibli 1,1,3-trimetil-2-alkiltsikloheksanın homoloqları (I) identifikasiya edilmişdir:



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 karbohidrogenin 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_{40} tərkibli tsiklik karbohidrogen də (III) müəyyən edilmişdir.

Neftdə Dils-Alder reaksiyası üzrə əmələ gələn C_{40} tərkibli fitadienin hidrogenləşmiş dimeri də vardır.

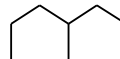
2. Politsiklik tsikloalkanlar

Neftin yüksək ($400^{\circ}C$ -dən yuxarı) fraksiyalarında çoxlu miqdarda tsikloparafinlər olur. Hətta parafinli Suraxanı, Qroznı neftlərindən ayrılan 400 - $450^{\circ}C$ 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:

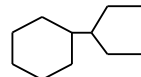
a) körpülü kondensləşmiş



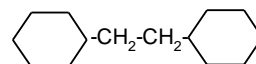
b) kondensləşmiş



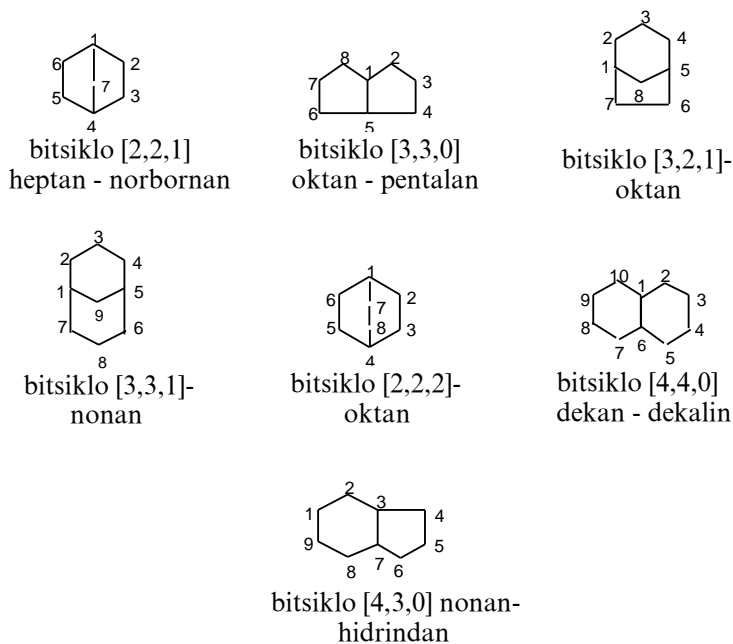
v) izolə olunmamış



q) izolə olunmuş



Bir sıra neftlərdə quruluşları aşağıda göstərilən bitsiklik naftenlərin və onların metil- və dimetiləvəzli homoloqlarının olması da aşkar edilmişdir:

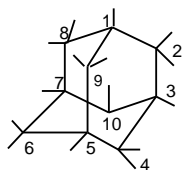


Neftdə norbornan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı çox azdır. C₈-C₁₀ bitsiklanlar içərisində bitsiklo[3,2,0]oktan və xüsusilə bitsiklo[3,3,0]oktan sırası karbohidrogenlərinin miqdarı daha çox olur. Pentalan sırası bitsiklanlarının – bitsiklo[3,3,0]oktanların miqdarı C₉-C₁₀ bitsiklanlardan 40% çox olur.

Kondensləşmiş bitsiklanlardan trans-pentalan molekulunda gərginlik böyük olduğundan ona neftin tərkibində təsadüf olunmur, neftin tərkibində onun yalnız sisizomeri olur.

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 C₁₁- C₁₅ 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 quruluşlu 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 müxtəlif sahələrdə (dərman maddələri, polimerlər və s.) geniş tətbiq tapmışdır. MDB ölkələri neftlərinin tərkibində adamantan və onun törə-

mələrinin miqdarı nisbətən azdır. Məsələn, Surqut və Balaxanı naftenəsaslı neftlərində onların miqdarı 0,004-0,01%-dir. Balaxanı ağır neftlərindən ayrılmış 200-225°C fraksiyasından C₁₁-C₁₄ tərkibli 24 alkiladamantan identifikasiya edilmişdir.

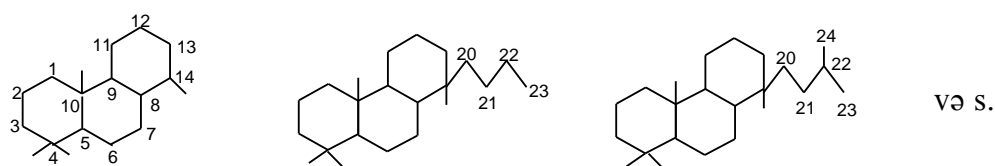
Hazırda neftlərdə adamantan həlqəsində müxtəlif vəziyyətlərdə metil-, etil- radikalı saxlayan mono-, di-, tri- və tetraəvzli alkiladamantanlarında olması müəyyən edilmişdir. Bunlardan əvəzediciləri üçlü karbon atomunda (1³3⁵ və 7 vəziyyətlər) olan törəmələri daha davamlıdır və miqdarca həmin radikalı ikili karbon atomlarında olan (2⁴4⁶) 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 C₁₁-C₁₄ tritsiklik birləşmələrin miqdarı ümumi tritsiklanlara görə 80-90% təşkil edir.

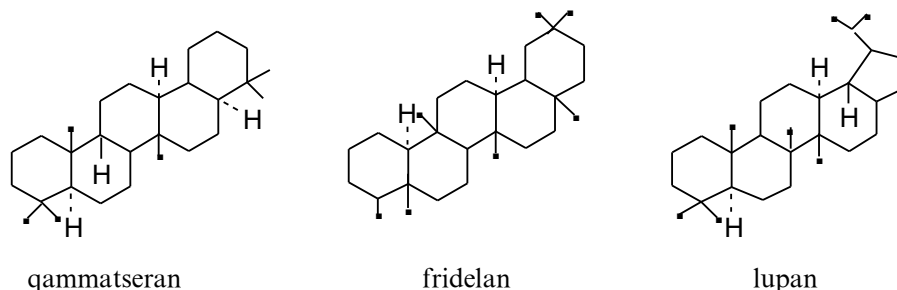
Neftin tərkibində protadamantan (adamantan törədiciləri) sırası tritsikli birləşmələr də vardır. Belə təsəvvür olunur ki, adamantan sırası birləşmələri C₁₁-C₁₅ sırası tritsiklanlarının çevrilməsindən əmələ gəlmişlər.

Neftin tərkibində müəyyən miqdar C₁₉-C₂₆ tərkibli tritsiklik perhidrofenantren quruluşlu karbohidrogenlər də aşkar edilmişdir. Bu birləşmələrdən bəzilərinin quruluş formulu belədir.



Tetratsiklododekandan başqa neftdə pentatsiklotetradekan (konqressan) aşkar edilmişdir.

Neftdə (və başqa kaustobiolitlərdə) tsiklik politerpenlərin analoglarına, əsasən də diterpenlərə – C₂₀ və triterpenlərə – C₃₀ rast gəlinir. Pentatsiklik triterpenlərə aşağıdakıları misal göstərmək olar:



Steran və qopanlar neftin vacib relikt karbohidrogenləridir. Bioloji təbii birləşmələrdən fərqli olaraq, neft steranları stereokimya və quruluşca yenidən əmələ gəlmişlər.

3. 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.

Tsikloparafinləri fiziki və kimyəvi xassələrinə görə şərti olaraq 4 qrupa bölmək olar:

- 1) kiçik həlqəli (C_3-C_4);
- 2) adi həlqəli (C_5, C_6, C_7);
- 3) orta həlqəli (C_8-C_{12});
- 4) böyük həlqəli ($> C_{12}$).

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 olmamaları) neftin tərkibində üç- və dördüzlü (tsiklopropan və tsiklobutan) naftenlər olmur.

Beş və altıüzvlü naftenlər isə davamlı birləşmələrdir. Lakin onlar alüminium-xlorid və bromidin iştirakı ilə həlqənin böyüməsi və kiçilməsi ilə izomerləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Bununla əlaqədar ətraflı məlumat sonra verilir. Buna görə də neftin tərkibində çoxlu sayda istər beş və istərsə də altıüzvlü tsikloparafinlər olur. Bununla yanaşı, neftin tərkibində tsiklanların başqa nümayəndələrinə də (tsikloheptan, tsiklooktan və s.) təsadüf edilir.

Doymuş karbon atomlarında (SP^3 hibridləşmə) iki valent əlaqəsi arasında normal bucağın $109^{\circ} 28'$ olması məlumdur. 1885-ci ildə Bayer tsiklik parafinlərdə normal valent bucağından kənar çıxmanı müəyyən etmişdir. Buna görə də həlqədə gərginlik yaranır və molekulda enerji artır. Üçüzvlü tsiklopropan normal vəziyyətdən kənar çıxma - $24^{\circ} 44'$, tsiklobutanda - $9^{\circ} 44'$, tsiklopentanda - $0^{\circ} 44'$, tsikloheksanda - mənfi $5^{\circ} 16'$ olur. Sonuncu birləşmə bir müstəvi üzərində yerləşmir və onda gərginlik olmur.

Tsikloparafin sırası birləşmələrinin orta həlqələrində (C_8-C_{12}) 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 istiqamətlənənlər isə ekstranulyar adlanır.

Böyük həlqəli ($> C_{12}$) tsikloparafinlərdə yüksək konformasiya mütəhərriqliyi vardır. Burada C-C əlaqəsi ətrafında sərbəst fırlanma var və buna görə də bu birləşmələrdə sis-, trans- izomerlər olmur.

4. Naften sırası karbohidrogenlərinin əsas reaksiyaları

Naftenlərin bir çox kimyəvi xassələri parafinlərin xassələrini xatırladır. Onlar da parafinlər kimi halogenlərlə əvəzlənmə və nitrat turşusu ilə nitrolaşma reaksiyalarına daxil olurlar. Tsikloheksan qatı sulfat turşusu ilə praktiki olaraq qarşılıqlı təsirdə olmur. Lakin tsikloheksan oleum və xlorosulfon turşusu ilə reaksiyaya daxil olur.

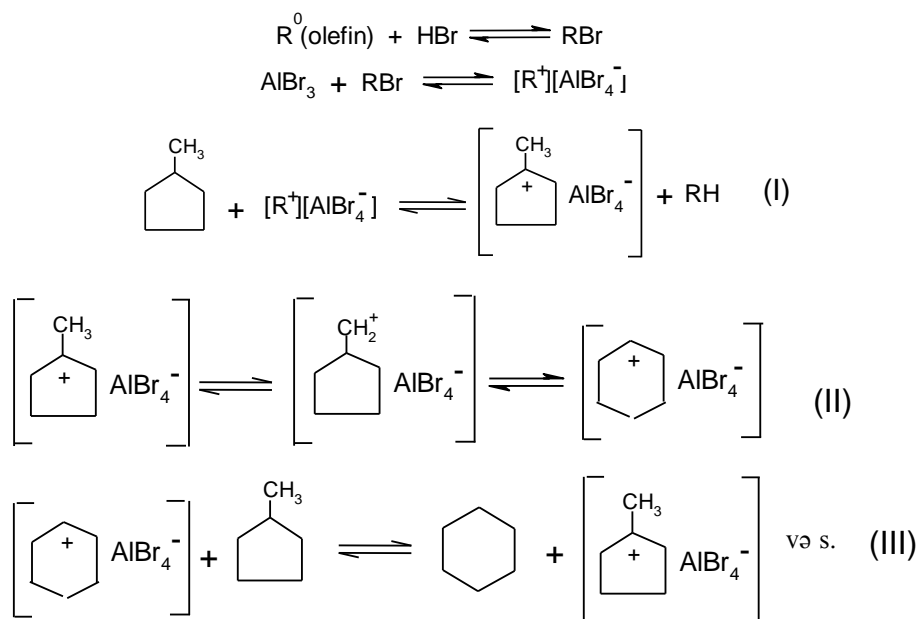
4.1. İzomerləşmə reaksiyası. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi, C_5 və C_6 tsikloparafinləri davamlı birləşmələrdir. Lakin bununla belə onlar alüminium-xloridin (bromidin) təsiri ilə həlqənin kiçilməsi və böyüməsi ilə izomerləşmə reaksiyasına məruz qalırlar.

Tsikloparafinlərin izomerləşmə reaksiyaları dedikdə, alkil qrupunun həlqədə yer dəyişməsi 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 cərpacaq miqdar birləşmə alınmır. Alkil qrupunun ümumi miqrasiyası

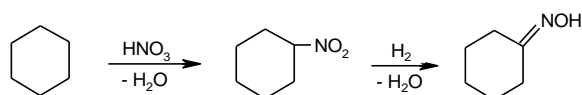
dedikdə, həlqədə metil radikalının yerdəyişməsi və alkilsikloparafintlardan polimetilt-sikloparafintlərin əmələ gəlməsi nəzərdə tutulur. Polimeetillənmiş izomerlərin cis- və trans- formaları da alınır və bunlar bir-birinə asanlıqla çevrilə bilər.

Reaksiyanın ümumi mexanizmi nöqtəyi-nəzərindən bu növ izomerləşmə yalnız zahirən bir-birindən fərqlənir. Reaksiya parafintlərin izomerləşməsi üçün verilmiş zəncirvari karbokation mexanizmi üzrə gedir.

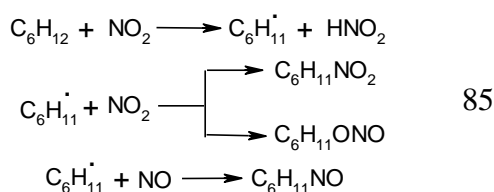
Alüminium-xlorid (bromid), sulfat turşusu və bifunksional katalizatorların iştirakı ilə tsikloparafintlər izomerləşmə reaksiyasına məruz qalırlar. Tsiklopentan alüminium-xlorid (bromid) iştirakı ilə izomerləşmə qabiliyyətinə malik olmadığı halda, metiltsiklopentan tsikloheksana izomerləşir. İzomerləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



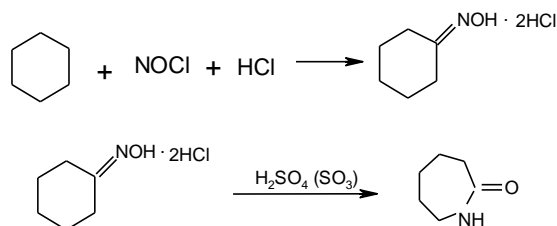
4.2. Nitrolaşma reaksiyası. Parafin sırası karbohidrogenlərində olduğu kimi naftenlərdə də üçlü karbon atomu ikili karbon atomundan sürətlə nitrolaşır. Birli nitrobirləşmə yalnız yan zəncirdə nitrolaşma nəticəsində alınır. Naftenlərin nitrolaşması zamanı müəyyən qədər oksidləşmə prosesi də gedir və nəticədə nitronaftenlərlə yanaşı, ikiəsəli 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, 0.4-0.5 MPa 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% nitrotsikloheksan və əlavə məhsullar alınır:

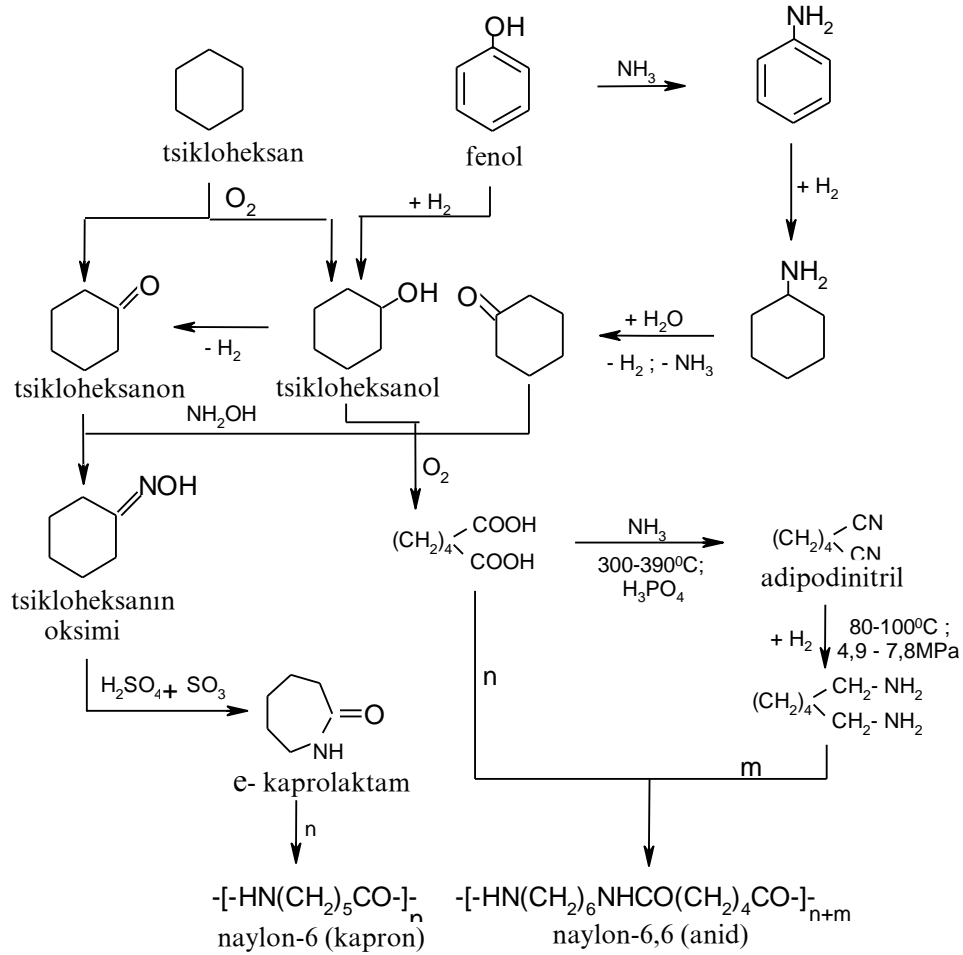


Tsikloheksanın nitrazil-xloridin köməyilə fotonitrozilləşməsindən kaprolaktamın alınması da işlənib hazırlanmışdır:



4.3. Naftenlərin oksidləşməsi. Naften sırası karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin aparılmasında başlıca məqsəd tsiklin ölçüsü C₅-C₁₂ 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 C₇-C₉ alifatik spirtlərlə efirləşmə məhsulları.

Poliamidlər içərisində kapron və naylon-6,6 daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Onların alınmasında əsas yarımməhsul 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.

Hazırda sənaye miqyasında tsikloheksanonun tsikloheksanol və tsikloheksanona oksidləşməsi, sistemi maye faza halında saxlayan təzyiqlik altında ($120-200^\circ C$ -də) kobalt duzları və ya bor turşusu iştirakı ilə aparılır.

Tsikloheksanonun adipin turşusuna oksidləşməsi prosesini bir və eləcə də iki mərhələdə aparmaq olar.

Alınan adipin turşusunun çıxımı aşağı olduğundan (50%) tsikloheksanonun bir mərhələli oksidləşmə prosesi sənayedə öz tətbiqini tapmamışdır.

Sənaye miqyasında ikimərhələli proses daha geniş yayılmışdır: birinci mərhələdə tsikloheksanon hava ilə tsikloheksanola və tsikloheksanona qədər oksidləşdirilir. Proses kobalt-stearat və ya naftenat iştirakı ilə ($1.8-2 MPa$ təzyiqlik) $135-140^\circ C$ -də aparılır. İkinci mərhələdə sirkə turşusu mühitində adipin turşusuna qədər oksidləşmə havanın oksigeni ilə $80-85^\circ C$ -də, mis və kobalt-asetat və ya azot turşusu iştirakı ilə aparılır. İkinci mərhələdə oksidləşmə çox hallarda tsikloheksanolun oksidləşməsi istiqamətində aparılır, alınan tsikloheksanon isə ϵ -kaprolaktamın alınmasında istifadə olunur.

Tsiklopentanın oksidləşməsindən tsiklopentanon və qlütər turşusu [$HOOC(CH_2)_3COOH$] alınır.

Tsikloheptan, tsiklooktan və tsiklododekanın oksidləşməsindən uyğun olaraq iki-əsaslı turşular və ketonlar, sonuncular əsasında isə laktamlar və onlara uyğun amin-turşular alınır. Alınmış laktamların və aminturşuların polimerləşməsindən uyğun amid lifləri alınır.

4.4. 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 aromatləşməsi bəhsində ətraflı məlumat verilmişdir. Ona görə də burada bu barədə qısa məlumat verilir.

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:

tsikloheksan < tsikloheksen < tsikloheksadien

Ona görə də yalnız çevrilmə dərəcəsi çox aşağı olan reaksiya məhsullarında tsikloolefinlər hiss olunan miqdarda olur.

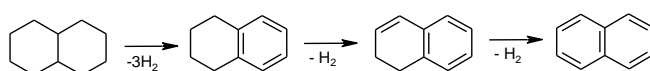
Kütlə spektroskopiyası üsulundan və impuls texnikasından istifadə etməklə platin katalizatoru üzərində tsikloheksanın çevrilməsi zamanı qaz fazasında (həcmdə) nəinki tsikloheksenin, hətta tsikloheksadienin də alınması müşahidə edilmişdir.

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.

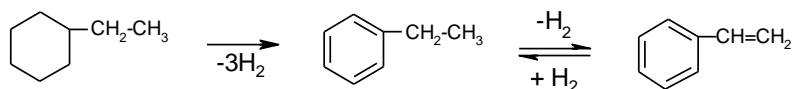
İlkin tsikloparafinin quruluşundan asılı olaraq onların dehidrogenləşməsindən mono-, bi- və politsiklik aromatik birləşmələr alınır. Eyni qayda ilə metiltsikloheksandan – toluol, etiltsikloheksandan – etilbenzol, dimetiltsikloheksandan – ksilollar əmələ gəlir.

N.D.Zelinski 1911-ci ildə tsikloheksanın katalitik dehidrogenləşməsini aşkar etmişdir.

N.İ.Şuykin və onun əməkdaşları dekalinin aşağıdakı sxem üzrə dehidrogenləşməsini göstərmişlər:



Etilsikloheksanın stirola dehidrogenləşməsi isə aşağıdakı sxem üzrə təsvir olunur:

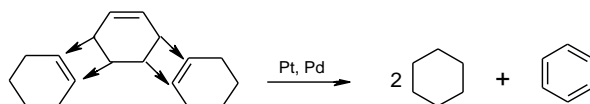


Tsiklopentanın tsiklopentadienə dehidrogenləşməsi də aralıq birləşmənin alınması ilə gedir:



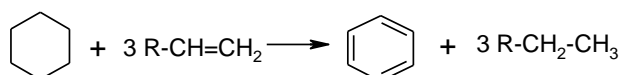
Katalizator və şəraitdən asılı olaraq dehidrogenləşmə reaksiyalarının üç növü məlumdur:

- 1) Eyni maddə molekulları arasında hidrogenin yenidən paylanması: məs., tsikloheksen 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:

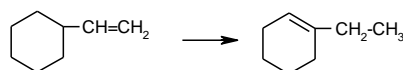


Bu reaksiya tsikloparafinlərin dehidrogenləşməsi və eləcə də aromatik sıra birləşmələrin hidrogenləşməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir;

- 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 molekulunu simmetrik olduğundan və üçlü karbon atomu saxlamadığından olefinlərlə qarşılıqlı təsirdə olmur.

Metilsikloheksan dəmir (III) və alüminium-xlorid kompleksi iştirakı ilə olefinlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə uyğun ikiəvəzli tsikloheksan alınır. Alkilləşmə 50°C-dən aşağı temperaturda getmir. Çünki aşağı temperaturda (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 metilsikloheksanın alkilləşməsi gedir.

Metilsikloheksanın yüksək normal olefinlərlə (C₉H₁₈, C₁₂H₂₄) alkilləşməsindən metilnonil- və metildodesiləvəzli tsikloheksanlar alınır. 1ə3-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 əvəzolma gedir.

Göstərilən şəraitdə (adamantan : alüminium-halogenid : parafin – 1:1:2,5 kütlə nisbətlərində) alkiləşmə məhsulunun çıxımı 80-100%-dək artır. Nəticədə 1-butiladamantan və az miqdar dibutiladamantan əmələ gəlir. Alkiləşmə parafin molekulundan qopan qəlpələrlə (fragmentlərlə) gedir. Proses zamanı alkil qrupunun destruksiyası ilə izomerləşmə reaksiyasının getməsi də müşahidə olunur.

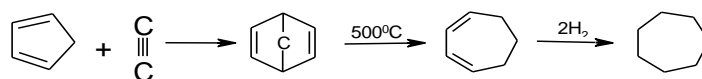
Adamantanın qaz fazada (γ -şüaların təsiri ilə 270-360°C-də) asetilenlə alkiləşməsindən viniladamantan almaq olur.

5. Tsikloparafinlərin alınması

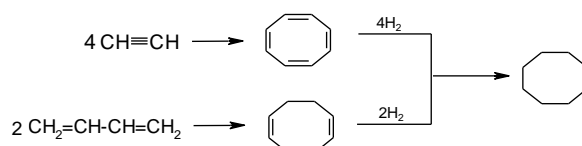
Tsikloparafinlərdən sənaye miqyasında müxtəlif məqsədlər üçün geniş istifadə olunur. Ona görə də onların fərdi nümayəndələrinin təmiz halda alınması çox vacibdir. Naftenlərin fərdi birləşmələrinin neftin tərkibindən ayrılması mürəkkəbdir və iqtisadi cəhətdən əlverişli hesab olunmur. Ona görə də onlar sintetik üsullarla alınır.

Tsikloheksan əsas etibarilə benzolun 140-200°C-də nikel katalizatoru üzərində hidrogenləşməsindən alınır.

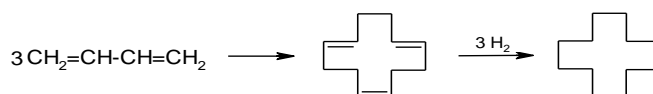
Tsikloheptan, tsiklooktan və tsiklododekan nisbətən asan sintez edilir. Tsikloheptanı tsiklopentadien və asetilen əsasında alınan tsikloheptadienin hidrogenləşməsindən almaq olar:



Tsiklooktanı asetilenin tsiklopolimerləşməsindən və ya daha səmərəli üsulla – butadienin dimerləşməsindən alınan tsiklik doymamış birləşmələrin hidrogenləşməsindən almaq olar:



Tsiklododekan isə butadienin trimerinin hidrogenləşməsindən alınır:

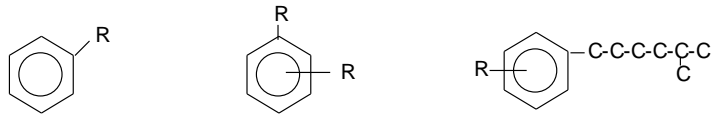


MÜHAZİRƏ IX. NEFTİN AROMATİK VƏ HİBRİD SIRA BİRLƏŞMƏLƏRİ

1. Neft və fraksiyalarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və növləri

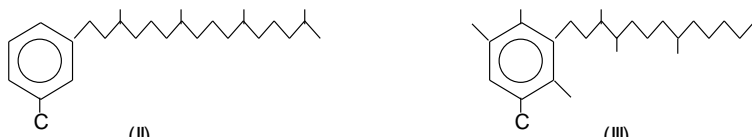
Müxtəlif neftlərdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 15%-dən 50%-ə qədər dəyişir. Keçmiş SSRİ neftlərinin (400-ə qədər) tərkibində olan aromatik birləşmələrin miqdarı təyin edilmişdir. Onların orta miqdarı müxtəlif parafinli neftlərdə belədir: az parafinlilərdə – 37,4%; orta parafinlilərdə – 30,6%; 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)

áár çí ääý í í óí çðýí ýëðë

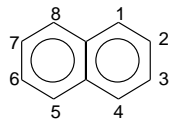


(II)

(III)

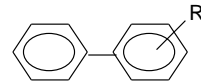
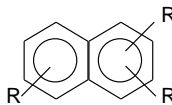
áár çí óí ääý äýçëçéí í äáí í ää
áóðóðó çðýí ýëðë

áár çí óí ääý äýçëääëð-í óí öçýí
çí í äáí í ää áóðóðó çðýí ýëðë



(IV)

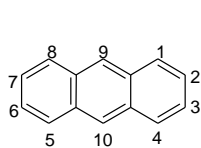
í ääää äý í í óí çðýí ýëðë



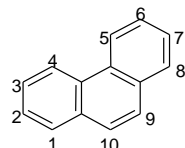
(V)

áääár ääý í í óí çðýí ýëðë

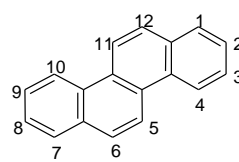
Üç-, dörd-, beş-, altı- və yeddihalqalıq aromatik birləşmələr və onların metiləvəzli törəmələri;



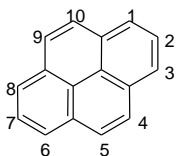
(V)
äí äääár



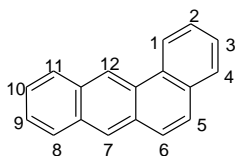
(VI)
ääí äí äääár



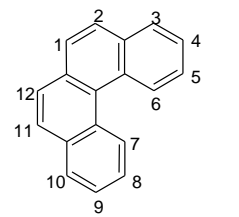
(VII)
í äääár



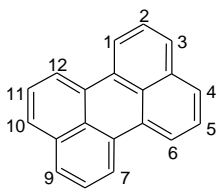
(VIII)
öðçár



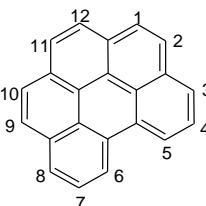
(IX)
1,2-ääí çár äääár



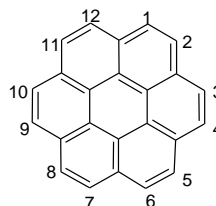
(X)
3,4-ääí çár äí äääár



(XI)
í äääár

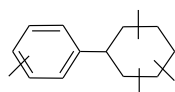


(XII)
1,12-ääí çí äääár

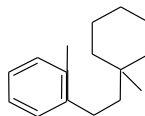


(XIII)
êí äí äár

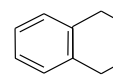
hibrid quruluşlu aromatik birləşmələr:



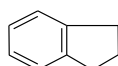
(XIV)
Fenilsikloheksan quruluşlu
kondensləşməmiş



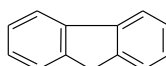
(XV)
Fenilsikloheksan quruluşlu
İzolə olunmuş



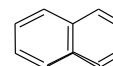
(XVI)
Kondensləşən
tetrahidronaft
(tetralin)



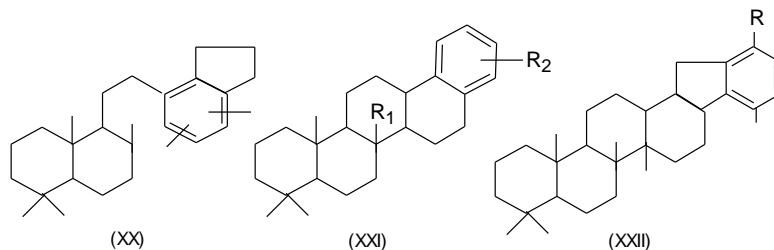
(XVII)
indan



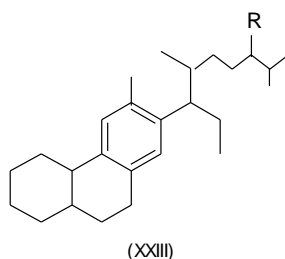
(XVIII)
flüoren



(XIX)
asenaften



qopan sıra karbohidrogenlərlə genetik əlaqəli
üç-, dörd- və beş doymuş həlqəli monoaromatik
karbohidrogenlər



steroid quruluşlu C₂₇-C₂₉
monoaromatik birləşmələr

Termodinamiki cəhətdən davamlı aromatik karbohidrogenlərin miqdarı neft və neft fraksiyalarında bir qayda olaraq üstünlük təşkil edir. Bu baxımdan C₈ aromatik karbohidrogenlərinin miqdarı bu sıra üzrə dəyişməlidir:

m-ksilol > p-ksilol > o-ksilol > etilbenzol

Lakin həqiqətdə isə onların miqdarı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

m-ksilol > etilbenzol > o-ksilol > p-ksilol

İzomer tərkibinin termodinamiki tarazlıqdan belə kənaraçıxması, neftin əmələ gəlməsində iştirak edən ilkin üzvi ana məhsulunda müəyyən quruluşlu birləşmələrin üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Başqa tədqiqatçıların fikrincə bu kənaraçıxma neftlə əlaqədə olan təbii süxurların katalitik təsiri ilə bağlıdır.

Benzin fraksiyasında olan C₉-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.

Müəyyən edilmişdir ki, neftin bütün fraksiyalarında benzol sıra karbohidrogenlərinin miqdarı bi- və politsiklik aromatiklərinkindən 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, naftalin (IV), tetralin (XVI) və onların metiləvzli törəmələri ayrılaraq idenrifikasiya edilmişdir. Bu fraksiyada olan ben-

zol 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 -karotinlə 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.

2. Aromatik karbohidrogenlərin xassələri

Fiziki xassələri. Üzvi kimya kursunda aromatik karbohidrogenlərin ayrı-ayrı törəmələrinin fiziki xassələri ətraflı verilmişdir.

Aromatik sırası karbohidrogenlərinin xüsusi kütləsi və şüasındırma əmsalları parafin və naften sırası karbohidrogenlərinkindən yüksəkdir. Aromatiklərin buxarlanma istiliyinin həcminə və ya molekulun səth sahəsinə olan nisbəti ilə ifadə olunmuş molekulun təsir sahəsi alkanlardan xeyli dərəcədə yüksək olur.

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 molekul kütləsindən asılı olmayıb, eyni zamanda molekulun simmetriyindən də asılıdır. Molekulun simmetrikiyi nə qədər yüksək olarsa, onun kristallaşma temperaturu da o qədər yüksək olur. Məsələn, ksilolların izomerlərindən p-ksilolun simmetrikiyi 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 molekuluna 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, hemimellitol) qaynama temperaturu yüksək olur.

Aromatik birləşmələrin detonasiya davamlılığı - oktan ədədi yüksək olur. Molekul çəkilərinin 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.

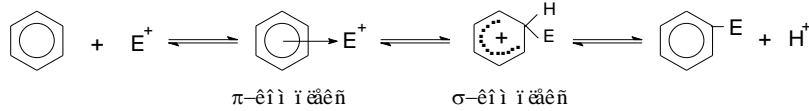
Aromatiklərin öz-özünə alışma temperaturları başqa sinif karbohidrogenlərinkindən xeyli yüksəkdir və bu səbəbdən də onların setan ədədləri çox aşağıdır. Məsələn, α -metilnaftalinin setan ədədi şərti olaraq sıfır qəbul olunur. Ona görə də aromatiklərlə zəngin olan yanacaqlardan yüksək sürətli dizellərdə 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.

2.1. Aromatik karbohidrogenlər neft-kimyəvi sintezdə xammal kimi. **Aromatik karbohidrogenlər neft-kimyə sənayesində ilkin xammal kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, aromatik karbohidrogenlərin alkiləşmə, 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 tonnajlı neft-kimyəvi məhsullara benzol, toluol, ksilollar aiddir.

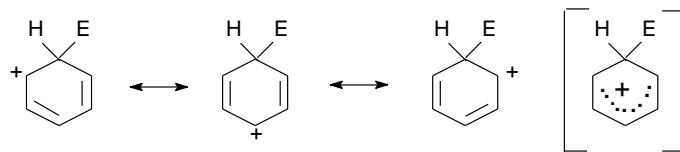
İndi isə ilk növbədə aromatik karbohidrogenlər üçün ən xarakterik reaksiya olan və neft-kimya sənayesində geniş istifadə olunan elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına baxaq. Bunlara alkiləşmə, sulfolaşma, xlorlaşma, nitrolaşma, asetilləşmə və s. kimi reaksiyaları aiddir. Bütün bu reaksiyalar aşağıda göstərilən eyni mexanizm üzrə gedir:



Substrata həmlə edən elektrofil hissəcik (E^+) turşu-əsas reaksiyalarında olduğu kimi, aşağıda göstərilən sxemlər üzrə əmələ gəlir:

- 1) $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
- 2) $2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3\text{H}^+$
- 3) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Cl}^+ + \text{HCl} + \text{HSO}_4^-$
 $\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 \leftrightarrow \text{Cl}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3^{\delta-} \leftrightarrow \text{Cl}^+ + \text{FeCl}_4^-$
- 4) $\text{RCOhal} + \text{Mhal}_n \leftrightarrow \text{RC}\equiv\text{O}^+ + (\text{Mhal}_{n+1})^-$
 $\text{ROH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{R-O}^+\text{H}_2 \leftrightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{R-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{R-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{HSO}_4^-$
 $\text{R-CH=CH}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{R-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$
 $\text{RCl} + \text{AlCl}_3 \leftrightarrow \text{R}^{\delta+} \text{- Cl} \text{---} \text{Al}^{\delta+}\text{Cl}_3 \leftrightarrow \text{R}^+ + \text{AlCl}_4^-$

Yuxarıda göstərilən bütün reaksiyalar üzrə əmələ gələn elektrofil E^+ - hissəciyi aromatik molekul ilə tez bir 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.

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 al-

kilbenzollar, 30 mln t izoparafin alkilatı, 1 mln t ətrafında üçlübutilmetil efiri və s. istehsal olunur.

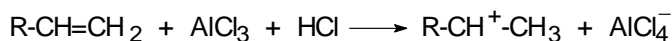
Alkilləşdirici reagentlər kimi, olefinlər (C₂-C₄ və daha yüksək) birinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir. Olefinlər ucuz olduğuna görə mümkün olan bütün hallarda onlardan istifadə olunur. Onlar başlıca olaraq, aromatik və parafin karbohidrogenlərin C-alkilləşməsində tətbiq olunur. Olefinlərlə alkilləşmə, yuxarıda göstərilən sxem üzrə, ion mexanizmi ilə proton və aproton turşuların iştirakı ilə gedir. Bu növ reaksiyalarda olefinlərin reaksiyaya girmə qabiliyyəti onların karbokation əmələ gətirməyə meyli ilə müəyyən edilir. Olefin molekulunda karbon atomlarının sayı və şaxələnmə artdıqca, onların alkilləşdirici qabiliyyəti də artır:



Olefinlərdən fərqli olaraq, xlorlu törəmələrlə elektrofil əvəzolma reaksiyaları, aproton turşuların (alüminium- və dəmir-xloridlər) iştirakı ilə aparılır.

Sənaye miqyasında alkilləşdirici reagent kimi başlıca olaraq, olefin və xlorlu törəmələrdən istifadə olunur. Bu məqsədlə spirtlərdən çox az hallarda istifadə olunur, çünki spirtlərlə alkilləşmədə 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.

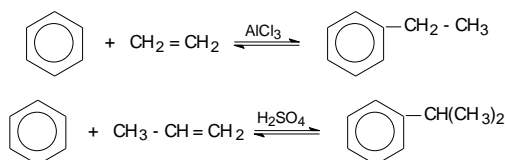
Olefin və ya xlorlu törəmələr ilə alkilləşmə reaksiyalarında alüminium-xloridin katalitik miqdarı işlənir. Sonuncu halda katalizator çox güclü polyarlaşmış kompleks əmələ gətirməklə xlor atomunu aktivləşdirir və karbokation əmələ gəlir. Olefinlə reaksiya sokatalizator (HCl) iştirakı ilə gedir:



Proses zamanı əmələ gələn alüminium-xlorid kompleksi H⁺[AlCl₄]⁻ olefinə proton verir və nəticədə karbokation əmələ gəlir. Sonuncu isə öz növbəsində aromatik həlqəyə həmlə edir.

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 konsentratları işlədilir.

Benzolun etilen və propilenlə alkilləşməsindən uyğun olaraq etilbenzol və izopropilbenzol alınır:



Bu birləşmələrin istehsalı çoxtonnajlıdır.

Etilbenzoldan stirolun, izopropilbenzoldan isə fenol və asetonun, eləcə də α-metilstirolun 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.

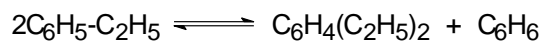
Etilbenzolun istehsalında katalizator kimi alüminium-xloriddən istifadə olunur. Sənaye miqyasında alüminium-xlorid iştirakı ilə benzolun etilənlə alkilləşmə prosesi, propilənlə alkilləşmə sxemi və texnologiyası üzrə aparılır.

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 polialkilbenzolların yenidən alkilləşməyə məruz qalmaması və eləcə də alınan izopropilbenzolun tərkibində 0.5-1%-dək qalan olefinin sonrakı oksidləşmə mərhələsində (fenol və aseton) 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 işlənilib hazırlanmışdır. Bu katalizatorlardan 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 dünya miqyasında istehsal olunan izopropilbenzolun 90%-i fosfat turşusundan istifadə olunmaqla alınır.

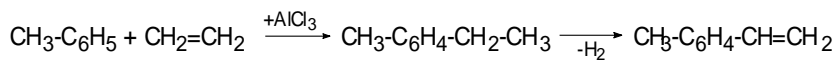
MDB ölkələrində neft-kimya zavodlarında izopropilbenzolun istehsalında hələ də katalizator kimi daha çox alüminium-xloriddən istifadə olunur. Alüminium-xlorid katalizatorunun bəzi üstünlükləri vardır.

Dietilbenzol, əlavə məhsul kimi, benzolun etilənlə alkilləşməsindən (m- və p-izomerlər), ən başlıcası isə alüminium-xlorid iştirakı ilə etilbenzolun yenidən alkilləşməsindən alınır:



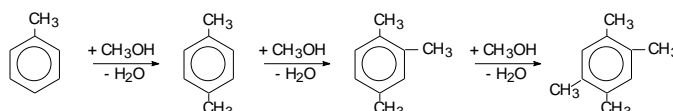
Dietilbenzolun dehidrogenləşməsindən çox qiymətli monomer hesab olunan divinilbenzol alınır.

Etiltoluol toluolun etilənlə alkilləşməsi nəticəsində (etilbenzolun alınma üsulu ilə) istehsal olunur. Onun dehidrogenləşməsindən bəzən stiroulun əvəzedicisi olan viniltoluol alınır:



Sənaye miqyasında az da olsa, aromatik karbohidrogenlərin izobutilənlə alkilləşmə reaksiyalarından da istifadə olunur.

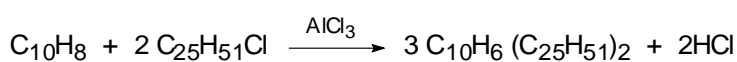
Tri- və tetrametilbenzollardan, 1,2,4-trimetilbenzol (psevdokumol) və 1,2,4,5-tetrametilbenzol (durol) daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bunlar toluol və metil spirti əsasında aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə alınır:



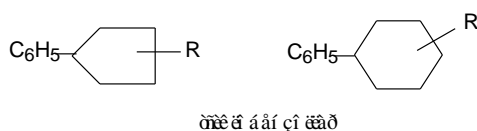
Reaksiya, 300-400°C-də turş xassəli (seolit, alümosilikatlar) heterogen katalizatorlar üzərində gedir.

Aromatik karbohidrogenlərin alkülləşməsindən 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 alkülləşməsindən alınır.

Aromatik karbohidrogenlərin alkülləşməsi ilə müxtəlif funksiyaları yerinə yetirən yağlara əlavələr də alınır. Məsələn, naftalin və monoxlorparafin əsasında yağların donma temperaturunu aşağı salan «parafrou» – (depresator) alınır:



Xlorlaşmış kerosin fraksiyası ilə alkülləşmə. Alkülləşdirici monoxlorparafinlər, aromatsızlaşdırılmış kerosin fraksiyasının, yaxud sonuncudan bu və ya digər üsulla ayrılmış «yumşaq» parafinlərin xlorlaşmasından alınır. Alüminium-xlorid kompleksi iştirakı ilə benzol, alınmış xlorparafinlə (keril-xlorid) alkülləşdirilir. Alkülləşmə 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 tsikloalkülləşmə məhsulları da olur. Məsələn:



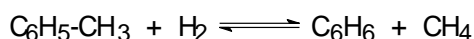
Alınmış alkilbenzol sulfolaşdırıldıqdan və neytrallaşdırıldıqdan sonra (alkilsulfonat) səthi-aktiv maddələr istehsalında işlədilir.

α-Olefinlərlə alkülləşmə. Benzolun yüksək α-olefinlərlə (180-240°C fraksiya) alkülləşməsi alüminium-xlorid iştirakı ilə 45-50°C-də aparılır. Məqsədyönlü alkilbenzol fraksiyasının (280-340°C) çıxımı (ilkin olefinə görə) 87-90% olur. Alınmış alkilbenzol əsasında sintetik yuyucu maddələr istehsal olunur.

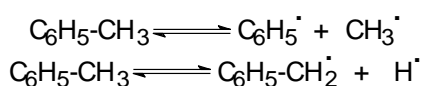
2.3. Aromatik karbohidrogenlərin hidroealkülləşməsi və disproporsionlaşması.

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 dealkülləşməsi və disproporsionlaşması hesabına alınır. Sonuncu halda benzolla yanaşı müəyyən sənaye əhəmiyyətli ksillolar da əmələ gəlir. Bu prosesdən alkilnaftalinlərin dealkülləşməsində də istifadə olunur.

Dealkilləşmə prosesi akseptor iştirak etdikdə, alkil qrupunun qopması ilə gedir. Akseptor kimi hidrogendən istifadə olunur:

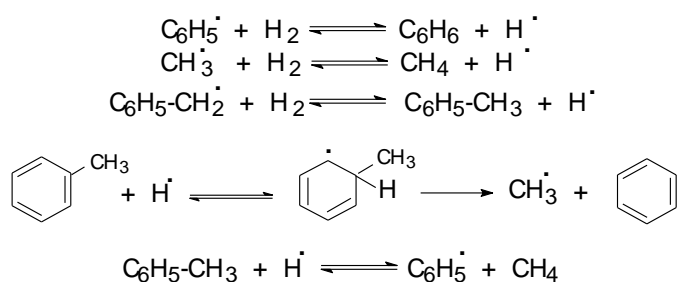


Proses yüksək təzyiq və temperaturda termiki və ya katalizator iştirakı ilə aparmaq olar. Hər iki halda reaksiya zəncirvari-radikal mexanizmi üzrə gedir. Prosesin fəallaşma mərhələsi toluolun radikallara parçalanması ilə gedir:

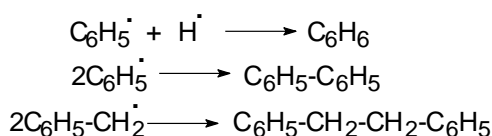


Bu reaksiyalardan ikinci istiqamət az ehtimallıdır. Çünki C-C əlaqəsi C-H əlaqəsindən zəifdir.

İkinci mərhələ, yəni zəncirin davamı aşağıdakı reaksiyalar üzrə gedir:



Nəhayət, prosesin üçüncü mərhələsi, yəni zəncirin qırılması aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir:

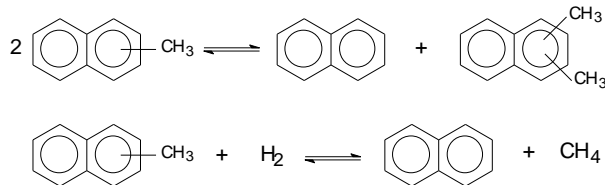


Alkilnaftalinlərin dealkilləşməsi. Neftin düz distilləsindən alınan distillatlarda alkilnaftalinlərin miqdarı cəmi 0.1-2% olduğu halda, katalitik krekinqdən alınan yüngül qazoyl fraksiyasında onların miqdarı 20-30%-ə çatır. Eyni zamanda riforminqdən alınan ağır fraksiyada və piroliz qatranlarında da alkilnaftalinlərin miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə olur. Ona görə də naftalinin alkilnaftalinlərin hidrodalkilləşməsi üsulu ilə alınması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Yan zəncirdə karbon atomlarının sayı ikidən az olmadıqda, həmin alkilnaftalin-

lərin 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.

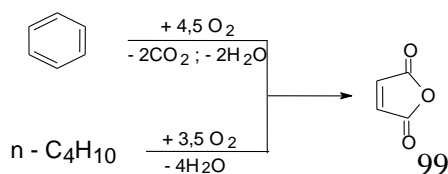
Hidrodəalkilləşmə prosesi 600-620°C temperaturda (5-3 MPa təzyiqdə) gedir və nəticədə naftalinin çıxımı 40% (ilkin məhsula görə) olur. Prosesin selektivliyini artırmaq və köksun əmələ gəlməsinin qarşısını almaq məqsədilə reaksiya zonasına su buxarı verilir.

2.4. Aromatiklərin oksidləşməsi. Hazırda sənaye miqyasında aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən çoxtonnajlı müxtəlif məhsulların istehsalında istifadə olunur. Məsələn, fenol, krezollar, stirol, malein və ftal anhidridləri, aromatik ketonlar, mono-, di- və çoxəsaslı aromatik turşular.

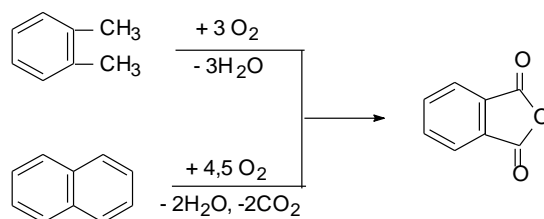
Parafin və naften sırası karbohidrogenləri kimi, aromatiklərin də oksidləşməsi qaz və maye fazada aparılır. Qaz fazada katalitik oksidləşmə (destruktiv oksidləşmə) prosesindən əsasən malein, ftal və piromellit anhidridlərinin alınmasında istifadə olunur. Maye fazada oksidləşmədən isə müxtəlif funksional 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 C₄ fraksiyası karbohidrogenlərinin qaz fazada oksidləşməsi vanadium-5-oksidi iştirakı ilə 300-400°C temperaturda, (molibden-oksidi 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:



o-Ksilol və naftalinin oksidləşməsindən isə ftal anhidridi alınır:



Sənaye miqyasında qaz fazada benzolun fenola katalizatorsuz oksidləşmə prosesi işlənib hazırlanmışdır. Proses 600-800°C-də 0,05 – 0,02 MPa təzyiqdə aparılır. Göstərilən şəraitdə fenolun çıxımı 50% təşkil edir.

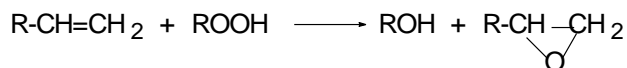
Malein anhidridi əsasında alkid qatranları, poliefir, fumar turşusu, tetrahidrofuran, insektisidlər və başqa məhsullar istehsal olunur.

Ftal anhidridinin qliserin, pentaeritrit və başqa çoxatomlu spirtlərlə polikondensləşməsindən alkid polimerləri alınır. Ftal turşusunun C₄-C₈ spirtlərlə əmələ gətirdiyi efirlərdən polimer materialları üçün plastifikator, metil və etil efirləri isə qansoran həşəratlara qarşı preparat kimi istifadə olunur. Ftal anhidridindən boyaların istehsalında da müəyyən qədər istifadə olunur.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşməsi. Maye fazada alkilbenzolların oksidləşməsi ya aromatik turşularının, ya da stabil alkilbenzol hidroperoksidlərinin alınması məqsədi ilə aparılır. Hidroperoksidlərin əsasında fəallaşdırıcı kimi peroksidlərdən, turşuların alınmasında isə dəyişkən valentli metalların duzlarından (kobalt, manqan) istifadə olunur.

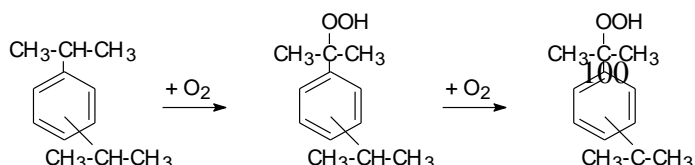
1949-cu ildə P.Q.Serqeyev, B.D.Krujalov və R.Y.Udris tərəfindən kəşf olunmuş kumol üsulu ilə fenol və asetonun alınması reaksiyası hidroperoksidlərin çoxtonnajlı istehsalının əsasını təşkil edir.

Alkilbenzolların hidroperoksidlərindən radikal polimerləşmədə fəallaşdırıcı kimi, onların parçalanmasından isə qiymətli maddələrin alınmasında geniş istifadə olunur. Olefinlərin hidroperoksidlərlə epoksidləşdirilmə prosesi işləndikdən sonra isə onların əhəmiyyəti daha da artdı:

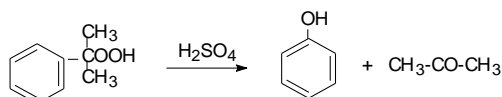


Sənaye miqyasında izopropilbenzolun (kumol) oksidləşməsindən onun hidroperoksidi alınır. Sonuncu isə polimerləşmə proseslərində fəallaşdırıcı və epoksidləşdirici kimi, eləcə də, fenol və aseton istehsalında istifadə olunur. Nisbətən kiçik miqyasda alınan m-, p-simolun (izopropiltoluol), maye fazada oksidləşməsindən uyğun olaraq krezollar, m-, p-diizopropilbenzollardan isə rezorsin və hidroxinon alınır.

m- və ya p-diizopropilbenzolların oksidləşməsindən ardıcıl olaraq mono- və dihidroperoksidlər alınır:

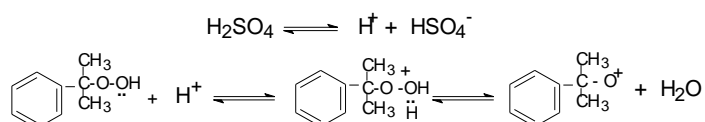


İzopropilbenzolun hidroperoksidinin (hiperiz) parçalanması. İzopropilbenzolun hidroperoksidi sulfat turşusunun təsiri ilə əsasən fenol və asetona parçalanır:

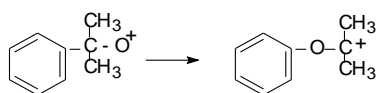


Reaksiyanın aşağıda göstərilən mərhələlər üzrə getdiyi təsəvvür edilmişdir:

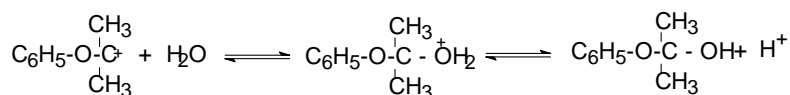
a) sulfat turşusunun protonu hesabına hidroksonium ionunun əmələ gəlməsi və onun dehidratlaşması:



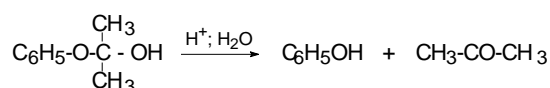
b) əmələ gəlmiş ionda fenil qrupunun oksigen atomuna yerdəyişməsi ilə qruplaşması:



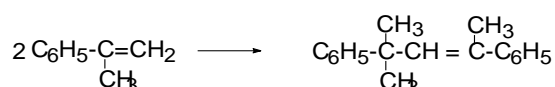
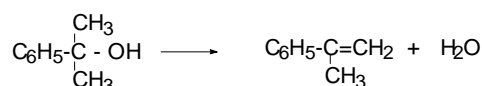
Fenil qrupunun yerdəyişməsi ilə suyun ayrılmasının sinxron baş verməsi istisna olunmur və yarımketal alınır:



Yarımketalın turşu və su iştirakı ilə hidrolizi gedir və nəticədə fenol və aseton alınır:



Texniki izopropilbenzolun hidroperoksidinin tərkibində az miqdar dimetilfenilkarbinol və asetofenon da olur. Bunlar hidroperoksidin termiki parçalanması nəticəsində alınır. Sonra dimetilfenilkarbindən mürəkkəb fenol (kumilfenol), α -metilstirol, sonuncunun dimeri və qatran maddələr də alına bilər:

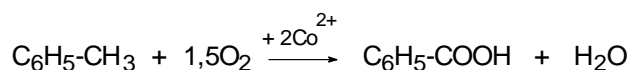


İzopropilbenzolun hidroperoksidinin zəif turşular (oksalat, metafosfat) iştirakı ilə parçalanmasından alınan fenol və asetonun çıxımı az olur. Bu məqsədlə sənaye miqyasında 98%-li sulfat turşusunun asetonunda məhlulundan (hidroperoksidə görə 0.07-0.1% H_2SO_4) istifadə olunur.

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.

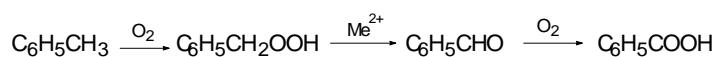
Toluolun fenola oksidləşməsi. Toluolun fenola oksidləşmə reaksiyası iki mərhələdə gedir: toluolun maye fazada benzoy turşusuna oksidləşməsi və sonuncunun maye və ya buxar fazada fenola oksidləşməsi.

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 benzoy turşusu alınır:



Oksidləşmə prosesindən sonra alınan qarışıqdan reaksiyaya daxil olmayan toluol kənar edilir və rektifikasiya ilə benzoy turşusu ayrılır.

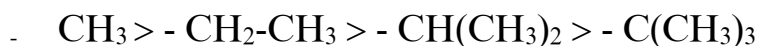
Metilbenzolların aromatik turşulara oksidləşməsi. Sənaye miqyasında aromatik turşular uyğun mono-, di- və polialkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsindən alınır. Oksidləşmə hava və ya oksigenlə dəyişkən valentli metallar (kobalt və ya manqan-naftenat) iştirakı ilə, hidrogen-peroksidin əmələgəmə mərhələsini keçməklə gedir. Məsələn, metilbenzolun oksidləşməsindən alınan hidroperoksid 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.

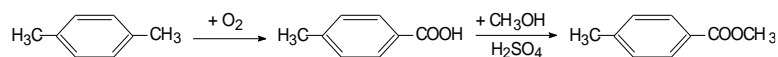
Alkilbenzollarda alkil qruplarının turşulara oksidləşmə sürəti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



Buna görə də istər mono-, di- və istərsə də çoxəsaslı aromatik turşuların alınmasında ən əlverişli ilkin maddə uyğun metilbenzollar hesab olunur.

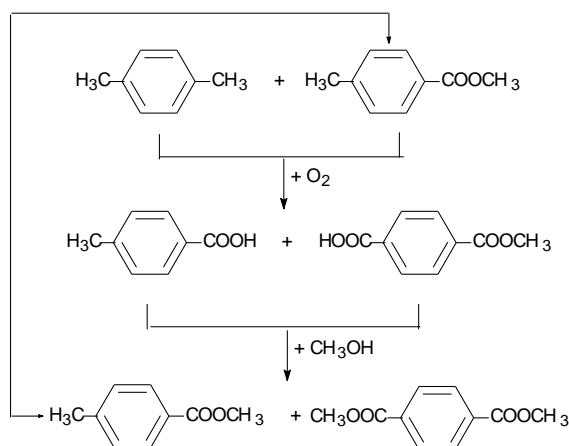
Benzoy turşusu 122°C-də əriyən kristallik maddədir. Son vaxtlar benzoy turşusu üzvi və neft-kimyəvi sintezdə daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Benzoy turşusu fenol, kaptoprolaktam, boyalar, benzoilxlorid, benzoilperoksid istehsalında, əczaçılıq, ətriyyat sənayesində və həmçinin kənd təsərrüfat məhsullarının saxlanması üçün istifadə olunur.

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:



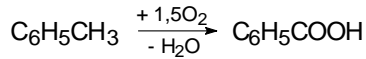
üçüncü mərhələdə p-toluil turşusunun metil efirinin (160-180°C temperaturda və 1-1.5 MPa təzyiqdə) monometiltereftal turşusuna oksidləşdirilməsi; nəhayət, dördüncü mərhələdə sonuncunun metil spirti ilə efirləşdirilməsi aparılaraq 80% çıxımla dimetiltereftal alınır.

Sonralar sənayedə dimetiltereftalatın iki mərhələdə müasir alınma üsulu tətbiq olundu. Prosesin birinci və ikinci mərhələsi (p-ksilolun və p-metiltoluilatin oksidləşməsi) bir, p-toluil turşusu və monometiltereftalatın efirləşməsi isə digər aparatda yerinə yetirilir:

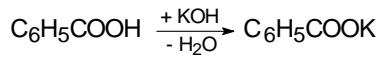


Toluolun benzo turşusuna oksidləşməsi ilə tereftal turşusunun alınması. Proses kalium-benzoatın disproporsionlaşmasına əsaslanır və sənayedə dörd mərhələdə aparılır.

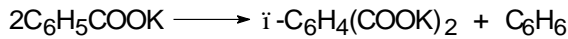
Birinci mərhələdə toluol benzo turşusuna oksidləşdirilir:



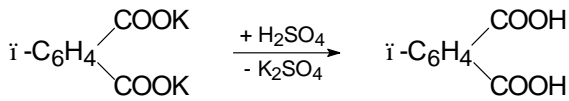
İkinci mərhələdə benzo turşusunun kalium duzu alınır:



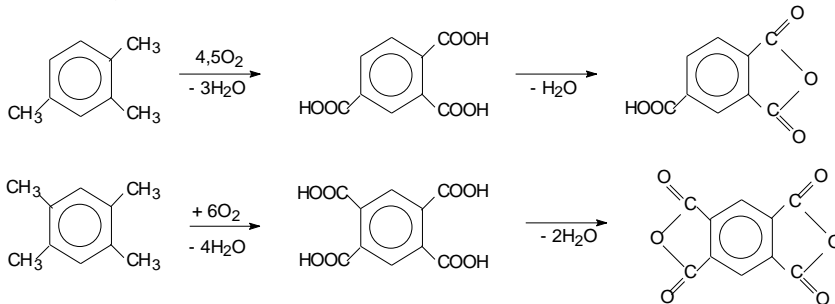
Üçüncü mərhələdə kalium-benzoatın disproporsionlaşması aparılır:



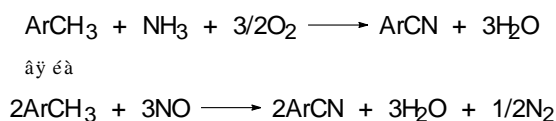
Nəhayət, dördüncü mərhələdə sərbəst tereftal turşusu ayrılır:



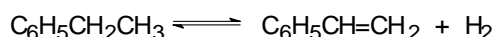
Son illər polimetilbenzolların oksidləşməsindən aromatik polikarbon turşularının istehsalında geniş istifadə olunur. Bu turşular istiyə davamlı polimerlərin alınmasında ilkin maddə (monomer) kimi tətbiq olunur. Trimellit (1,2,4-benzotrikarbon) turşusu və onun monoanhidridi, eyni ilə aromatik dikarbon turşular kimi, psevdokumolun (1,2,4-trimetilbenzol) oksidləşməsindən, həmçinin də durolun (1,2,4,5-tetrametilbenzol) maye fazada oksidləşməsindən piromellit (1,2,4,5-benzotetrakarbon) turşusu və onun dianhidridi alınır.



Aromatik karbohidrogenlərin 400-450°C temperaturda buxar fazada oksidləşdirici ammonolizindən aromatik nitrillər alınır:



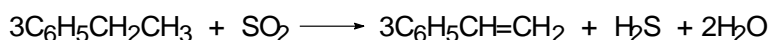
2.5. Alkilbenzolların dehidrogenləşməsi. Sənayedə etilbenzolun metal-oksidi katalizatorları (Cr_2O_3 və qələvi ilə promotorlaşdırılmış Fe_2O_3) üzərində 600-630°C temperaturda dehidrogenləşməsindən stirol alınır:



Bu məqsədlə etilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi işlənilib hazırlanaraq onun çevrilmə dərəcəsini artırmaq və eləcə də prosesin temperaturunu müəyyən qədər aşağı salmaq imkanı əldə edilmişdir:

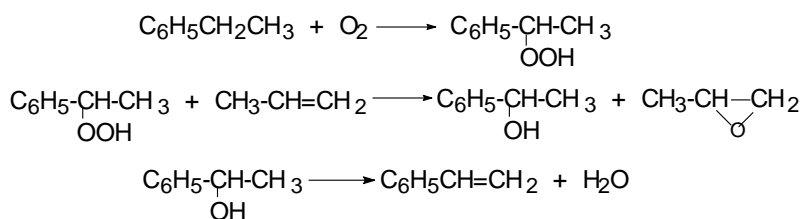


Etilbenzolun kükürd qazı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi daha perspektiv üsul hesab olunur:

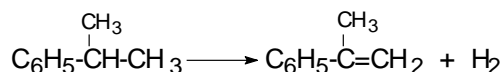


Bu halda, etilbenzolun katalizator üzərindən bir keçiddə stirola çevrilməsi 60%-dən 90%-ə qədər artır.

Etilbenzoldan stirol və propilen-oksidi birgə alınma prosesi də sənayedə öz tətbiqini tapmışdır:



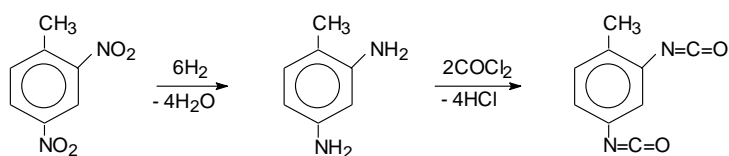
İzopropilbenzolun dehidrogenləşməsindən isə α -metilstirol alınır:



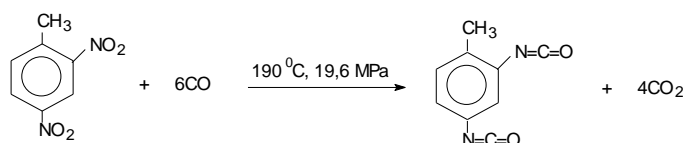
Dietilbenzolun dehidrogenləşməsindən əsasən etilvinilbenzol və divinilbenzol alınır. Onların nisbəti temperaturdan və həcmi sürətdən asılıdır.

2.6. Aromatik karbohidrogenlərin digər çevrilmələri. Şəraitdən asılı olaraq toluolun 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 toluidiizosianatın sintezində istifadə olunur:

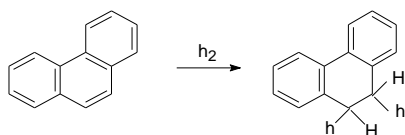


Toluidiizosianatın birbaşa alınması daha səmərəli üsul hesab olunur. Proses maye fazada, metallik kompleks birləşmələr əsasında alınmış katalizatorlar iştirakı ilə, 2,4-dinitrotoluolun karbonilləşməsi ilə aparılır:

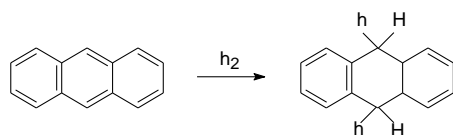


Benzol kimi, naftalin və politsiklik birləşmələr də (fenantren, antrasen, xrizen, piren) Hükkel (4n+2) qaydasına tabe olurlar. Bu birləşmələr də koplana bilər, yəni bir müstəvi üzərində yerləşirlər və onlarda qoşulma yüksəkdir. Buna görə də kondensləşmiş aromatik birləşmələr də benzol kimi elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olurlar.

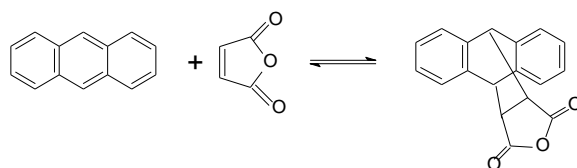
Fenantren molekulunda 9-10 C-C əlaqəsinin təbiəti ikiqat rabitəyə yaxınlaşır. Ona görə də bu əlaqə üzrə birləşmə reaksiyası (məs., halogenləşmə) benzola nisbətən yüksək sürətlə gedir:



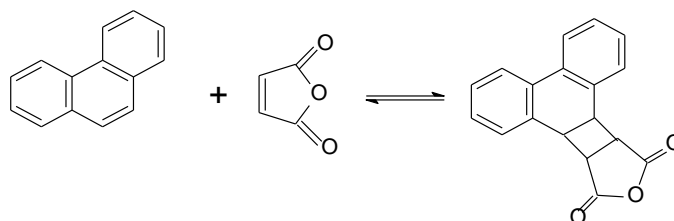
Antrasen molekulunda birləşmə reaksiyası 9 və 10 mezo-vəziyyətlərdə gedir:



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:



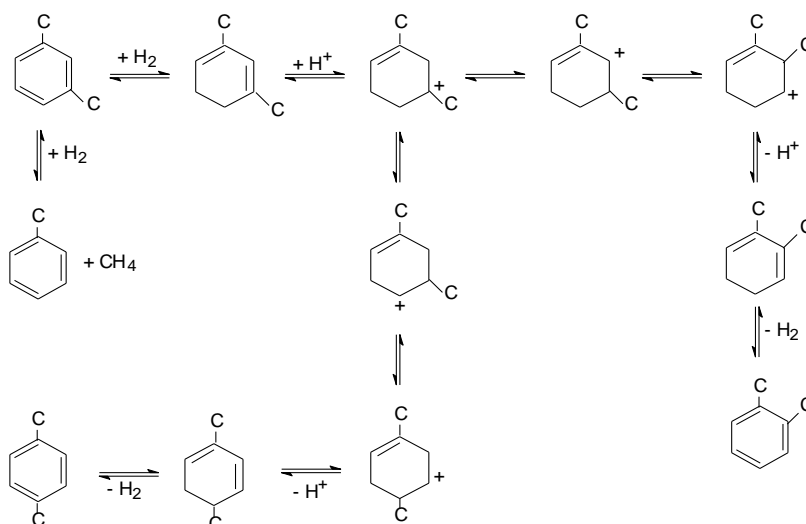
Fraksiyadan antrasen birləşmələri ayrıldıqdan sonra, fenantren və onun törəmələrini malein anhidridi ilə fotokondensləşmə reaksiyası ilə ayırmaq olur:



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 (riforinq şəraitində 493°C temperaturda, 4s⁻¹həcmi sürətlə, hidrogen təzyiqi altında) izomerləşmə prosesinə məruz qalır. Bifunksional katalizator kimi, Pt/Al₂O₃-dən istifadə olunur. Burada Pt-hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici funksiyasını, Al₂O₃-isə aktiv turşu mərkəzlər saxlamaqla proton vermə funksiyasını yerinə yetirir. m-Ksilolun o- və p-ksilollara izomerləşmə reaksiyasının sxemini aşağıdakı kimi yazmaq olar.



p-Ksilolun oktan ədədi m-ksiloldan daha yüksəkdir, ən başlıcası isə o- və p-ksilollar daha qiymətli ilkin birləşmələr hesab olunurlar. o- və p-ksilolların tətbiq sahələri əvvəldə verilmişdir.

MÜHAZİRƏ XI. NEFTİN HETEROATOMLU BİRLƏŞMƏLƏRİ VƏ MİNERAL KOMPONENTLƏRİ

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%) istisnalıq təşkil edir.

Ümumiyyətlə neftin çıxarılma yerindən (bəzi hallarda hətta eyni mədəndən) 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 ($10^{-80}\%$ -dən $10^{-20}\%$ -ə qədər) mikroelementlər də deyilir.

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 (Dobryanskinin 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 köməyi ilə 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.

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 şaxələnmiş 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 olan 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:



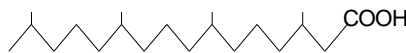
2, 6, 10- trimetil undekanoic turşusu



3, 7, 11- trimetil undekanoic turşusu



2, 6, 10, 14- tetrametil pentadekanoic turşusu



3, 7, 11, 15- tetrametil pentadekanoic turşusu

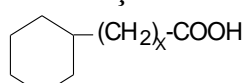
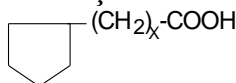
Alifatik sıra turşularının quruluşu həmin fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin quruluşu ilə sıxı surətdə əlaqədardır.

Alitsiklik turşuların miqdarı naften əsaslı neftlərdə daha çox, parafinli neftlərdə isə az olur.

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.

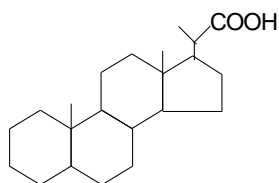
Naften turşularını ilk dəfə 1874-cü ildə Eyxler kerosin fraksiyasını qələvilərlə təmizləyərkən müəyyən etmişdir. Uzun müddət «naften turşuları» termini «neft turşuları» termini ilə eyniləşdirilmişdir. Bu, müəyyən dərəcədə onunla izah olunmuşdur ki, əvvəllər neft çox da dərin olmayan laylardan çıxarılırdı 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 metil qrupları ilə birləşsin:

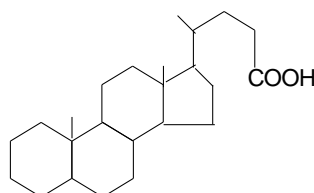


Polimetilen həlqəsi birdən üç qədər metil qrupu saxlaya bilər. Həlqənin bir karbon atomuna iki metil qrupunun (hem-əvəzli) birləşməsi hallarına da təsadüf edilir.

Politsiklonaften turşuları, molekulu təşkil edən bütün həlqələrin, əsas etibarilə altıüzvlü həlqələrin vahid bir sistemdə kondensləşməsi kimi qəbul olunur. Kondensləşmiş polimetilen həlqəli turşuların olması barəsində isə hələ heç bir məlumat yoxdur. Neftin tərkibində üçhəlqəli naften turşularının miqdarı (0,05%, neftə görə) iki və birhəlqəliyə nisbətən az olur. Tetratsiklik naften turşularının miqdarı 0,033%-dən az olur. Bu növ turşular (steroid quruluşu) son vaxtlar identifikasiya edilmişdir:

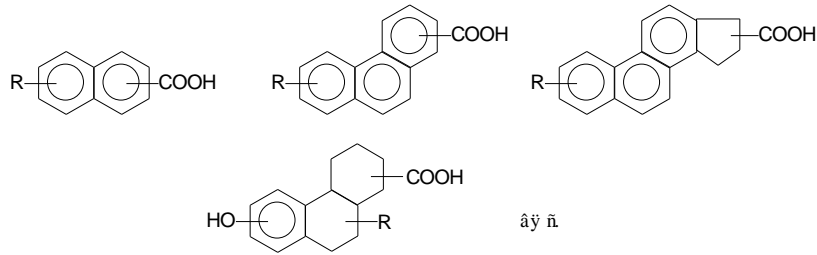


ay



Pentatsiklik turşuların hələlik bir nümayəndəsi ayrılaraq identifikasiya edilməmişdir.

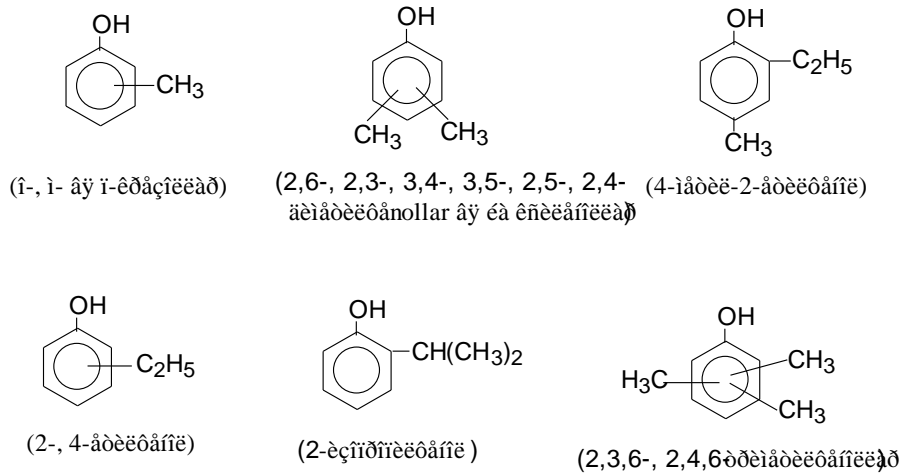
Neftin tərkibində alifatik və naften turşularından başqa müxtəlif aromatik və qarışıq (hibrid) quruluşlu naften-aromatik turşular da olur:



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 radikallı doymuş həlqə saxlaması da inkar edilmir. Fenol hidroksili saxlayan birləşmələrdə aromatik həlqələrin sayı artdıqca, alkil qruplarının sayı azalır.

Fenol sırası birləşmələri, oksidləşdirici-reduksiyaedici xassəli, yüksək reaksiyayağırmə 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 sudan və ya neft məhsullarından səmərəli ayrılma üsulunun işlənilib hazırlanması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu həm də ekoloji cəhətdən faydalıdır.

ABŞ-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 çarpanı ketonlardır.

Neftin neytral oksigenli birləşmələrinə həmçinin mürəkkəb və sadə efirlər də

daxildir.

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 qarışığa 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 sikativ (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 təsirindən parçalanmasının qarşısını alır. Alüminium duzlarının skibidarda məhlulundan lak kimi istifadə olunur.

Neft turşularının natrium duzunun dixloretanla qarşılıqlı təsirindən 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.

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.

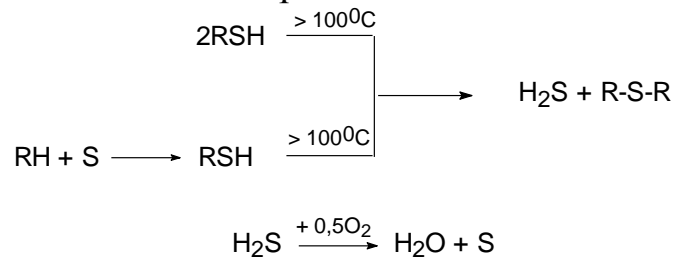
Neftin oksigenli birləşmələri kimi, kükürlü birləşmələr də fraksiyalar üzrə bərabər paylanmır. Adətən fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqca onların miqdarı da artır.

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 qədər ayrılaraq identifikasiya edilmişdir.

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 (0.001-0.1%-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 görüldüyü 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 (korroziyaedici 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. Alkilmerkaptanların quruluşunda olan maraqlı xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, SH-qrupu əsas etibarilə ikili və üçlü karbon atomuna (çox az hallarda birli) birləşmiş olur:

Düz və şaxələnmiş alifatik sıra merkaptanları (tiollar):

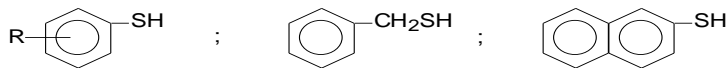


Beş və altüzvlü tsiklik merkaptanları:



$$x = 4, 5$$

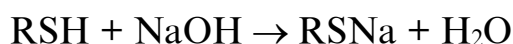
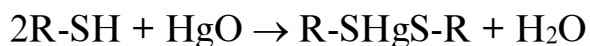
Aromatik sıra merkaptanları:



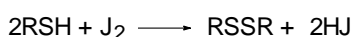
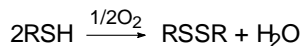
Daha mürəkkəb qarışıq quruluşlu merkaptanlar.

Bütün merkaptanlar, xüsusilə onların kiçik nümayəndələri çox kəskin xoşa gəlməyən iyliyərlər.

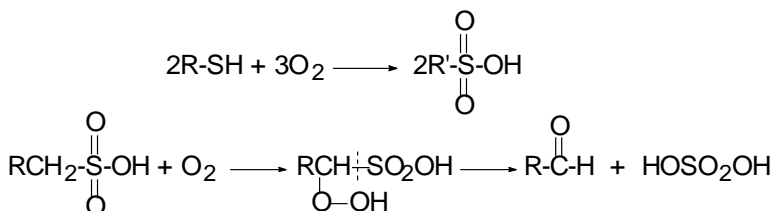
Merkaptanlar yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik birləşmələrdir. Onlar zəif turşu xassəsinə malik birləşmələr olduğuna görə ağır metalların oksidləri və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun merkaptidlərə çevrilirlər:



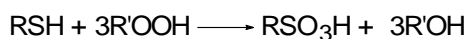
Merkaptanların molekul kütləsi artdıqca onların əmələ gətirdiyi merkaptidlərin suda hidrolizi asanlaşır. Buna görə də yüksək molekul kütləli merkaptanların neft və neft məhsullarından qələvilərin köməyi ilə ayrılması çətinləşir. Merkaptanlar aşağı temperaturda (25°C) zəif oksidləşdiricilərin təsirinə 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:

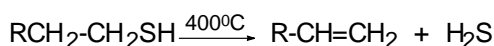
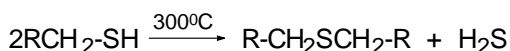


Merkaptanlar neft və neft məhsullarının tərkibində əmələ gələn hidroperoksidlərin təsiri ilə asanlıqla oksidləşir və nəticədə uyğun sulfoturşu və spirt alınır:



Reaksiyanın sxemindən görünür ki, merkaptanlar neft karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin qarşısını alır. Digər tərəfdən isə alınan sulfoturşu metal səthlərini korroziyaya uğradır.

Merkaptanlar, xüsusilə onların yüksək molekul homoloqları termiki cəhətdən davamlı birləşmələr deyil və 100°C temperatura qədər parçalana bilər. 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 stabilləşdiricir kimi tətbiq olunur. 3-5-Ditretbutil-4-hidroksibenzilmerkaptan yüksək keyfiyyətli antioksidləşdirici kimi reaktiv yanacaqlarına əlavə olunur.

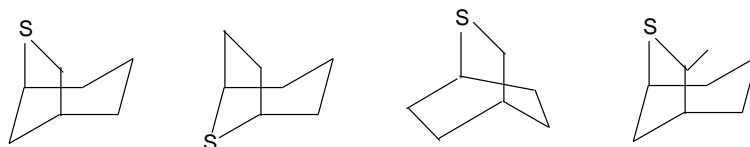
Sulfid və disulfidlər. Sulfidlər (tioefirlər) praktiki olaraq bütün neftlərdə, hətta az kükürlü Bakı neftlərində belə olur. Neftin benzin və orta fraksiyalarında sulfidlərin miqdarı daha çox olur. Neftin kükürlü birləşmələrinin ümumi miqdarının 50-70%-i göstərilən fraksiyaların tərkibinə daxil olur. 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.

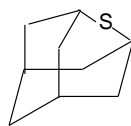
Tsiklik sulfidləri (tiotsiklan) termiki davamlılığına görə (III), başqa xassələrinə (fiziki-kimyəvi) görə isə (II) qrup kükürlü birləşmələrə daxil etmək olar.

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.

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 tiadamantan tipli birləşmələr



Ancaq neftin orta fraksiyalarında alkiləvəzli bitsiklik sıranın birləşmələri daha çox yayılmışdır.

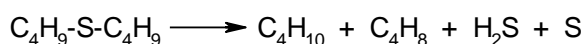


R_1 — $R_2 = CH_3$ — C_2H_5 ; $X = 2 - 6$

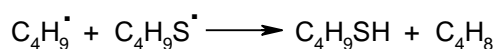
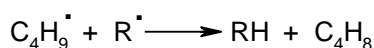
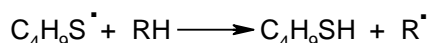
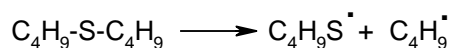
Neftdə aromatik həlqə saxlayan bi- və politsiklik kükürlü birləşmələrin miqdarı az olur.

Neftin tərkibində disulfidlərin miqdarı isə çox azdır (fraksiyadakı bütün kükürlü birləşmələrə görə 7-15%). Disulfidlər kimyəvi xassələrinə görə sulfidlərə çox oxşayır, ancaq onlardan daha aktivdirlər.

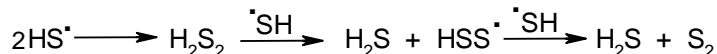
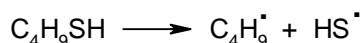
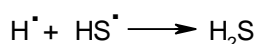
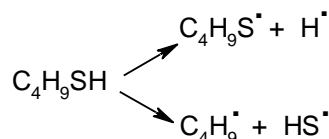
Sulfidlər termiki cəhətdən merkaptanlara nisbətən davamlı birləşmələrdir. Aromatik və tsiklik sulfidlər, alifatik sıra sulfidlərindən daha davamlıdır. Məsələn, alifatik sıra sulfidləri 400°C temperaturda parçalandığı halda aromatik və tsiklik sulfidlər 400-450°C və daha yüksək temperaturda parçalanır. 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:

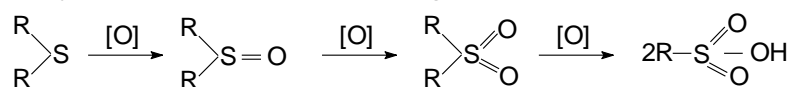


Həmin şəraitdə əmələ gələn merkaptan iki istiqamətdə radikallara parçalana bilər:

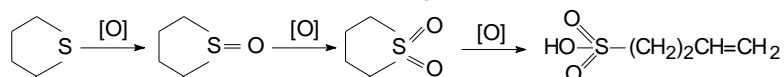


Katalitik krekinq prosesi zamanı katalizator kimi işlədilən alümosilikatların təsiri ilə sulfidlər hidrogen-sulfid, merkaptan və uyğun karbohidrogenlərə parçalanır.

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 sulfoturşular 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.

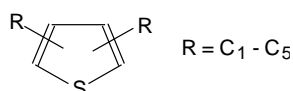
Sulfidlər xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində işlədilir. Məsələn, sulfid və sulfooksidlər flotoreagent, səthi-aktiv maddələr, plastik kütlələr üçün plastifikatorlar, herbisid, insektisid, funqisid, boyaların və dərman maddələrinin sintezində ilkin maddələr kimi, oksidləşmə məhsulları olan sulfooksidlər, sulfonlar, sulfoturşular isə həlledici və bir çox metalların sulu məhlullardan ayrılmasında ekstragent kimi işlədilir.

Sulfidlər və sulfoksidlər metalların korroziyasının və yağların oksidləşməsinin qarşısını alan effektiv antioksidləşdiricilər hesab olunurlar.

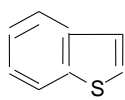
Həlqəvi quruluşlu kükürlü birləşmələr. Həlqəvi quruluşlu kükürlü birləşmələrə aid olan sulfidlər haqqında yuxarıda ətraflı məlumat verildi. Burada isə yalnız termiki cəhətdən daha stabil tiofen və onun törəmələri haqqında məlumat verilir.

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.

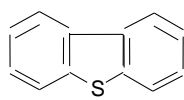
Tiofen və onun törəmələri aşağıda göstərilən quruluşlarda neftin tərkibinə daxil olur:



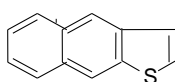
Alkil qrupları 2-, 3-, 2,3-, 2,4-, 2,5- və 3,4-vəziyyətlərdə ola bilər. Neftin tərkibində alkiltiofenlərin miqdarı az, benzo-, dibenzotiofenlər və hibrid quruluşlu tiofenlərin miqdarı isə çox olur:



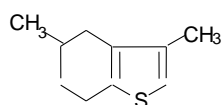
ááíçîðèîðáí



äëääíçîðèîðáí

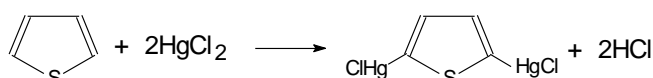
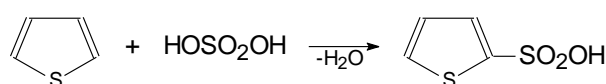


íàðòòìðèîðáí

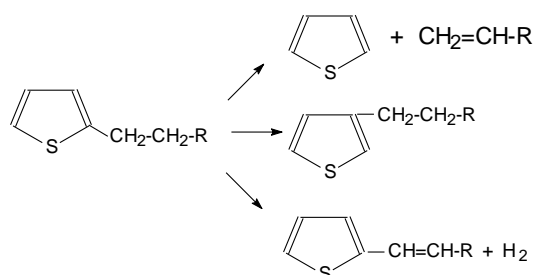


3,5-äèìáðèèðáðððà-
ùèääðíááíçîðèîðáí

Tiofenlərin daha mürəkkəb quruluşlu törəmələri isə 350°C-dən yuxarı temperaturda qaynayan neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olur. Tiofenin ən əhəmiyyətli reaksiyaları elektrofil əvəz olunma və metallaşma reaksiyalarıdır:



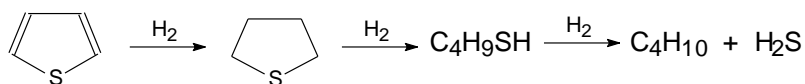
Alkiltiofenlər katalitik dealkilləşmə, izomerləşmə və dehidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalır:



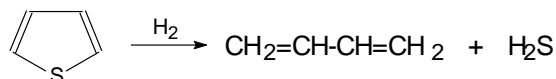
Tiofen və onun törəmələrindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur. Məsələn: mülayim şəraitdə üzvi və polimer maddələrin sintezində, yağlara və yanacaqlara əlavələr, bitkilər üçün boy maddələri, dərman maddələri kimi və s.

Tiofen və onun törəmələri, eləcə də başqa sinif kükürlü birləşmələr asanlıqla

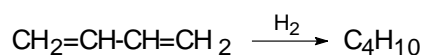
hidrogenləşmə prosesinə məruz qalır. Kükürlü birləşmələrin katalitik hidrogenləşməsi aşağıda göstərilən reaksiya sxemləri üzrə gedir:



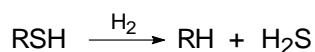
Son vaxtlar isə müəyyən edilmişdir ki, hidrogenləşmə ilk növbədə C-S əlaqəsi üzrə gedir:



Əmələ gələn butadien həmin şəraitdə butana qədər hidrogenləşir:



Merkaptanlar uyğun karbohidrogenlərə



sulfid və disulfidlər isə əvvəl tiollara, sonra isə uyğun karbohidrogen və hidrogensulfidə 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.

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.

Adsorbsion xromatoqrafiya üsulu ilə kükürlü birləşmələrlə yanaşı aromatik birləşmələr də ayrılır.

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 fraksiyalarının tərkibindən kükürlü birləşmələri təmiz ayırmaq mümkün olmur. Ayrılmış konsentratın tərkibində müəyyən qədər aromatik və başqa heteroatomlu birləşmələr də olur.

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 molekul kütlələri artdıqca onların bu üsulla ayrılması çətinləşir. Müxtəlif növ neft məhsullarının tərkibindən kükürlü birləşmələrin ağır metalların duzlarının köməyi ilə ayrılması nisbətən yaxşı nəticə verir.

Demək olar ki, kükürlü birləşmələrin sənaye miqyasında ayrılması üçün hələ də tam qənaətbəxş bir üsul işlənib hazırlanmamışdır.

Tiolların qələvilərlə, sulfid və disulfidlərin isə sulfat turşusu ilə ekstraksiyası sənaye üçün əhəmiyyətli üsul hesab olunur.

4. Neftin azotlu birləşmələri

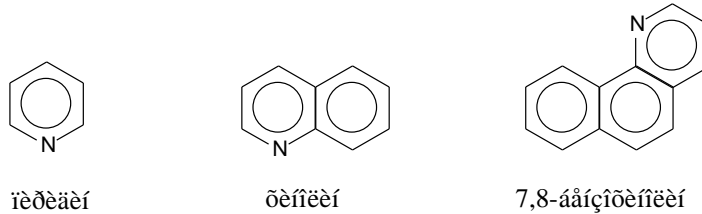
Neftin tərkibində azotun miqdarı çox nadir hallarda 1%-dən çox olur. Neftin yerləşdiyi layın dərinliyi və yaşı artdıqca azotun miqdarı azalır və bu miqdar neftin təmasda olduğu süxurların təbiətindən az asılıdır.

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.

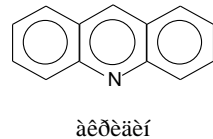
Yağ fraksiyalarında əsasi xassəli birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24%1-37%3%-ni təşkil edir. Yağ fraksiyaları təmizlənərkən onun tərkibində olan azotlu birləşmələr də ayrılır.

Yanacaqların tərkibinə daxil olan azotlu birləşmələr başqa sinif birləşmələrlə birlikdə yanma prosesinə məruz qalır. Azotlu birləşmələr də yanarkən atmosferi çirkləndirir (azot oksidlərilə).

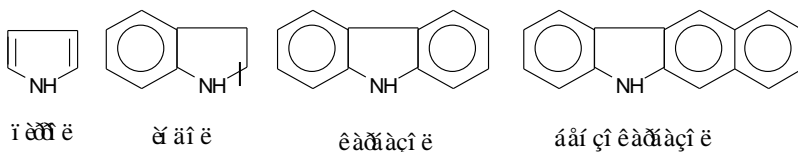
Hazırda neft və onun fraksiyalarından 50%-dən çox əsasi xassəli fərdi azotlu birləşmələr ayrılmışdır. Bunlara – mono-, di- və trimetilpiridinlər və ya metilxinolinlər, həmçinin onların metil qrupu ilə yanaşı etil-, propil-, həmçinin izopropil-, butil-, tsiklopentil və başqa törəmələri aiddir.



Akridin quruluşlu birləşmələrə çox az təsadüf edilir:



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.

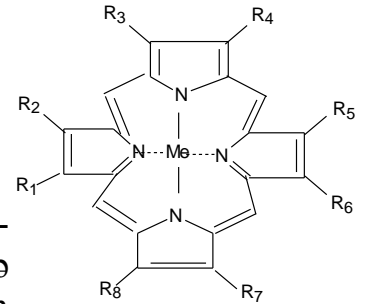
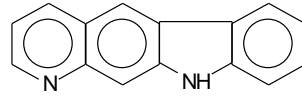
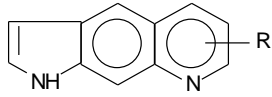


Neftin tərkibində pirrolun özünün olması müəyyən edilmiş, lakin onun sadə alkil

törəmli nümayəndələrinə isə hələ təsadüf edilməmişdir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca, neytral azotlu birləşmələrin miqdarı artır, əsasi xassəliyələri 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:

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 yenidən paylanmasında 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.

Neft distillatlarının hidrotəmizlənməsi zamanı azotlu birləşmələr karbohidrogenlərə və azota qədər reduksiya olunur.

Ümumiyyətlə azotlu birləşmələrin sənaye miqyasında ayrılması üçün hələ də səmərəli üsul işlənilib hazırlanmamışdır. Fenolla selektiv ekstraksiya - azotlu birləşmələrin ayrılma üsullarından biri hesab olunur.

Neft porfirinlərindən polimerləşmə proseslərində tənzimləyici 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 kükürlü mazutlar yandırılarkən göstərilən birləşmələr qurğuların korroziyasının qarşısını müəyyən qədər alır.

5. Qatran-asfalten maddələr

Qatran-asfalten maddələr (QAM) müəyyən üzvi birləşmələr sinfinə aid olmayan

hibrid quruluşlu, mürəkkəb qarışıqdan ibarətdir. QAM-ın molekullarının tərkibinə kükdür, 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-ın miqdarı 40%-dən 60-70%-ə qədər dəyişir. Aromatik, aromatik-naften 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.

Distilləni 450-500°C temperatürə qədər apardıqda qalıq-qudronun tərkibində olan birləşmələrin molekul kütləsi 400 və molekulda karbon atomlarının 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.

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-sulfidə həll olmayan maddələr; 2) karbenlər – karbon-sulfidə 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 olmur. Onlar təbii asfaltitlərin tərkibində olur.

Maltenlər adsorbsion xromatoqrafda (silikogel və ya alüminium-oksidi üzərində) yənidən 5 fraksiyaya ayrılır: parafin-naften, mono-, bitsiklik aromatik birləşmələr, toluol və spirt-toluol qatranı. Bəzən birinci fraksiya (parafin-naften) karbamid və tiokarbomidlə kompleks əmələ gətirmə qabiliyyətlərinə görə n-parafin, izoparafin və politsiklanlara ayrılır. İlk üç fraksiya yağ fraksiyalarının komponentləri olub, distillə zamanı qalıq (qatran-asfalten) tərkibində qalır. Göstərilən fraksiyaların sıxlığı vahiddən kiçikdir, molekul 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 törədiciyələri) də deyilir. Asfaltenlər üçün ən geniş yayılmış meyar, onların aşağı temperaturda qaynayan parafinlərdə həll olmamasıdır. İstifadə olunan C:H nisbəti və molekul kütləsi həlledici göstərici hesab edilə bilməz. Çünki element tərkibinə görə kənara çıxmalar 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
Molekul kütləsi	400-1800	1800-2500
Quruluş xassəsi	Amorf	metalaoksar

Verilmiş müqayisədən görüldüyü 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 molekul düzümlü quruluşun olmamasıdır. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, qatranlar yağ karbohidrogenləri ilə asfaltenlər arasında olan sahəni əhatə edən maddələrdən ibarətdir. Məhz polidispersliyə, molekul 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 yüksəkmolekullu, heteroatomlu, polidispers, amorf maddələrini qatranlara aid etmək olar. Parafinlərdə (C₅-C₈) həll olmayan, neftin heteroatomlu birləşmələrindən təşkil olunan, molekullararası qarşılıqlı təsirin yaranmasında əhəmiyyət kəsb edən, lazımi molekul kütləsinə və molekul düzümlü quruluşun yaranmasına imkan verən və aromatiklik dərəcəsinə malik olan maddələr asfaltenlərə aid edilir.

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 tapmamışdır. 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.

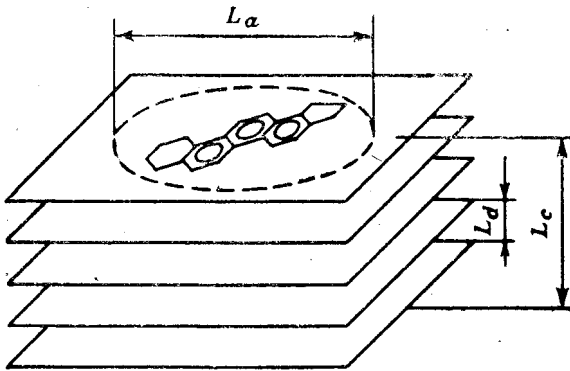
Neftin tərkibində qatran maddələrin miqdarının çox olmasını və həmçinin ağır qatranlı neftlərin sənayedə istehsalə daxil edilməsini nəzərə alaraq, dünya alimləri (son illərdə) qatranların kimyəvi tərkibinin və xassələrinin öyrənilməsinə xüsusi diqqət yetirirlər. Hələlik bununla əlaqədar əsas istiqamət daha çox hidrokrekinq prosesi ilə qatranın yüngül ənənəvi neft məhsullarına çevrilməsi hesab olunur. Lakin şübhəsiz ki, qatran maddələrin tərkibinin daha dərindən öyrənilməsi gələcəkdə onlardan daha sə-

mərəli istifadə etməyə imkan yaradacaqdır.

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 krioskopiya 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.

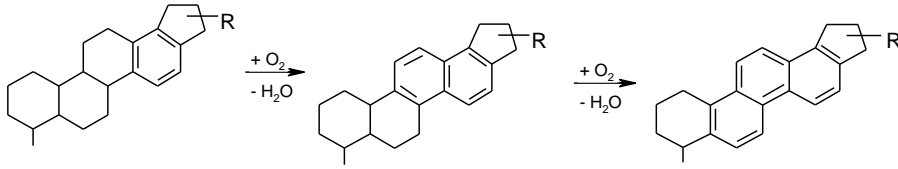
Asfalten molekulunda üç kondensləşmiş aromatik həlqə olduğuna görə onların quruluş fraqmenti praktiki olaraq müstəvi fəza quruluşunda olur. π -Elektron buludu və fraqmentlərdə olan polyar qruplar hesabına asfalten molekulları paralel müstəvi təbəqələr şəklində paçkalarda yığılır. Rentgen quruluş analizi vasitəsilə paçkaların müstəviyə perpendikulyar oxa nisbətən qeyri-müntəzəm 4-5 paralel təbəqələrdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir.



Şəkil 1. Asfalten hissəciklərinin quruluşu

Təbəqələrin diametri (L_a) və paçkaların qalınlığı (L_c) 1,2-1,8 nm, təbəqələr arasında məsafə (L_d) 0,35-0,37 nm-dir.

Belə psevdosferik hissəciklər kolloid ölçülü bərk fazalardan ibarətdir. Asfaltenlər 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 asfaltenlər bərk faza şəklində ayrılır. Qudron və ya bitumlarda olan asfaltenlər kimyəvi cəhətdən az aktivdir və termiki davamlıdır. Asfaltenlər 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 asfalten hissəcikləri əmələ gəlir. Yağ və qatranın yaratdığı solvat təbəqə asfaltenin sonrakı oksidləşməsinin qarşısını alır və beləliklə asfaltenlər oksidləşmənin son məhsulu kimi toplanır. Oksidləşmiş qudrunun tərkibində asfaltenin miqdarı artdıqca onun öz-lülüyü də artır və o, tədricən kül və gel quruluşlu bituma çevrilir.

Kimyəvi xassələri. Əvvəllər, qatran-asfaltenlərin inert maddələr olması qəbul olun-sa da, 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 əvəzedicilər aiddir. Göstərilən mərkəzlər üzrə əvəzolma reaksiyaları gedir. Hazırda asfaltenlərin xlorlaş-ma, sulfolaşma, sulfooksidləşmə, xlormetilləşmə, kondensləşmə kimi reaksiyaları öyrənilmişdir. QAM-da aromatik və heterotsiklik fraqmentlərin çoxəvəzli və kondens-ləşmiş formada olması, onların göstərilən reaksiyalara daxil olmasına son dərəcə kö-mək edir.

Sulfolaşma. Bu reaksiya əhəmiyyətli məhsul almaq üçün asfalten 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 sulfo-kationit alınır.

Sulfooksidləşmə. QAM-ın kükürd-oksidi (IV) ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əsasən oksidləşmə reaksiyaları gedir. Bu zaman QAM-da karboksil, onların anhidridləri, kar-bonil, aldehid, hidroksid (fenol) və efir kimi funksional qruplar əmələ gəlir. Sulfoqrup isə demək olar ki alınmır, yalnız sulfoksid qrupu əmələ gəlir.

Halogenləşmə. QAM-ın halogenləşməsi molekulyar və əlaqəli halogenlərlə aparıla bilər.

Molekulyar xlorla xlorlaşma dördxlorkarbonada 0,5-8 saat müddətində xlor axı-nında aparılır.

Xlormetilləşmə. Bu, QAM-ın ən əhəmiyyətli modifikasiyalarından biri hesab olu-nur. Çünki xlormetilləşmə prosesində ilkin maddənin bütün əhəmiyyətli xassələri saxla-nılmaqla polifunksional QAM alınır. Asfalten konsentratının xlormetilləşməsi maye fazada aparılmışdır. Reaksiya çox mülayim şəraitdə, əlavə proseslər getmədən, reak-siyayagirmə qabiliyyətinə malik - CH_2Cl qrupları saxlayan QAM-ın alınması ilə gedir.

Xlormetilləşmə məhsulundan (XMM) müxtəlif məqsədlər üçün bilavasitə və ya müxtəlif sintezlərdə ilkin maddə kimi istifadə oluna bilər.

Poli- və sopolikondensləşmə. QAM, tərkibində olan aromatik və heterotsiklik fraqmentlər hesabına turş mühitdə aromatik birləşmələrlə və onların törəmələri ilə kondensləşmə və sopolikondensləşmə reaksiyalarına daxil olur. Alınmış sopolikonden-satlar yeni məhsul mənbəi kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunlar əsasında bir çox qiymətli törəmələr alına bilər. Məs., formalitdən xlormetilləşmə, sonra isə aminləşmə nəticəsində makroməsəmali anionit, fosforlaşma ilə fosfat kationiti alınmışdır. Forma-litin su-spirit mühitində (pH=1,5) γ -şüaların təsiri ilə oksidləşməsindən fenol, karboksil və karbonil qrupları saxlayan məhsul alınmışdır. Fenol və formalitlərin oleumla sulfo-

laşmasından qüvvətli turşu kationiti əmələ gəlir. Furan-formaldehiddən yüksəkkeyfiyyətli karbon adsorbentləri almaq üçün xammal kimi istifadə olunmuşdur.

Oksidləşmə. Bu reaksiya iki məqsədlə: asfaltenlərin 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.

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.

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 polifunksional 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.

Molekuldaxili 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.

Son vaxtlara qədər neftdə olan mikroelementlərin miqdarı və tərkibi yalnız onun külünün spektral analizi ilə təyin edilirdi. 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 kükürlü neftlərdə vanadiumun, az kükürlü 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.

MÜHAZİRƏ XI. NEFT MƏHSULLARINDA DOYMAMIŞ KARBOHİDROGENLƏR 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 olmur.

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 görüldüyü 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.

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.

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.

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 C₄- 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.

1980-ci ildə ABŞ-da etilenin təxminən yarısı polietilenin istehsalına, 20%-i etilenoksidin, 12%-ə qədəri vinilxlorid və dixloretanın, qalan hissəsi isə etil spirti, asetaldehyd, 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.

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 kar-

bohidrogenlərin ayrılması, qazların qurudulması, qazfraksiyalaşdırma, hidrogen-sulfidin, karbon-4-oksiddin və asetilenin ayrılması mərhələlərilə aparılır.

Piroliz qazlarını ayırmaq üçün piroliz məhsulları ilkin 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.

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 karbohidrogenlərdən 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.

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.

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, mənfi 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:

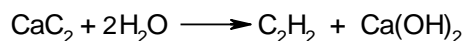


Parçalanma, oksigen iştirak etmədən, uyğun fəallaşdırıcılar (qılgılcım, sürtülmədən qızma) olduqda baş verir və 0,2 MPa təzyiqə qədər parçalanma yerli xarakter daşıyır və təhlükəli hesab olunmur. Daha yüksək təzyiqdə isə parçalanma, 1000m/san-dən artıq sürətlə yayılan detonasiya dalğası xarakterli partlayış 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 ol-

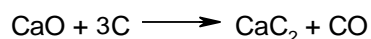
ması (həcmə): metanolda - 11,2, asetonda - 23, dimetilformamiddə 32, N-metilpirrolidonda - 37, suda – 1-dir. Asetilenin belə yaxşı həll olması onun istehsalında və başqa qazlardan ayrılmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Asetilenin alınması üçün iki üsul mövcuddur: daha qədim üsul - kalsium-karbiddən və yeni üsul – karbohidrogenlərdən 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-oksit və koksdan alınır:

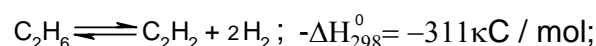
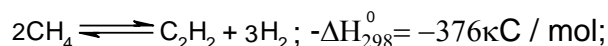


Karbid üsulunun «quru» və «yaş» növləri mövcuddur. «Yaş» üsulda tullantı kimi prosesi çox mürəkkəbləşdirən əhəng südü alınır. «Quru» üsul iqtisadi cəhətdən daha əlverişli hesab olunur. Çünki proses zamanı quru əhəng alınır.

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.

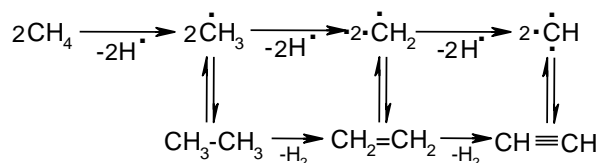
Asetilenin karbohidrogen xammalından alınması. Asetilenin alınması üçün karbohidrogen xammalı kimi əsasən təbii qazdan – metandan istifadə olunur. Asetilənlə yanaşı etilen də almaq üçün bəzi hallarda propan və benzindən də istifadə olunur.

Təbii qazın pirolizindən asetilenin alınmasında ən başlıca çətinlik lazım olan yüksək temperaturun alınması və eyni zamanda həmin istiliyin saxlanmasıdır (asetilenin metandan alınmasının endotermik reaksiyasında):



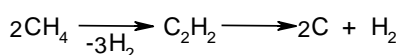
Qeyd olunduğu kimi, bu reaksiyalar endotermikdir, tarazlıq yalnız 1000-1300°C temperaturda soldan sağa istiqamətlənir. Lakin prosesi təcrübi təmin etmək, yəni onun sürətini artırmaq üçün daha yüksək temperatur tələb olunur: metan üçün 1500-1600°C, maye karbohidrogenlər üçün isə 1200°C.

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 ayrılması və təmizlənməsi onun müxtəlif həlledicilərdə həll olmasına əsasən aparılır. Adətən qaz əvvəlcə hisdən, 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 qarıışıqların, metilasetilen, propadien və karbon-4-oksidin miqdarı 0,1-0,3% təşkil edir.

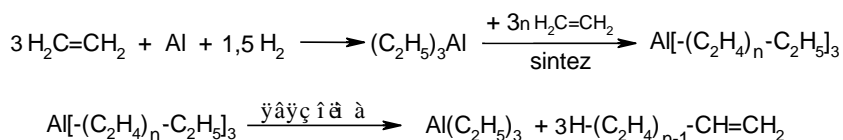
Piroliz üsulu ilə asetilenin alınmasının üstün cəhəti prosesin bir mərhələdə getməsidir. Bu zaman kapital qoyuluşu az tələb olunur və az enerji sərf olunur (elektrokreqinqdən başqa). Lakin alınan qaz qarışığının tərkibində asetilenin qatılığı çox aşağı olur. Onun ayrılması və təmizlənməsi çox mürəkkəb prosesdir

4. Yüksək molekül 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 molekulu 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.

α -Olefinlər etilenin Siqler katalizatoru üzərində oliqomerləşməsindən də alınır. Bu zaman alınan α -olefinlər qarışıq halında olur. Qarışıqın $\approx 50\%$ -ni məqsədyönlü olefinlər C_{10} - C_{14} təşkil edir. Bu üsulla olefinlərin alınma reaksiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



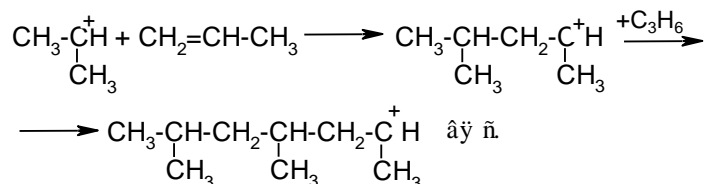
Sintez (zəncirin böyümə reaksiyası) 10MPa təzyiqdə, 100-120°C temperaturda aparılır. Trietilalüminiumun etilə qarışığı 250-320°C temperatura qədər qızdırılır və təzyiq 1MPa-dan aşağı olduqda əvəzətmə reaksiyası gedir.

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 (C_8 - C_{10} , C_{11} - C_{14} və C_{15} - C_{18}) platin katalizatoru üzərində dehidrogenləşməsindən də alınır.

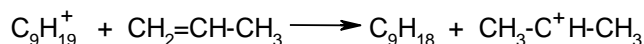
Hazırda səthi-aktiv və sintetik yuyucu maddələrin istehsalında propilenin tetramerindən demək olar ki, istifadə olunmur. Onun əsasında alınan səthi-aktiv maddələrin bioloji parçalanması aşağıdır. Buna görə də propilenin tetramerinin bu məqsədlə tətbiqi məhdudlaşdırılmışdır.

Alkülləşmə üçün istifadə olunan şaxəli olefinlər, neft emalı zavodlarında alınan propan-propilen fraksiyasının oliqomerləşməsindən də alınır. Sonra isə propilen molekulu birləşmə reaksiyasına girərək şaxəli quruluşlu oliqomer

alınır:



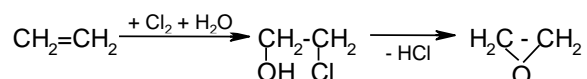
Reaksiyanın müəyyən mərhələsində proton ilkin olefinə ötürülür:



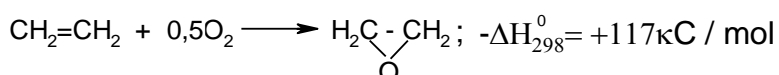
5. Etilen və propilen oksidlərinin istehsalı və tətbiq sahələri

Etilen əsasında istehsal olunan etilen-oksid neft-kimyəvi sintezdə çoxtonnajlı məhsullardan biri hesab olur. 1984-cü ildə dünyada 7,6 mln t etilen-oksid istehsal olunmuşdur.

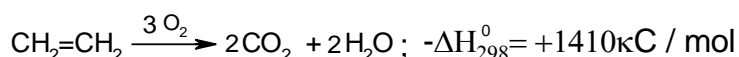
Etilen-oksid əvvəllər aşağıda göstərilən xlorhidrin üsulu ilə alınırdı:



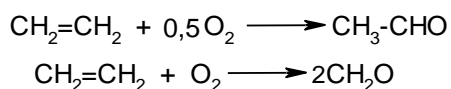
Artıq bu üsul öz əhəmiyyətini itirmişdir. Hazırda etilenin birbaşa oksigenlə oksidləşməsi ən əlverişli üsul hesab olunur. Oksidləşmə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Bu zaman yüksək istiliyin ayrılması ilə etilenin karbon-4-oksida 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.

Proses 200-300°C temperatur intervalında aparılır. Optimal şəraitdə (250-270°C temperatur, 0,3–2MPa təzyiq) etilenin konversiyası 30-50%, selektivliyi isə 60-75% olur.

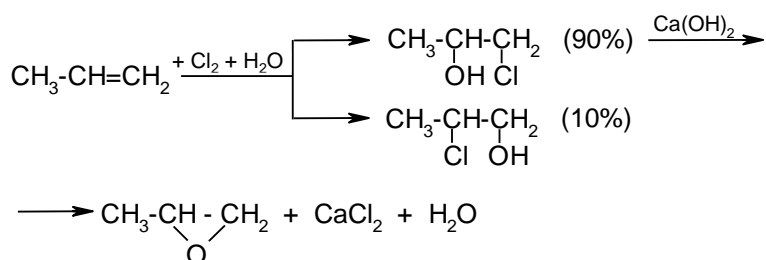
Etilen-oksiddən sənaye miqyasında əsas etilenqlikolin alınmasında istifadə olunur. Etilenqlikol da öz növbəsində antifriz kimi, poliefir qatranların, liflər və örtüklərin istehsalında tətbiq olunur. Etilenqlikoldan səthi-aktiv maddələr, əsasən də qeyri-ionogen qlikol efirləri, etanolamin, müxtəlif növ kauçuklar və s. alınır.

Hazırda propilen-oksidi ağır üzvi sintezdə çoxtonnajlı məhsul hesab olunur. 1983-cü ildə təkə ABŞ-da 717 min ton propilen-oksidi istehsal olunmuşdur.

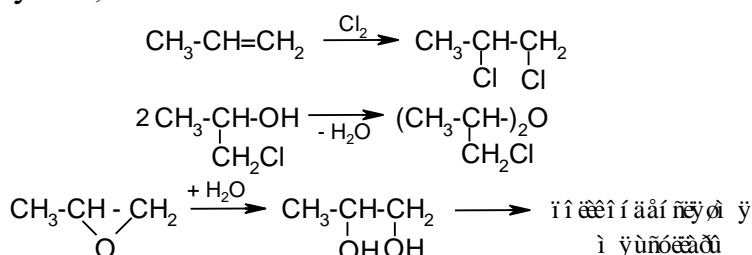
Propilen-oksidi almaq üçün aşağıdakı üsullar mövcuddur: xlorhidrin; elektrokimyəvi; propilenin turşu peroksidləri və ya hidrogen peroksiddə epoksidləşməsi; propilenin molekulyar oksigenlə oksidləşməsi (qaz və ya maye fazada); propilenin karbohidrogen peroksidlərlə oksidləşməsi; qoşulmuş oksidləşmə.

Sənaye miqyasında propilen-oksidi almaq üçün əsas xlorhidrin və propilenin karbohidrogen peroksidlərlə oksidləşməsi proseslərindən istifadə olunur.

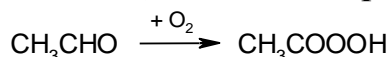
Xlorhidrinləşmə prosesi zamanı aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Əlavə reaksiyalar:

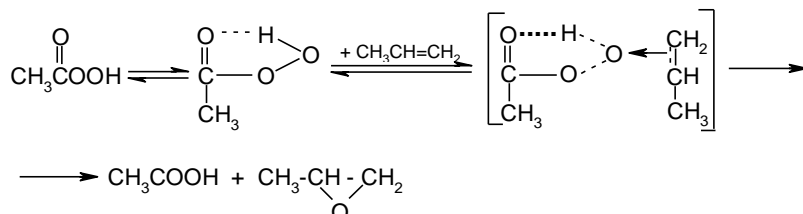


Propilenin sirkə turşusunun hidroperoksidi ilə qarşılıqlı təsirdən propilenoksidin alınması 2 mərhələdə aparılır: a) sirkə turşusunun hidroperoksidinin (STH) alınması:

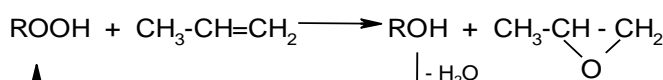


b) alınan STH-in propilenlə qarşılıqlı təsir reaksiyası.

Reaksiya sirkə turşusunun hidroperoksidi ilə propilenin kompleks əmələ gətirməsi nəticəsində gedir. Belə hesab edilir ki, turşunun hidroperoksidi molekul daxili hidrogen rabitəsi hesabına tsiklik quruluşa keçir. Bu zaman ikiqat rabitəyə elektrofil həmlə etmə imkanına malik peroksid oksigenində müsbət yük yaranır:

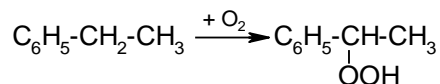


Propilen-oksidi alınma üsullarından biri də propilenin katalizator iştirakı ilə karbohidrogen hidroperoksidlərlə oksidləşdirilməsidir:

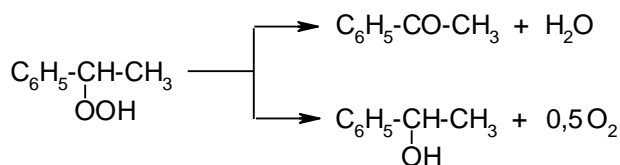


Etilbenzolun hidroperoksidi ilə propilenin epoksidləşməsindən propilen-oksidi və stireolun alınması üç mərhələdə gedir:

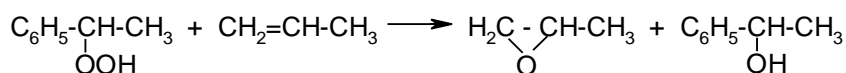
1. Etilbenzolun oksidləşməsi ilə onun hidroperoksidinin alınması:



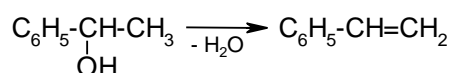
Prosesin bu mərhələsində əlavə məhsul kimi, etilbenzolun hidroperoksidinin parçalanması nəticəsində aseton və metilfenilkarbinol da alınır:



2. Propilenin etilbenzolun hidroperoksidi ilə epoksidləşməsi; bu zaman propilen-oksidi və metilfenilkarbinol alınır:

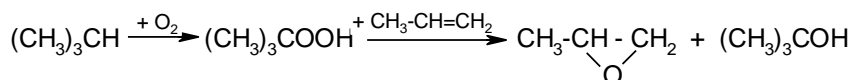


3. Metilfenilkarbinolun (feniletanol) stirola dehidratlaşması:

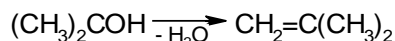


Propilenin üclübutilhidroperoksidi ilə epoksidləşməsi katalizator iştirakı ilə 130°C temperaturda və 2-4 MPa təzyiqdə aparılır.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Alınmış trimetilkarbinol izobutilenə (2-metilpropenə) dehidratlaşır:

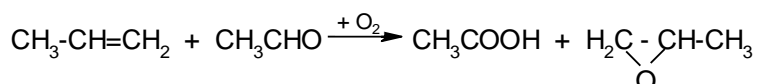


Son vaxtlara qədər işlənmiş molibden katalizatoru bərpa edilmirdi. Lakin bu üsulla propilen-oksidi istehsalının və həmçinin molibden və kobaltın qiymətinin artmasına görə işlənmiş molibden katalizatorunun bərpa edilməsinə başlandı.

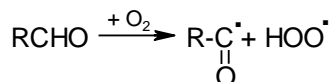
Qoşulmuş oksidləşmə. Qoşulmuş oksidləmə üsulu keçmiş SSRİ-də işlənmişdir. Üsul, doymamış karbohidrogenlərin ilkin olefinə nisbətən daha asan oksidləşən karbonilli birləşmələrlə birgə oksidləşməsinə əsaslanır.

Oksidləşmə həlledicidə, kobalt və misin həll olan duzlarının iştirakı ilə (və eləcə də katalizatorsuz 70-85°C temperaturda və 5-6MPa təzyiqdə) aparılır.

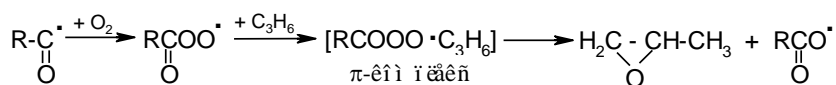
Asetaldehydin (və ya metiletilketonun) və propilenin eyni vaxtda oksidləşməsinə aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



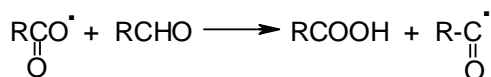
Qoşulmuş oksidləşmə zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir. Fəallaşma karbonilli birləşmələrin oksidləşməsi nəticəsində yüksək sürətlə asil radikalının alınması ilə başlayır:



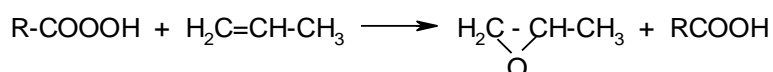
Olefinin epoksidləşməsi, asil radikalından alınan asilperoksid radikalının təsiri ilə gedir. Sonuncu əvvəlcə olefinlə π -kompleksini əmələ gətirir, sonra isə olefin oksidi və turşu radikalına parçalanır:



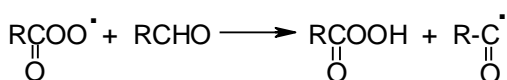
Turşu radikalı ilkin aldehidlə uyğun turşu əmələ gətirir və eləcə də zənciri davam etdirən asil radikalı bərpa olunur:



Propilen-oksidinin əsas hissəsi asilperoksid radikalı, çox az bir hissəsi isə turşunun hidroperoksidi hesabına alınır (Prilejyev reaksiyası):



Turşunun hidroperoksidi asilperoksid radikalının aldehidlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır:



6. Asetaldehidin istehsalı

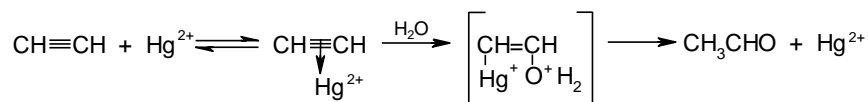
Aldehidlərdən formaldehid, asetaldehid, propion, yağ və yüksək aldehidlər, həmçinin doymamış aldehidlər (akrolein və kroton) daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

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 C_3-C_4 parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi; etilenin birbaşa katalitik oksidləşməsi.

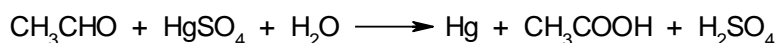
Civə duzlarının iştirakı ilə asetilenin hidratlaşması ilə asetaldehidin alınması (Kuçerov reaksiyası) çox qədim üsul olub, hazırda az əhəmiyyət kəsb edir. Hidratlaşma asetilenin katalizatorun maye təbəqəsinə verilməsilə aparılır:



Reaksiya aşağıdakı mərhələlərlə gedir: əvvəlcə civə birləşməsilə asetilen kompleks əmələ gətirir, sonuncu turşu iştirakında su ilə reaksiyaya girərək parçalanır və asetaldehidə qruplaşır:

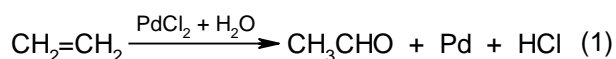


Prosesin çətinliyi civənin bərpa olunmasındadır. Asetaldehid turşu mühitdə ikivalentli civəni sərbəst metala qədər reduksiya edir:

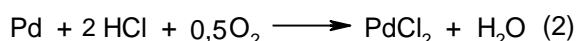


Sərbəst civə ilə qatranvari maddələr bərpası çox çətin olan civə saxlayan şlak (tullantı) əmələ gətirir.

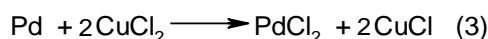
Sənaye miqyasında etanolun (etil spirti) asetaldehidə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi 290-300°C temperaturda mis və ya mis-qələvi katalizatoru üzərində aparılır. Etiləndən asetaldehidin alınma tarixi qədimdir. Hələ 1894-cü ildə Fillips etilenin palladium-xloridin sulu məhlulu ilə qarşılıqlı təsirindən asetaldehidin alınmasını müşahidə etmişdir. Karaş isə 1938-ci ildə susuz mühitdə palladium-xloridin etilənlə kompleks əmələ gətirməsini göstərmişdir. Palladium kompleksinin su ilə qarşılıqlı təsirindən 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)



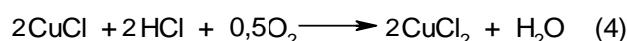
və metallik palladiumun oksidləşməsi, yəni onun bərpası gedir:



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:



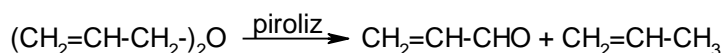
(3) reaksiyası CuCl_2 -in artıqlığı ilə axıra qədər gedir. Sonra isə birvalentli misin ikivalentli misə oksidləşməsi baş verir.



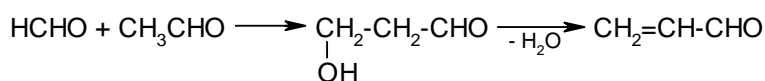
7. Akroleinin istehsalı

Akrolein aşağıdakı üsullarla alınır:

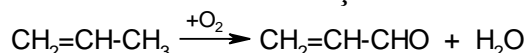
diəllil efirinin pirolizindən:



formaldehidin asetaldehidlə kondensləşməsindən:



və propilenin natamam oksidləşməsindən:

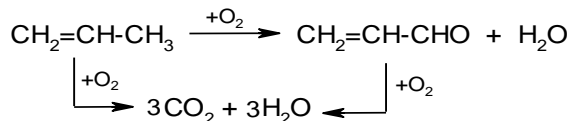


Eyni üsullarla metakroleini də almaq olar.

Formaldehidlə asetaldehidin kondensləşməsindən akroleinin sənaye miqyasında istehsalı 1955-ci ildə ABŞ-da həyata keçirilmişdir.

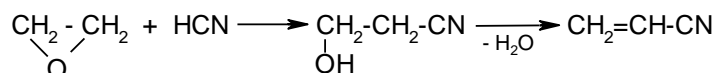
Sənayedə akrolein əsasən propilenin qaz fazada oksidləşməsindən alınır. Hazırda bu üsul iqtisadi cəhətdən daha əlverişli hesab olunduğundan, formaldehid və asetaldehid əsasında alınma üsulunu sıxışdıraraq aradan çıxarmışdır.

Propilenin qaz fazada oksidləşməsindən əsasən akrolein, karbon-4-oksit və su alınır:

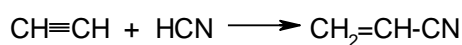


8. Propilenin oksidləşdirici ammonolizi

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 istehsal olunur. Akrilnitril əvvəllər etilen-oksidi və sianid turşusu

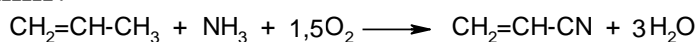


və ya asetilen və sianid turşusu əsasında alınır:



Artıq bu üsullar öz əhəmiyyətini itirmişdir.

İstehsal olunan akrilnitrilin əsas hissəsi propilenin oksidləşdirici ammonolizindən alınır:

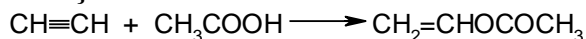


9. Vinilasetat və akril turşusunun etilen sırası karbohidrogenlərindən alınması

Son illər sənayedə kiçik molekullu doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsindən uyğun turşuların (doymuş və doymamış) və onların törəmələrinin (vinil efirləri, anhidridlər) alınması həyata keçirilmişdir.

Vinilasetat çoxtonnajlı neft-kimya məhsullarından biri hesab olunur. O, polivinilasetat emulsiyasının və yapışqanların, polivinil spirtinin, poliasetalların alınması üçün işlədilir. Ondan bəzi sopolimerlərin istehsalında somonomer kimi də istifadə olunur.

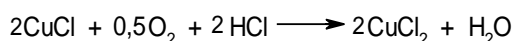
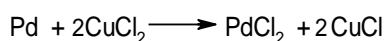
Vinilasetat uzun illər (40 il) əsas etibarilə asetilen və sirkə turşusu əsasında alınmışdır:



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.



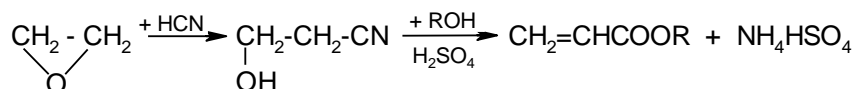
10. Akril turşusunun istehsalı

Akril turşusu və onun mürəkkəb efirləri akril 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.

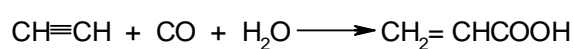
Hazırda sənaye miqyasında akril turşusu və onun efirləri aşağıdakı üsullarla alınır: sianhidrin; Reppe prosesi; keten, akrilnitril və propilenin oksidləşməsi.

1927-ci ildə sənayedə tətbiq olunan sianhidrin köhnəlmiş üsul hesab olunur. Sianhidrin üsulu aşağıdakı reaksiyaların köməyi ilə həyata keçirilir:

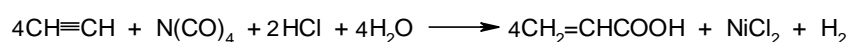


Keçmiş Sovetlər birliyində bu üsulla metil- və butilakrilatlar alınır.

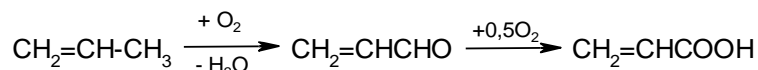
Akril turşusu Reppe prosesində asetilen, karbon-oksidi və su əsasında aşağıdakı reaksiya üzrə alınır:



Karbon-oksid xlorid turşusu iştirakı ilə nikelkarbonil birləşməsi şəklində reaksiyaya daxil olur:



Propilenin akril turşusuna oksidləşmə reaksiyası akroleinin alınması ilə gedir:



Proses zamanı əlavə reaksiya məhsulları kimi asetaldehid, sirkə turşusu, aseton, karbon-2- və karbon-4-oksidi alınır.

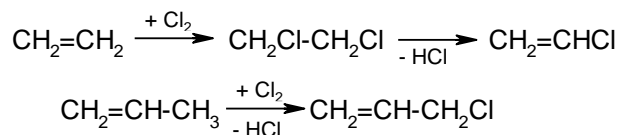
11. Etilen sırası karbohidrogenlərinin halogenli törəmələrinin istehsalı

Neftin parafin sırası birləşmələri bəhsində karbohidrogenlərin halogenləşmə üsulları və onların tətbiq sahələri haqqında qısa da olsa məlumat verilmişdir.

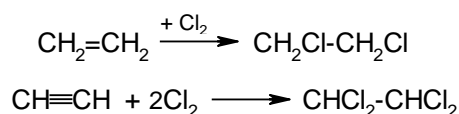
Olefin sırası birləşmələri də, parafin və aromatik sırası karbohidrogenlərində olduğu kimi, hidrogen atomunun halogenlə əvəz olunma reak-

siyalarına və parafinlərdən fərqli olaraq birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Olefinlərin göstərilən reaksiyalarından neft sənayesində geniş istifadə olunur.

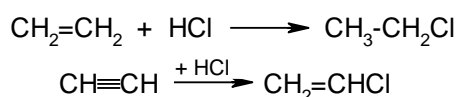
Əvəz olunma reaksiyalarına aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar:



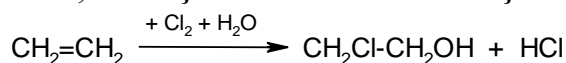
Birləşmə (additiv) reaksiyalarına isə misal olaraq aşağıdakı reaksiyaları göstərmək olar:



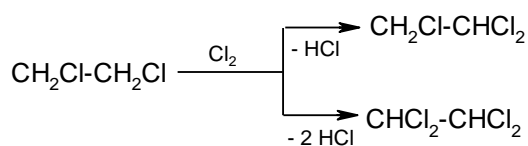
İkiqat və üçqat rabitələrə hidrogen-halogenid də birləşir:



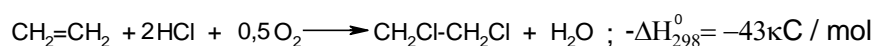
Olefinlər, həmçinin xlor hidrinləşmə reaksiyalarına da məruz qalırlar:



Dixloretan – etilenə xlorun birləşmə reaksiyası ilə alınarkən ayrılan yüksək istilik başqa reaksiyaların da getməsinə imkan yaradır. Məsələn, polixlor törəmələrinin zəncirvari-radikal reaksiya üzrə əmələ gəlməsi:

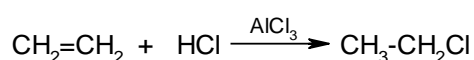


1,2-Dixlorethanın oksidləşdirici xlorlaşma üsulu ilə alınması isə 210-280°C temperaturda aşağıdakı sxem üzrə gedir:

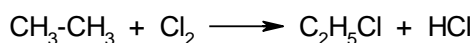


Etilxlorid - tetraetilqurğuşunun alınmasında (əvvəllər), polimer məhsullarının alınması üçün ilkin məhsul (butilkauçuk, etilsellüloza, silisium saxlayan) etilləşdirici və soyuducu reagent keyləşdirici vasitə və s. kimi tətbiq olunur.

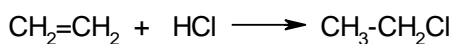
Etilxlorid sənayedə alüminium-xlorid katalizatoru iştirakı ilə maye fazada etilenin hidroxlorlaşması ilə alınır:



Sənayedə etilxloridin etan-etilen fraksiyasından alınması prosesi də işlənib hazırlanmışdır. Proses ardıcıl olaraq iki mərhələdə gedir:

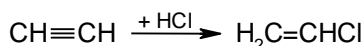
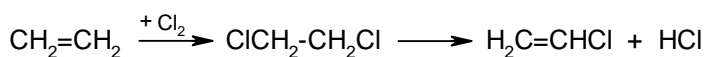


İkinci mərhələdə ayrılan hidrogen-xlorid etileni hidroxlorlaşdırır:



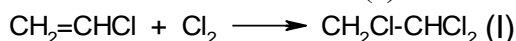
Vinilxloridin alınması. Vinilxlorid ən vacib monomerlərdən biri olub, əsas etibarilə çoxtonnajlı polivinilxloridin istehsalında, həmçinin müxtəlif sopolimerlərin alınmasında somonomer kimi (vinilidenxloridlə, vinilasetatla, metilakrilatla və s.) işlədilir. Vinilxlorid, vinilidenxloridin istehsalında ilkin məhsul hesab olunur.

Vinilxloridin asetilen və etilen qarışığından (kombinə olunmuş üsul) alınması prosesinin birinci mərhələsi etilenin 400-450°C temperaturda termiki xlorlaşması, sonra alınan 1,2-dixlorethanın dehidrohalogenləşməsi və nəhayət ayrılan hidrogen-xloridin asetileni hidroxlorlaşdırması ilə gedir:

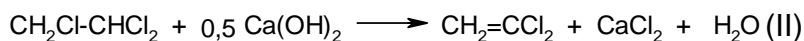


Polixloretilenlərin alınması. Vinilidenxlorid əsas etibarilə polimerlərin, sopolimerlərin, həmçinin freonların və metilxloroformun alınmasında ilkin maddə kimi tətbiq olunur.

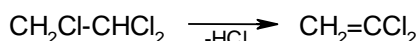
Sənayedə vinilidenxlorid əsasən maye fazada 1,1,2-trixlorethanın əhəng südü ilə qarşılıqlı təsirindən alınır. Bu üsulla vinilidenxloridin alınması iki mərhələdə yerinə yetirilir: maye fazada 20-30°C temperaturda vinilxloridin xlorlaşması ilə 1,1,2-trixlorethanın alınması mərhələsi (I)



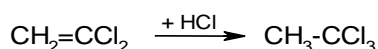
və 100° C temperaturda sonuncunun qələvi iştirakı ilə dehidroxlorlaşması ilə vinilidenxloridin alınması mərhələsi (II). Proses kalsium-hidroksidin artığında intensiv qarışdırılmaqla aparılır. Distillədən istifadə etməklə yüksək təmizliyə malik vinilidenxlorid almaq olur.



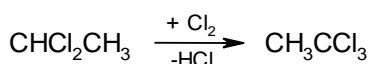
Vinilidenxloridin istehsalı üçün 1,1,2-trixlorethanın 500°C temperaturda termiki dehidroxlorlaşmasından da istifadə olunur:



Son vaxtlar sənayedə vinilidenxlorid əsasında çox yüksək keyfiyyətli həlledici hesab olunan metilxloroform alınır:

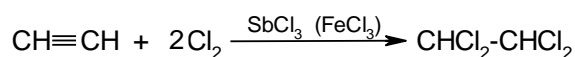


Metilxloroform sənayedə 1,1-dixlorethanın 315-430°C temperaturda xlorlaşmasından da alınır:

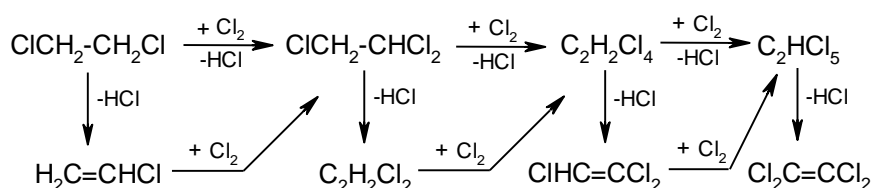


Trixloretillen, sənayedə asetilenin tetraxloretana qədər xlorlaşması və sonra isə tetraxloretanın əhəng südü ilə qələvi dehidroxloraşması ilə alınır. Trixloretillen, həmçinin perxloretillen üsulu ilə etilenin və onun xlor törəmələrinin yüksək temperaturda birgə xlorlaşması ilə də alınır.

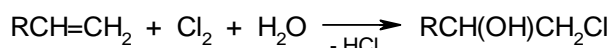
Asetilenin tetraxloretana xlorlaşması 70-90°C temperaturda [asetilen : xlor = 1:2,0-2,05(mol)] aparılır:



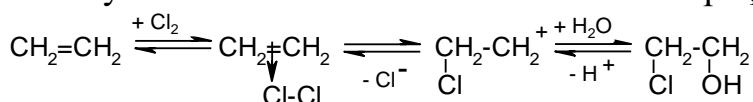
Son vaxtlar tri- və tetraxloretillənlərin istehsalı üçün birgə xlorlaşma və dehidroxloraşma prosesi də tədqiq edilmişdir:



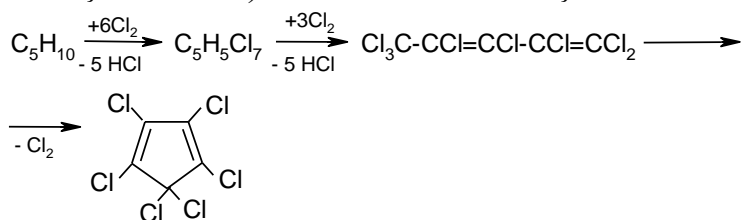
11.1. Doymamış karbohidrogenlərin xlorhidrinləşməsi. Xlorhidrinləşmə olefinlərin sulu məhlulda sərbəst xlorla qarşılıqlı təsir reaksiyasıdır. Bu halda ikiqat rabitə üzrə xlor və hidroksil qrupu birləşir, nəticədə xlorhidrin alınır:



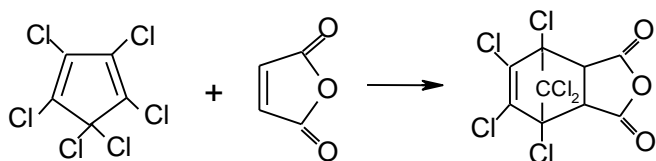
Hazırda elektrofil reagent kimi, xlor molekulunun (HClO-nun deyil) ikiqat rabitə üzrə həmlə mexanizmi daha düzgün hesab olunur. Xlorhidrinləşmə reaksiyası aralıq xlor saxlayan kationun alınması və onun su ilə qarşılıqlı təsiri ilə gedir:



Heksaxloritsiklopentadien pentan-amilen karbohidrogenlərindən ibarət fraksiyanın 500°C temperaturda xlorlaşmasından və ya tsiklopentadienin (dimerinin depolimerləşməsindən) ikimərhələli xlorlaşmasından alınır:



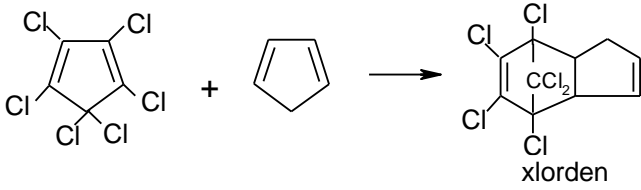
Heksaxloritsiklopentadien 140-170°C temperaturda, malein anhidridi ilə dien sintezi reaksiyası üzrə birləşmə məhsulu (xlrendikov anhidridi) əmələ gətirir:



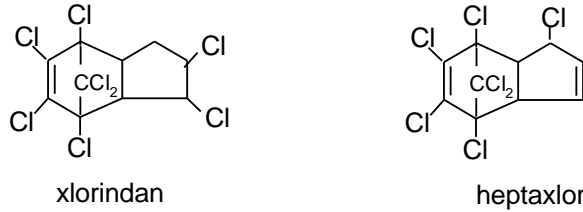
Alınmış bu maddədən yanmayan, öz-özünə sönən, istiyədavamlı polimerlərin tikicisi kimi istifadə olunur.

Heksaxlortsiklopentadien 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 xlorından.

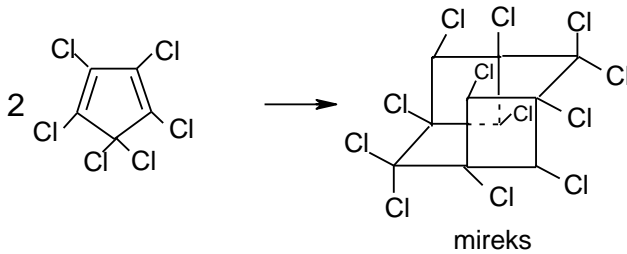
Xlorından və heptaxlor insektisidləri heksaxlortsiklopentadien və tsiklopentadien (dien sintezi) əsasında alınır. Birinci mərhələdə xlorindən əmələ gəlir:



İkinci mərhələdə xlorindən xlorlaşması aparılır: dördxlorlu-karbon məhlulunda 70-75°C temperaturda xlorındanın və ya aşağı temperaturda, katalizator iştirakı ilə isə heptaxlorun alınması baş verir:



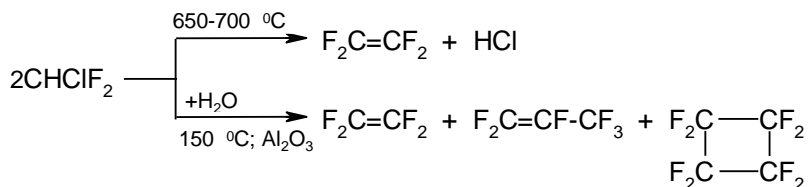
Alüminium-xlorid katalizatoru iştirakı ilə heksaxlortsikloheksadienin dimerləşməsindən mireks adlanan insektisid alınır. Bu birləşmə plastifikator kimi və müxtəlif polimer materiallarına antipren əlavəsi kimi işlədilir.



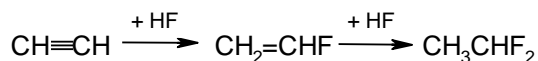
11.2 Etilen və propilen əsasında flüorsaxlayan monomerlərin alınması. Flüorsaxlayan birləşmələr bir sıra özünəməxsus xassələrə malik kimyəvi və termiki davamlı, yüksək dielektrik xassəsinə, mexaniki davamlı, elastik və başqa qiymətli istismar xassələrinə malik polimer materiallarının alınması üçün xammal, 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, vinilidenflüorid, propilenheksaflüorid və propilenheksaflüorid oksidi də istehsal olunur.

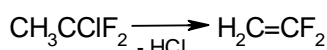
Etilentetraflüorid ($F_2C=CF_2$) – atmosfer təzyiqində mənfi 76,3°C temperaturda kondensləşən qazdır. Sənayedə freon-22-nin ($CHClF_2$) 650-700°C temperaturda piroлизindən və ya onun alüminium-oksidi üzərində su buxarı ilə parçalanmasından alınır:



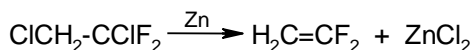
Vinilflüorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$) mənfı 72,2 $^\circ\text{C}$ temperaturda adi atmosfer təzyiqində mayeləşən qazdır. Sənaye miqyasında vinilflüorid aktivləşdirilmiş kömür üzərinə hopdurulmuş civə saxlayan katalizatorların iştirakı ilə asetilen və hidrogenflüorid əsasında alınır:



Vinilidenflüorid - CH_3CClF_2 –nin dehidroxlərlaşmasından alınır:



Bundan başqa, vinilidenflüorid 1,1-diflüor-1,2-dixlorethanın deklərlaşmasından da alınır:



MÜHAZİRƏ XII. SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏR

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 stabilizatorları, flotoreagentlər, hidrofoblaşdırıcılar, antistatiklər, korroziya inhibitorları və s. kimi işlədilir.

SAM-ların müxtəlif təyinatlı 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 щиссяси йуйуьу хассяйя маликдир. Кюмякчи компонентляр вя долдуруьуларла (сода, фосфатлар, натриум-сулфат вя с.) ясас актив маддялярин йуйуьулуьу тясире эцьляндирилир. Беля SAM-larын гарышыьына синтетик йуйуьу васитяляр (СЙВ-ляр) дейилир.

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 ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ üzvi radikallarla) natrium duzları, həmçinin də etilenoksidin müxtəlif üzvi maddələrlə kondensləşmə məhsulları və s. hesab olunur.

Sintetik karbon turşuları əsasında yuyucu vasitələr ilk dəfə olaraq 1916-cı ildə Almaniyada alınmışdır. 1930-cu ildən Almaniyada və 1982-ci ildən ABŞ-da $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ alkil radikallı alkilbenzolsulfonatlar $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ əsasında yuyucu vasitələr istehsalı-

na başlanmışdır. Bunlar, benzolun xlorlaşdırılmış kerosin fraksiyası (keril-xlorid) ilə alkilləşdirilməsi, sonra reaksiya məhsulunun sulfolaşdırılması və nəhayət alınan alkil-sulfoturşunun 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 çıxarımaqdadır. 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 ödənilmirdi. 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.

Синтетик йуйууьу васитяляр истещсалынын сцрятля артмасы вя йаь сабунларыны сыхышдырыб арадан чыхармасы онларын ашаьыда эю-стярилян цстцнлцкляри иля ялагядардыр:

- 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 edərkən onun 30-35%-i suyun yumşaldılmasına sərf olunur, suyun codluğu 20° 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 40°C -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.

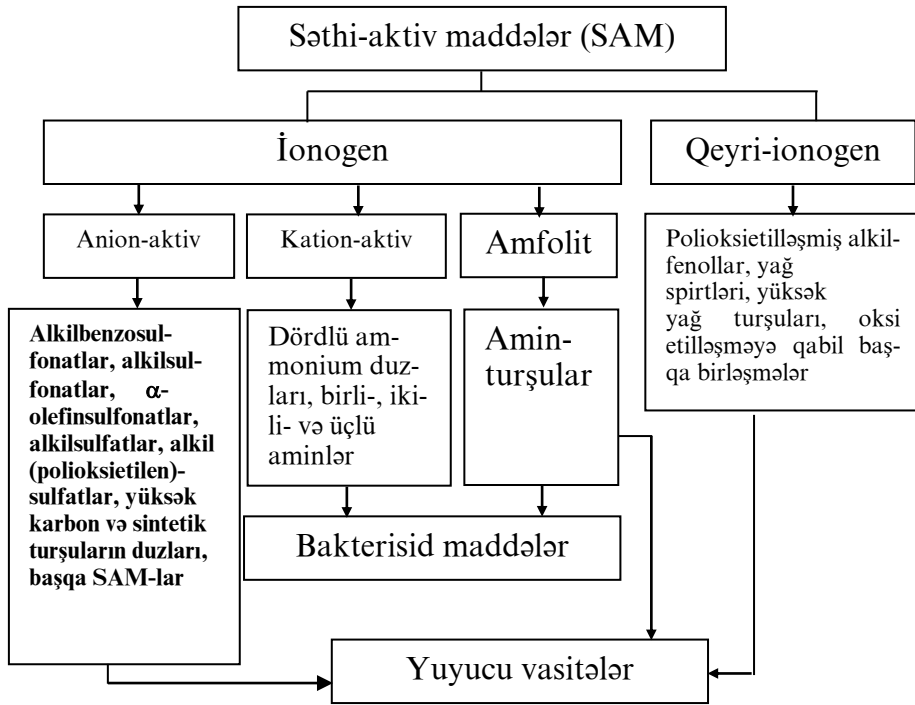
Lakin sintetik yuyucu vasitələrin yüksək yağsızlaşdırıcı qabiliyyətinə malik olması, onlar əsasında əl-üz sabunu alınmasını məhdudlaşdırır.

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 1-də verilmişdir.



Şəkil 12.1.

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 dissosiasiyası 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.

SAM-ları bioloji oksidləşmə nöqtəyi-nəzərdən üç nəsle 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.

Sintetik yuyucu maddələr istifadə olunduqdan sonra su tutumlarına daxil olur. Buna görə də işlədilən 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 dissosiasiya edir. Səthi aktivliyə anion malikdir.

Kation SAM-lar sulu məhlulda dördlü ammonium kationuna və hallogen anionuna dissosiasiya edir. Səthi aktivlik xassəsinə kation malikdir.

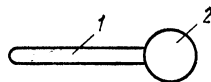
Amfolit SAM-lar, sulu mühitin xarakterindən (turşu və ya əsas) asılı olaraq uyğun ionlara dissosiasiya edir: mühit turş olduqda səthi aktiv xassəyə – kation, əsas mühitdə isə – anion səthi aktiv xassəyə malik olur.

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.

3. Yuyucu maddələrin təsirinin fiziki-kimyəvi əsasları

Sintetik yuyucu maddələrin təsiri mürəkkəb fiziki-kimyəvi proseslərin nəticəsidir. Sintetik yuyucu maddələrin suda məhlulunda fazalar arasındakı sərhəddə baş verən mürəkkəb kompleks hadisələrin olması, bu proseslərin fiziki-kimyəvi mahiyyətini aydınlaşdırmağı çətinləşdirir. Bu hadisələr ilk növbədə səthi-aktiv maddə molekulunun 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 2):



Şəkil 2. Səthi-aktiv maddə molekulunun sxematik təsviri: 1 – hidrofob hissə, 2 – hidrofil hissə.

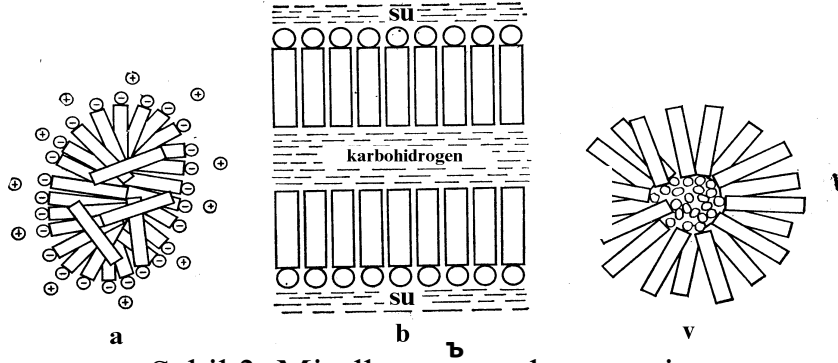
Səthi-aktiv maddə molekuları məhlulun səthində elə yerləşirlər ki, onların hidrofil hissəsi suya, hidrofob hissəsi isə az polyar fazaya tərəf yönəlir. Molekulun hidrofil hissəsi əsasən aniondan [məsələn, turşu qalıqları $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$ və daha çox sayda təkrar olunan polioksietilen $(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \text{ O})_n$ manqaları və s.], molekulun hidrofob hissəsi isə çox halda zəncirin uzunluğu $(15-23) \cdot 10^{-8} \text{ sm}$ olan 10-18 karbon atomlu yağ və ya yağ aromatik – uzun karbohidrogen radikalından ibarətdir.

Səthi-aktiv maddələrin əsas xassələri molekulun quruluşu ilə müəyyən olunur. Belə tərkibli molekul mürəkkəb fazaların sərhədində adsorbsiya olunaraq orientasiya olunmuş təbəqə əmələ gətirmə qabiliyyətinə malik olur. Bu cür adsorbsiya səthi gərilməni azaldır. Əgər hidrofil 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 ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$) 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 hidrophil qrupların təbiəti, hidrophob 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 hidrophob hissəsinin uzunluğundan iki dəfə artıq olur, yəni $(30-50) \cdot 10^{-8}$ sm. Misellaların sxematik quruluşu Şəkil 3-də verilmişdir.



Şəkil 3. Misellaların quruluş sxemi:

a – sulu məhlulda sferoidal; b – təbəqəli; c – karbohidrogen mühitində sferoidal. Dairəcik – polyar qruplar; yumruşəkilli çevrəcik – su molekulları; çubuq – karbohidrogen zənciri.

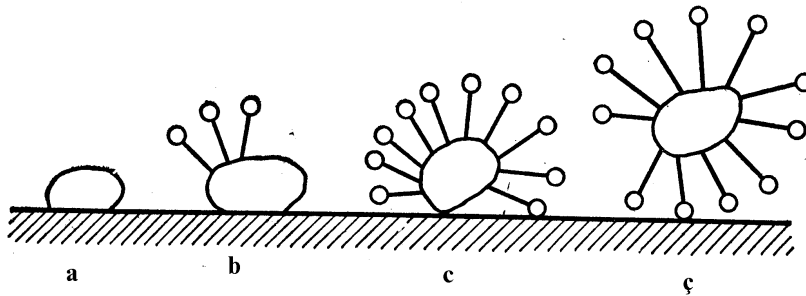
Misella əmələgəlmə duru məhlullarda çox kiçik qatılıq intervalında artır. Bu halda məhlulların nəinki həcmi xassələri (elektrik keçiriciliyi, sıxlığı), eyni zamanda səthi xassələri (yuyuculuq təsiri, səthi gərilmə) də kəskin dəyişir.

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 getməsi qəbul olunur:

- çirklənmiş materialın səthinin SAM-ların sulu məhlulu ilə islanması;
- səth-çirk-SAM-ın sulu məhlulu sərhədlərində emulsiyalaşma, dispersləşmə, suspenziyalaşma, solyubilizasiya və SAM-ların pərçimlənmə təsiri ilə səthdən çirkin götürülməsi;
- yuyucu məhlulda çirkin saxlanması və onun suspenziyalaşmış, emulsiyalaşmış, yaxud solyubilizasiya vəziyyətlərində yuyucu vannadan xaric olunması.

Yuyucu maddələrin təsir mexanizmi qısa formada Şəkil 4-də göstərilmişdir.



Şəkil 4. a-parça üzərində olan çirkin hissəciyi; b,c – çirk hissəciyinə yuyucu maddə molekulunun adsorbsiyası; ç – yuyucu məhlula keçən çirk hissəciyi.

Yuyucu maddə molekulları difil xassəyə malik olduğundan çirk hissəcikləri üzərində adsorbsiya olunur. Çirk qeyri-polyar (piy) xarakterli olduğundan SAM molekulunun hidrofob hissələri çirk 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 mənfəət təsir göstərir.

Çirklənmə piy xarakterli olur, daha doğrusu üzvi xarakter daşıyır. Ona görə də yuyuculuq qabiliyyəti yuyucu maddə məhlulunda çirkin solyubilizasiya oluna bilməsi ilə əlaqədardır.

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. İslatma 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 aşağıda 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.

5. Anion yuyucu maddələrin istehsalı

5.1. Alkilbenzolsulfonatlar. Anion yuyucu maddələr içərisində ən çox istifadə olunanlar natriumalkilarilsulfonatlar $R\text{ArSO}_2\text{ONa}$, xüsusən də natriumalkilbenzolsulfonatlardır $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$. Bu maddələr bir neçə əlavələrlə birlikdə sulfonollar adını almışdır.

Alkilbenzolların alınması. Alkilləşdirici agentdən asılı olaraq hazırda alkilbenzollar aşağıdakı üsullarla alınır:

1. n-parafinlərin termiki, yaxud katalitik dehidrogenləşməsindən alınan α -olefinlərlə benzolun alkilləşdirilməsi;
2. benzolun siqler katalizatoru üzərində etilenin oliqomerləşdirilməsindən alınan α -olefinlərlə alkilləşdirilməsi;
3. benzolun xlorparafinlərin dehidroxlorlaşdırılmasından alınan monoolefinlərlə alkilləşdirilməsi;

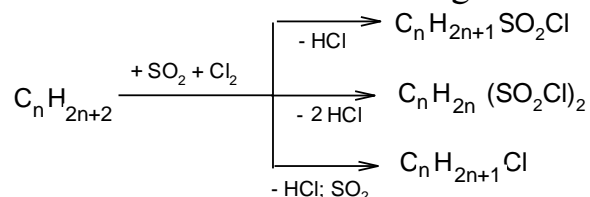
4. n-parafinlərin xlorlaşdırılmasından alınan xlorparafinlərlə benzolun alkilləşdirilməsi.

Alkilbenzolsulfonatlar haqqında daha ətraflı məlumat əvvəllərdə verilmişdir.

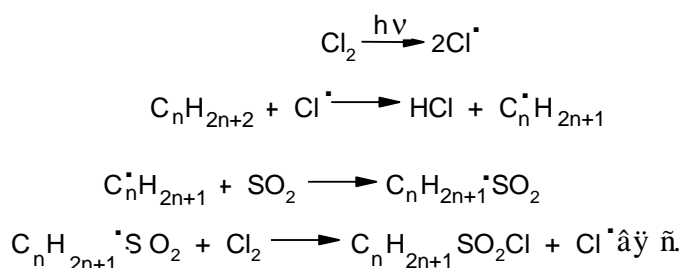
5.2. Alkilsulfonatlar. Karbon atomlarının sayı 14-dən 18-ədək olan alkilsulfonatlar yuyucu və səthi-aktiv xassə daşıyırlar. Onlar birli və ikili ola bilərlər: RCH_2SO_2ONa və $RR'CHSO_2ONa$. Parafin karbohidrogenlərindən alkilsulfonatlar aldıqda sulfoqrup zəncirin istənilən vəziyyətində ola bilər. İkili 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 nöqteyi-nəzərdən də xüsusi maraq kəsb edir və sintetik yuyucu maddə kimi, alkilbenzolsulfonatlardan bir az geri qalır.

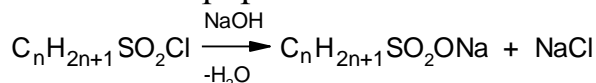
Alkilsulfonatların n-parafinlərin sulfoxlorlaşdırılması ilə alınması. n-Parafinlərin adi sulfolaşdırıcı reagentlərlə (H_2SO_4 , SO_3 , HSO_3Cl) sulfolaşdırılması çox sərt şəraitdə gedir və sulfoturşular az çıxımla alınır. Ona görə də alkilsulfoturşuların sənayedə alınması 1933-cü ildə Rid və Xorn tərəfindən 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:



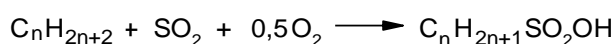
Temperaturun artması ilə xlorparafinlərin çıxımı da kəskin artır. Sulfoxlorlaşma güclü ekzotermik, dönməyən reaksiya olub, radikal mexanizmi üzrə gedir:



Reaksiyanın sonunda alınmış kütlə 10%-li NaOH məhlulu ilə yuyulur. Yuyulma 95-97°C temperaturda fasiləsiz olaraq aparılır.

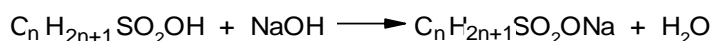


Alkilsulfonatların n-parafinlərin sulfooksidləşməsi ilə alınması. Sulfooksidləşmə üçün xammal kimi sulfoxlorlaşmada istifadə olunan C_{14} - C_{18} n-parafin fraksiyası götürülür. Sulfooksidləşmə üçün işlədilən xammala qoyulan tələb, sulfoxlorlaşmada olduğu kimidir. Sulfooksidləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:

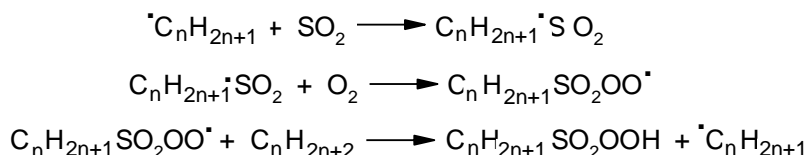


Reaksiya 20-30°C-də, inisiator iştirakı ilə (sirkə anhidridi, ozon, peroksidlər, 3660 Å dalğa uzunluqlu UB şüalar və s.) aparılır.

Sonra onları neytrallaşdıraraq natriumalkilsulfonatlar alırlar.

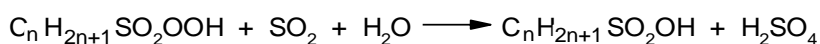


Sulfooksidləşmə reaksiyası dönməyən ekzotermik prosesdir, inisiator və şüaların təsiri ilə sürətlənir:

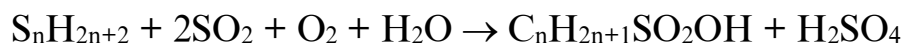


Sonda əmələ gələn sulfohidroperoksid reaksiya temperaturunda kifayət qədər stabildir və yekun reaksiya məhsuludur.

Reaksiya qarışığına su əlavə olunduqda (su-ışıq üsulu) sulfohidroperoksid SO₂-ni sulfat turşusuna qədər oksidləşdirir, özü isə sulfoturşuya çevrilir:



Reaksiyanın ümumi tənliyi aşağıdakı kimidir:



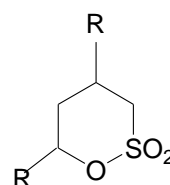
5.3. α-Olefinsulfonatlar. Son illərdə səthi-aktiv maddə kimi, α-olefinlərin sulfonatları təklif olunur. Bu birləşmələr hədsiz bioloji davamsız, asan parçalanan, yaxşı həll olan, termiki davamlı, universal yuyuculuq xassəsi daşıyan, yaxşı köpükəmələgətirmə xassəsinə malik yeni qrup yuyucu maddələrdir. 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-Olefinsulfonatların alınması üçün xammal kimi C₁₄-C₁₈, hətta daha böyük (C₁₂-C₂₀) α-olefin karbohidrogenlərindən istifadə olunur. Lazım olan α-olefinləri alüminium üzvikompleks katalizatorları üzərində etilenin oliqomerləşdirilməsi, yaxud bərk parafinin termiki krekinqi (bu zaman α-olefin daha az alınır) ilə alırlar. Sulfolaşdırıcı kimi durulaşdırılmış SO₃, yaxud metilənloriddə, dioksanda və ya SO₂-də həll edilmiş sulfat anhidridindən istifadə olunur. Kompleksmələgətirici olmadan sulfat anhidridi iştirakı ilə alınan tünd rəngli məhlul hipoxloritlərlə ağardılır. Daha açıq rəngli məhsullar α-olefinləri nazik təbəqədə, yaxud tərkibində SO₃ olan inert qaz iştirakı ilə sulfolaşdırdıqda alınır. Məhsulun tərkibi prosesin şəraitindən və sulfolaşdırıcı agentdən asılıdır.

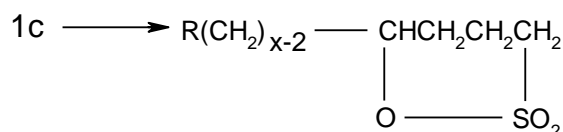
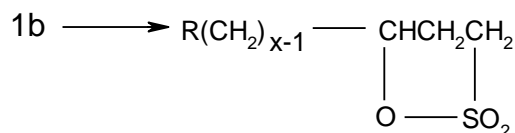
α-Olefinlərə sulfat anhidridi ilə təsir etdikdə əvvəl alkenilsulfoturşu alınır, sonra ikiqat rabitə zəncir üzrə yerini dəyişir:



Bundan başqa 1,3 (a), 1,4 (b) və dimer 1,4-sultonlar (c) da alınır:



2) Yükün molekul daxili nizamlanması hesabına sultonlar əmələ gəlir:



Bundan başqa α -olefinlərin sulfolaşma məhsulu kimi, disulfonatlar, dimer sultonlar, həmçinin tsiklik sulfidlər və sulfatlar da ($\sim 0,2\%$) əmələ gəlir. Əlavə məhsulların alınması SO_3 :olefin nisbətindən, temperaturdan, SO_3 üçün istifadə olunan kompleksəmələgətiricinin miqdarından asılıdır.

5.4. Alkilsulfatlar. Anion yuyucu maddələr içərisində alkilsulfatlar (birli RCH_2OSO_2ONa və ikili $RR'CHOSO_2ONa$) istehsalına görə alkilsulfonatlardan sonra ikinci yeri tutur. Alkilsulfatlara sulfoefirlərin duzu kimi baxılır.

Birli alkilsulfatlar ali yağ spirtlərini sulfatlaşdırmaqla, 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.

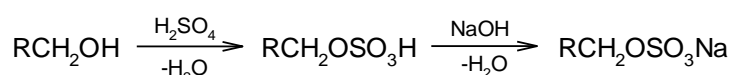
Dodesilsulfatdan (C_{12}) başlayaraq xətti quruluşlu birli alkilsulfatlar yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malikdirlər. Maksimum yuyuculuq qabiliyyəti karbon atomlarının sayı C_{14} - C_{17} olduqda yaranır. C_{18} -dən başlayaraq alkilsulfatların suda həll olması azalır, bundan başqa cod suda olan kalsium 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 $C_{15}H_{31}OSO_2ONa$ 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

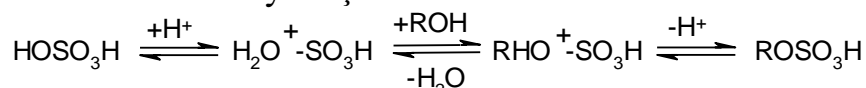
Göründüyü kimi, sulfoqrup birinci karbon atomunda olduqda alkilsulfat daha yaxşı yuyuculuq qabiliyyətinə malik olur.

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, xlorsulfon turşusu, kükürd-3-oksüd, sulfamin turşusu və N-sulfokarbamidən istifadə olunur. Sulfat turşusu ilə sulfatlaşdırma zamanı spirt və alınan suyun sulfat turşusunu durulaşdırması nəticəsində istilik ayrılır, reaksiya dönərdir. İkili spirlərə nisbətən birli spirlərin 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.

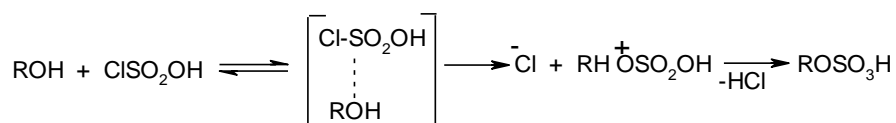
Sulfatlaşma turşu iştirakı ilə aparıldıqda sonuncu həm reagent, həm də katalizator rolunu oynayır, reaksiya S–O rabitəsinin qırılması ilə gedir. Nəticədə alkil qruplarında izomerləşmə getmir. Sulfat turşusu ilə sulfatlaşmanın mexanizmi efiqləşmə prosesində olduğu kimidir. Reaksiya bimolekulyar mexanizm üzrə gedir. Protonlaşmış turşunun spirt molekuluna həmləsi yavaş mərhələ hesab olunur:



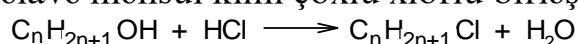
Reaksiya nisbətən yavaş gedir (1-3 saat); alınan suyun hesabına onun sürəti azalır. Sulfatlaşma zamanı gedən əlavə reaksiyalar yekun məhsulun rəngini tündləşdirir. Arzu olunmayan reaksiyaların qarşısını almaq üçün proses 20-40°C temperaturda aparılır.

Spirlərin sulfatlaşdırılması üçün yüksək reaksiyaya qabil xlorsulfon turşusundan geniş istifadə olunur.

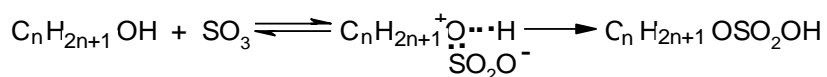
Reaksiya otaq temperaturunda yüksək sürətlə gedir, spirtə və turşuya görə bir tərtiblidir, spirt molekulunun kükürd atomuna həmləsi nəticəsində başa çatır:



Xlorsulfon turşusunun yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmasına baxmayaraq yumşaq təsirə malikdir. Ancaq temperaturun artması ilə, xüsusən də ikili spirlərin sulfatlaşması zamanı əlavə məhsul kimi çoxlu xlorlu birləşmələr alınır:

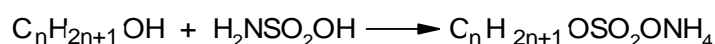


Son zamanlar sulfatlaşdırma zamanı reagent kimi SO₃-dən istifadə olunur. Onun elektrofili xassəsi kükürdün vakant orbitalı hesabına yaranır.



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.

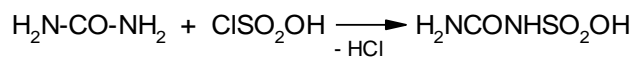
Sulfamin turşusu ilə sulfatlaşma dönməyən prosesdir:



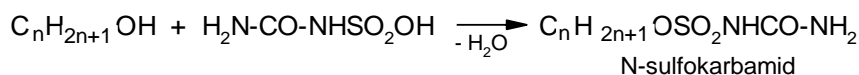
Reaksiya sulfamin turşusuna görə bir, spirtə görə isə sıfır tərtiblidir. Sulfamin turşusu az aktivdir, mülayim təsirə malikdir, reaksiya 100-125°C temperaturda gedir. Sulfamin turşusu bahalı olduğuna görə xüsusi hallarda (doymamış spirlərin, oksietilləşdirilmiş fenolların sulfatlaşdırılmasında) istifadə 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 girən xammalın ekstraksiyası üçün həlledicidən istifadə etməyə ehtiyac olmur.

N-sulfokarbamid birinci mərhələdə xlor sulfon turşusu və karbamidin qarşılıqlı təsirindən alınır:

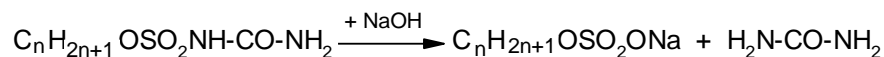


İkinci mərhələdə spirtin sulfatlaşdırılması aparılır:



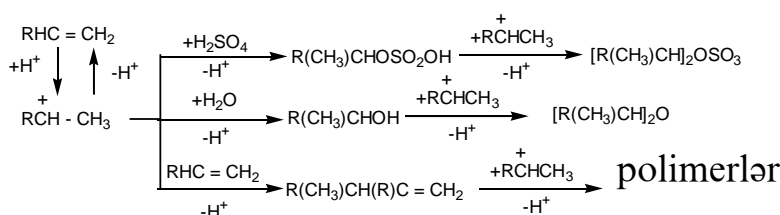
Birli spirtlərlə reaksiya 60-65°C temperaturda, ikililərlə isə 45-50°C temperaturda aparılır.

Üçüncü mərhələdə alınan efir natrium hidroksid məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Nəticədə alkilsulfat və karbamid alınır:

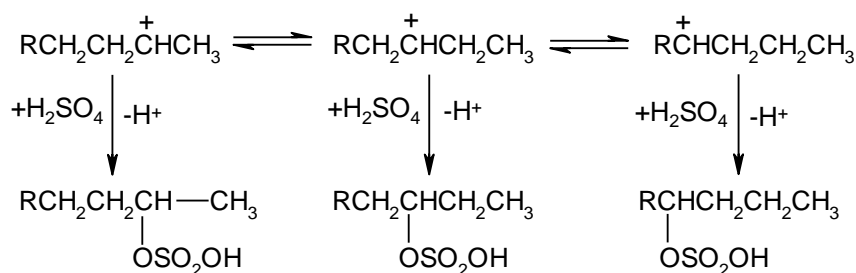


Reagentlərin sərf olunma dərəcəsi spirtin molekül kütləsindən asılıdır.

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-, dialkilsulfatlar, oliqomerlər və polimerlər, sulfat turşusunda su olduqda isə spirt və sadə efir alınır. Reaksiya aralıq karbonium ionunun əmələ gəlməsi ilə gedir:

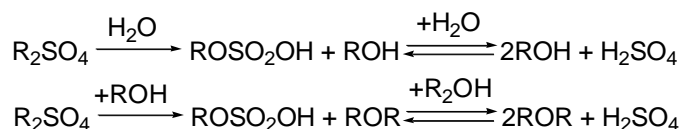


Mülayim şəraitdə karbonium ionu karbohidrogen zənciri destruksiyaya uğramadan, hidrid-ion yerdəyişməsi ilə tez izomerləşmə qabiliyyətinə malikdir. Ona görə də n-olefinlərdən molekulunda sulfat qruplarının yeri müxtəlif olan ikili alkilsulfatların qarışığı alınır:



Spirtlər və sadə efirlər mono-, xüsusən də dialkilsulfatların hidrolizi və alkoholizi

zamanı da alınır.



Eyni zamanda oksidləşmə məhsulları və qatranlı birləşmələr 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.

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 sulfoetoksilatların istehsalı 185 min ton olmuşdur. Etilen oksid saxlayan (2-4 molekul) maddələrin sulu məhlulları maksimal köpükəmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Spirt molekulunda etilen oksidinin miqdarının azalması ilə sulfoetoksilatların yuyuculuq qabiliyyəti artır, lakin onun həllolma qabiliyyəti aşağı düşür. Oksietil qruplarının daxil edilməsi SAM-ların kalsium ionlarına qarşı stabilliyini və dispersləşdirici qabiliyyətini artırır. Beləliklə, həllolmanın və kalsium ionlarına qarşı sabilliyin artması yuyuculuq qabiliyyətini aşağı salır. Yüksək yuyuculuq qabiliyyətini saxlamaq üçün oksietilləşməni 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 xlorosulfon turşusundan istifadə olunur.

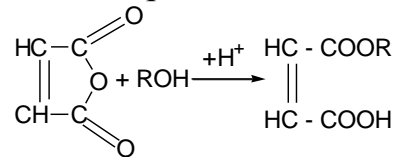
Oksietilləşdirilmiş spirtlərin sulfatlaşdırılması prosesi bu şəraitdə aparılır: oksietilləşmiş spirt:sulfat anhidridi 1:1-1,04 mol nisbəti, qaz hava axınında sulfat anhidridinin qatılığı 2,5-3%, temperatur $\leq 45^\circ C$, qarışdırılma müddəti 10-15 dəq.

Ali spirti 2-2,5 mol etilen oksid ilə oksietilləşdirən zaman təqribən 18-25% ilkin spirtin artığı qalır. Reaksiya məhsulunun sulfatlaşması zamanı sistemin özlülüyünü artıran müvafiq alkilsulfat da əmələ gəlir. Neytrallaşdırılmadan sonra son məhsul natrium hipoxlorid, yaxud hidrogen peroksidlə ağardılır.

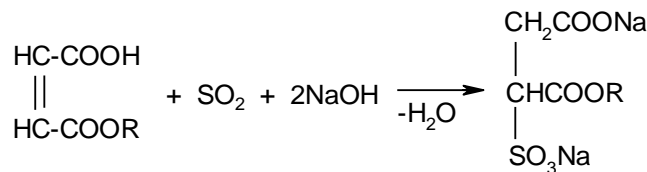
5.8. Başqa anion yuyucu maddələr. Karbon turşularının natrium duzları. Anion yuyucu maddələr kimi, karbon turşularının RCOOMe formuluna uyğun gələn natrium, yaxud kalsium duzlarından – alkilkarbonatlardan da istifadə olunur. Təbii piy turşuları əsasında yuyucu maddələrin sintezi fasiləsiz olaraq azalır. 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.

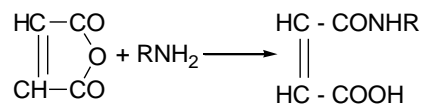


Sulfonat qrupunun daxil edilməsi ikinci mərhələdə qələvi və SO₂ iştirakı ilə aparılır:

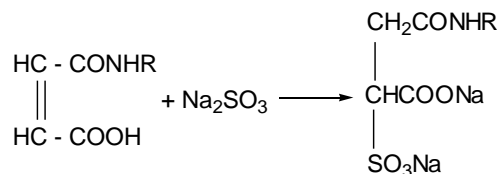


C₁₆-C₁₈ alkil radikallı sulfokəhrəba turşusunun monoefirinin natrium duzları yuyuculuq qabiliyyətinə malik olur. Onlar dəriyə aşındırmır, hiqroskopik deyil. Yuyuculuq qabiliyyətinə görə isə xətti alkilbenzosulfonatlara və alkilsulfatlara yaxındırlar.

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 daşdığından 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). Dodesilbenzosulfonatlara

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 efirlərindən 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.

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 stabilliyi;
- 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 hidrofilyu polietilenqlikol manqalarının $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddələrə birləşdirilməsinə asan texnologiya ilə nail olmaq mümkündür. Texnologiyada əhəmiyyətli dəyişiklik etmədən, qeyri-ionogen maddələrin hidrofilyu 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 ($R = \text{C}_8\text{--}\text{C}_{12}$) alkil radikallarında karbon atomlarının sayı 10-20 olur. Etilen oksid qruplarının $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 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 ihepal, keçmiş SSRİ-də isə OP-7 və OP-10 (rəqəmlər etilenoksid manqalarının sayını göstərir) adları altında istehsal olunur.

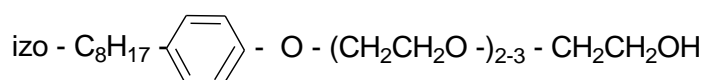
Belə yuyucu maddələrin istehsalı üçün yarımməhsul olaraq uzunzəncirli alkilfenollar, əsasən də oktilfenol $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, nonilfenol $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, dodesilfenoldan $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 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 polioksietilləşdirilmiş ali spirtlər (setil- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, oktadesil $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ spirtləri) və karbon turşuları (stearin $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) 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

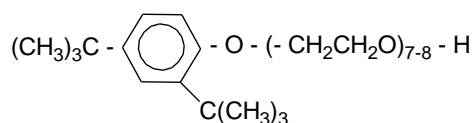
rinin qırılması hesabına aşağı düşür. Bu zaman məhlulun bulanması baş verir. Bulanmanın baş verdiyi temperatur hidrofob qalığa birləşən etilenoksid qruplarının sayından asılıdır. Əgər qeyri-ionogen maddə 15-dən artıq etilenoksid qrupu saxlayırsa, onun hidratlaşma qabiliyyəti o qədər yüksək olur ki, qaynama temperaturunda belə məhlul bulanmır. Sistemin temperaturunu aşağı saldıqda yenidən hidratlaşma hesabına məhlul şəffaflaşır. Hidratlaşma və dehidratlaşma proseslərinin belə dönər olması yağ çirklərinin 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-diüçlübutilfenolun polietilenqlikol efiri aşağı yuyuculuqla yanaşı, effektiv islatma qabiliyyətinə malik olur:



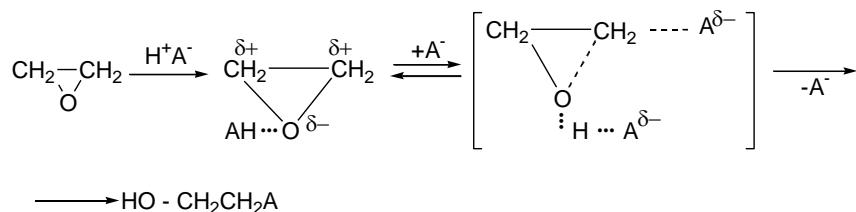
Anion yuyucu maddələrlə müqayisədə qeyri-ionogen maddələrin ən üstün cəhəti Na-karboksimetilsellüloz əlavəsi olmadan, parça üzərindən ayrılan çirkin təkrar çökməsinə mane olmasıdır. Bu göstəriciyə görə polioksimetilləşdirilmiş alkilfenol, Na-alkilbenzosulfonatdan - 2, birli alkilsulfonatdan isə ~1,5 dəfə üstündür.

Qeyri-ionogen yuyucu maddələr pambıq parçaları yuma qabiliyyətinə görə anion yuyucu maddələrdən üstündür. Ancaq onu da qeyd etmək lazımdır ki, anion maddələrə natrium polifosfatlar, Na-karboksimetilsellüloz və s. kimi əlavələr edildikdə onların yuyuculuq qabiliyyətləri 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 xassələrini özündə cəmləşdirmiş olsun.

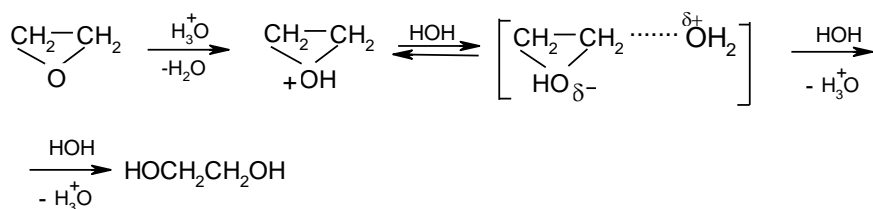
Məsələn, qeyri-ionogen maddələrin kənar hidroksil qruplarını (2-4 mol etilenoksid saxlayan) sulfatlaşdırıb, sonra onu neytrallaşdırdıqda qarışıq xassəli birləşmə – alkiletoksietilləşdirilmiş natrium-sulfat alınır.

6.2. Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan maddələrin α -oksidlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları. Etilenoksid (propilenoksid), mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birləşmələrə (H_2O , ROH , ArOH , RCOOH , H_2S və s.) daha asan birləşir. Bu reaksiyalar katalizatorsuz, eləcə də turşu və ya əsasi katalizatorlar iştirakı ilə də gedir. Katalizatorun α -oksidin oksigeninə təsiri nəticəsində karbon atomuna nukleofilin həmləsi asanlaşır və nəticədə tsiklin açılması baş verir:



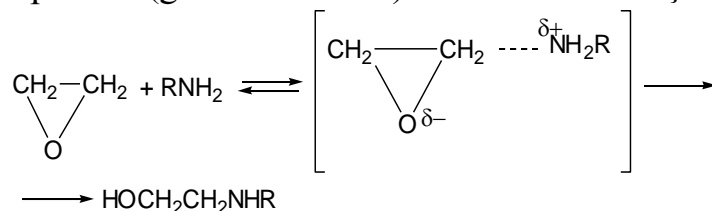
Qeyri-katalitik reaksiya da demək olar ki, bu mexanizm üzrə və kifayət qədər yavaş sürətlə gedir. Nukleofil katalizdən fərqli olaraq (80-120°C), qeyri-katalitik reaksiyaların kifayət qədər yüksək sürətlə getməsinə 150-200°C temperaturda nail olmaq mümkündür. Qeyri-katalitik reaksiyada molekulun özü nukleofil rolunu oynayır.

Həmin bu reaksiyaların turşu katalizatoru iştirakı ilə getməsi güclü polyar mühitdə (su, aşağı spirtlər) effektiv olur və aşağıdakı mexanizm üzrə gedir:

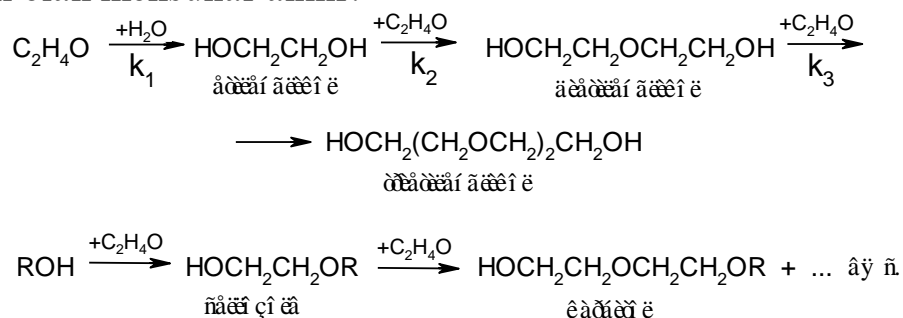


Az polyar mühitdə effektiv katalizator kimi aproton turşulardan (BF₃, SnCl₄) və heterogen turşu kontaktlarından (alüminium oksid, işlənmiş HF, alümosilikatlar) istifadə olunur.

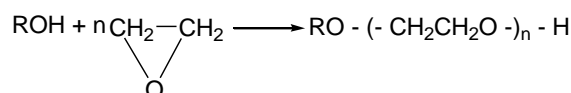
Aminlərlə qarşılıqlı təsir (güclü nukleofil) zamanı tsiklin açılması çox asan gedir:



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-, trietilenqlikolların, karbitolların və uzun etilenoksid zənciri saxlayan qeyri-ionogen səthi-aktiv maddələrin alınmasında istifadə olunur:

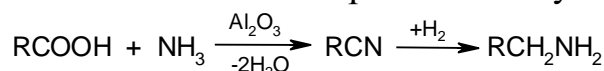


Yekun reaksiya nəticəsində polimer məhsulları alınır.

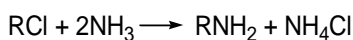
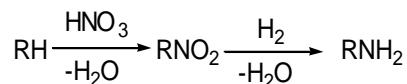
7. Kation səthi-aktiv maddələr

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:

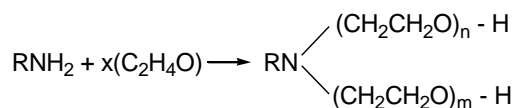
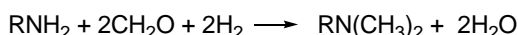
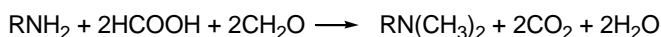
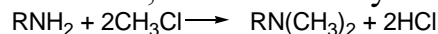


Eləcə də aminlərin birli yağ spirtlərini, aldehidləri və ketonları aminləşdirmə, CO, H₂ və NH₃-dən birbaşa sintezi və s. kimi alınma üsulları da məlumdur. Şaxəli alkil qrupları saxlayan aminlər nitroparafinləri reduksiya etməklə və ikilixloralkanları aminləşdirməklə alınır:



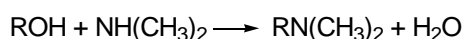
Aminləşdirmə zamanı reagentlərin nisbətələrindən asılı olaraq birli, ikili və üçlü aminlər alınır. Alifatik aminlərin əsas hissəsindən əsas kimi deyil, mineral (HCl) və üzvi turşuların (CH₃COOH) duzları şəklində istifadə olunur. Ali aminlərdən fərqli olaraq bu duzlar, xüsusən də oksigen saxlayan turşuların 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:

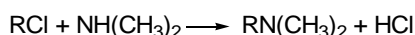


Başqa yolla da üçlü aminləri almaq mümkündür:

Ni-Re katalizatoru iştirakı ilə 200°C temperaturda birli spirtlərin dimetilaminlə aminləşdirilməsi:



və birli xloralkillərin dimetilaminlə aminləşdirilməsi:

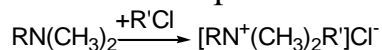


Reaksiya 130-170°C temperaturda spirt, yaxud su-üzvi mühitdə aparılır.

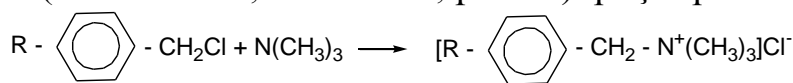
Üçlü aminlərdən DAD-lar onların kifayət qədər aktiv xlor atomu saxlayan alkilhalogenlərlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır.

Ən çox geniş yayılmış reagent kimi metil və xlorbenzoldan istifadə olunur. Üçlü aminlə metilxloridin reaksiyası spirt mühitində təzyiq altında, benzilxloridlə reaksiya

isə su, yaxud su-spirit mühitində 50-80°C temperaturda aparılır:

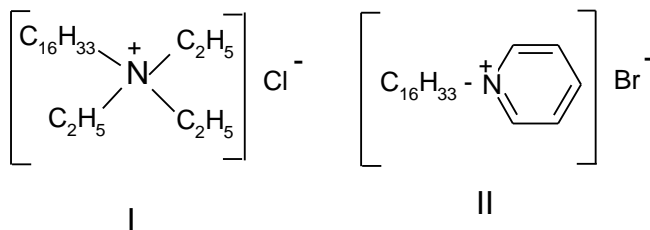


Dördlüammonium duzları, eləcə də xlormetilləşdirilmiş alkilbenzolla aşağımolekullu üçlü aminlərin (trimetilamin, trietilamin, piridin) qarşılıqlı təsirindən alınır:



DAD-da anion əsasən Cl⁻ ionu olur. Ancaq bəzi hallarda Br⁻, NO₃⁻, SO₄⁻ ionları saxlayan DAD-lar da alırlar.

Kation maddələrin ən vacib nümayəndələri trietilsetil-ammoniumxlorid (I) və setilpiridiniumbromid (II) hesab olunur.



MÜHAZİRƏ XIII-XIV. YANACAQLAR

Məlumdur ki, neft məhsullarının əsas hissəsi xalq təsərrüfatında yanacaq və yağlayıcı material 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 konsentratların 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.

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.

1. Karbürator yanacaqları

Karbürator yanacağı kimi, əsasən neftin aşağı və orta temperaturalarda 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 taktıda işləyir. Birinci taktıda 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 qarışıqın 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 so-

nunda işçi qarışıq 80-130°C temperatürə qədər qızır (dizel mühərriklərində isə 140-205°C-ə qədər). İkinci takt da 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 qılgıcımı işçi qarışığı yandırır. Bu zaman sıxılmış işçi qarışığı çox qısa müddətdə alışır. Normal yanma zamanı alovun yanma kamerasında yayılma sürəti 20-30m/san, temperatur 2200-2800°C, yanma nəticəsində əmələ gələn qazların yaratdığı təzyiq 30-50 atm (təyyarə mühərriklərində isə 80 atm) olur. Üçüncü takt da yaranmış təzyiq porşenin aşağı hərəkət etməsinə səbəb olur. Beləliklə, hərəkət porşen vasitəsilə mühərrikin dirsəkli valına keçir. Fırlanan dirsəkli val irəliləmə hərəkətini təmin edir. Üçüncü takt da genişlənmə, porşenin buna müvafiq hərəkətinə isə işləmə gedişi deyilir. Dördüncü takt da 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 getməsi üçün silindrlərə vaxtı-vaxtında lazımı nisbətdə 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 sistemilə təchizi yanacağın silindrlərdə bərabər paylanmasını təmin edir. Buna görə də yanacağın silindrə bu cür verilməsinin (karbüratorla müqayisədə) bir sıra, o cümlədən yanacağa qənaət, dinamiklik, işlənmiş qazların az zəhərli olması kimi üstünlükləri vardır.

Yanacağın karbürasiyası. İşçi qarışığını hazırlamaq üçün karbürator adlanan xüsusi cihazdan istifadə olunur. Karbürator yanacağı yaxşı səpələnmə və tam buxarlanma (tozlanma) qabiliyyətinə malik olmalıdır. Yanacaq dispers (toz) hala nə qədər yaxşı salınsa, bir o qədər tam buxarlanar və işçi qarışığı tərkib etibarlı ilə bir o qədər bircinsli alınar. Beləliklə, karbüratorun vəzifəsi yanacağı maye halından qaz halına keçirməkdən və işçi qarışığını tələb olunan tərkibdə əmələ gətirməkdən ibarətdir. Yanacağın karbüratorda tam buxarlanması həm də onun buxar elastikliyinə 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 damlları da olur ki, bu da qarışığın bircinsli olmasını pozmaqla mühərrikin normal işləməsinə mənfi təsir göstərir. İşçi qarışığının tərkibində olan maye damcılarını karbüratorla silindrlər arasında olan borularda çökərək yanacağın yanma kameralarına müntəzəm daxil olmasına mane olur. Eyni zamanda yanacaq damcılarını 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.

Karbürator yanacaqlarının buxar elastikliyinə həddən artıq yüksək olması da mühərrikin normal işini pozur. 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 standartda uyğun olmalıdır.

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).

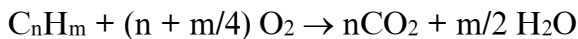
Benzinin q.b. temperaturu benzinin tərkibində yalnız yüngül fraksiyanın (işə salan) olmasını

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.

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 əmsali maksimum olur. 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 əmsali azalır. Göstərilən səbəblərdən hətta yüksək keyfiyyətli yanacaq normal işləyən mühərrikin faydalı iş əmsali 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 təzyiqin artmasına və həmçinin atmosfərə buraxılan qazlar ilə gedən istiliyin miqdarının azalmasına səbəb olur.

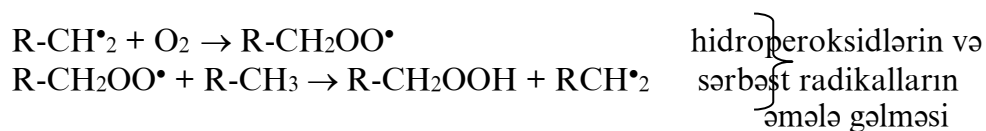
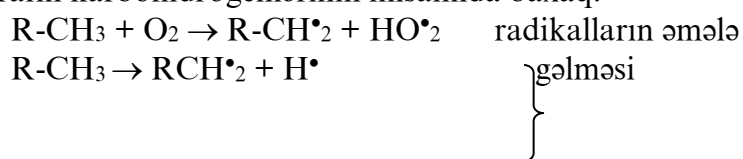
Sıxılma dərəcəsini 5,2-dən 8-ə qədər artırmaqla, kənar olunan qazlarla və soyuducu su ilə itən istiliyin azalması hesabına mühərrikin gücünün artmasına və eləcə də yanacağın vahid sərfinin azalmasına nail olunur.

Sıxılma dərəcəsini artırmaqla gücün cüzi miqdarda artdığı, alışma zamanı yaranan təzyiqin 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 qığılcımdan 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. Təzyiqin 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 olunan 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 qarışığın 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:
 $\text{RCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{R-CHO} + \text{H}_2\text{O}$

Həmçinin peroksid radikalları da aldehid və hidrosil radikallarına parçalanır:
 $\text{RCH}_2\text{OO}\cdot \rightarrow \text{RCHO} + \text{OH}\cdot$

Reaksiya qarışığında toplanan $\text{RCH}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{RCH}_2\text{OO}\cdot$ və s. radikalları çox aktiv olub ilkin karbohidrogenlərin sonrakı oksidləşməsi üçün avtokatalizator rolunu oynayır.

Aydındır ki, yanacağın tərkibində olan yüksək molekul kütləli karbohidrogenlər daha asan oksidləşir və nəticədə reaksiya karbon zəncirinin parçalanması ilə gedir. İşçi qarışığın qığılcımdan alışmasından sonra, temperaturun və təzyiqin 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 radikalların 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 yarıdan çox hissəsi oksidləşmə reaksiyasına məruz qalır. Nəticədə yanacağın yerdə qalan həyəcanlanmış hissəsi karbon qazı ilə birlikdə öz-özünə alışıb yanır. Beləliklə, soyuq alov isti alova çevrilir ki, bu da detonasiya dalğasının yaranmasına və təzyiqin 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 qarışığı ani olaraq öz-özünə alışır (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 meylliliyinin bir-birindən kəskin fərqləndiyi məlumdur. Bu barədə əvvəldə neft karbohidrogenlərinin kimyəvi xassələri bəhslərində ətraflı məlumat verilmişdir. Əgər alov qabağı ok-

sidləşmə şəraitində yanacağın tərkibində nisbətən çətin oksidləşən birləşmələr (şaxəli quruluşlu parafinlər, aromatiklər) üstünlük təşkil edirsə, 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 molekül kütləsinin artması ilə bu göstərici daha da aşağı düşür. Molekül kütləsi ilə detonasiya davamlılığı arasında demək olar ki, xətti asılılıq mövcuddur. Pentandan başlayaraq bu sıra birləşmələrin detonasiyaya qarşı davamlılığı kəskin azalır. İzoparafinlərin və olefin karbohidrogenlərinin normal quruluşlu parafinlərlə müqayisədə antidetonasiya xassəsi daha yüksək olur. Şaxələnmiş dərəcəsinin artması və molekül 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, oktan ədədi aşağı olan yüksək molekül kütləli 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 istisnalıq (Azərbaycan, Saxalin və s.) təşkil edir. Belə neftlərdən alınan benzinin oktan 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. Əmtəə benzininin oktan ədədini artırmaq üçün yüksək oktan ədədli komponentlərdən və xüsusi antidetonatorlardan istifadə olunur.

Detonasiya hadisəsinin yaranmasına yanacağın Kimyəvi tərkibi ilə yanaşı, müəyyən qədər mühərrikin yanma kamerasının quruluşunun və onun istismar şəraitinin də təsiri vardır. Demək olar ki, sıxılma dərəcəsini artırıdığında və nadduvdan* (təyyarə mühərriklərində) istifadə etdikdə, hər iki halda temperatur və təzyiq artır, bununla da detonasiya hadisəsinin yaranmasına şərait yaranır. Əvvəldə göstəriləndiyi 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 yanacağı 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 qaldırılır.

Havanın artıqlıq əmsalı (α) ilə xarakterizə olunan hava yanacaq qarışığının da detonasiyaya müəyyən qədər təsiri vardır:

$$\alpha = L/L_0$$

burada, L - mühərrikə daxil olan havanın həqiqi miqdarı (kq-la); L_0 – 1 kq yanacağın tam yanması üçün lazım olan 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,

* Nadduv – yüksək təzyiq altında mühərrikin hava ilə doldurulmasına deyilir. Silindirdə havanın miqdarının çoxalması, oraya çoxlu yanacağın verilməsinə imkan yaradır ki, bu da mühərrikin gücünü artırır. Nadduv mühərrikin səmada gücünün sabit qalmasına, yerdə isə artmasına səbəb olur. Nadduvun köməyiylə atmosferin yuxarı təbəqələrində porşenli təyyarə mühərriklərində hava çatışmazlığını aradan qaldırmaq olur.

detonasiyaya meyllilik daha da artır. Praktikada $\alpha=0,6-0,8$ olduqda – zəngin, $\alpha=0,9-1,5$ olduqda isə kasıb qarışıq adlanır.

Qıgılcımla 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 yanacaq 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 silindrlı 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 liqroinlər, həmçinin kasıb 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 üsuldan 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 fərqə yanacağın 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 göstərilməlidir.

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, antidetikator əlavə edilmiş izooktan qəbul edilir.

Benzinlərin detonasiya davamlılığını xarakterizə edən son göstərici yol oktan ədədi (YOƏ) olub, bilavasitə yol sınağı ilə təyin olunur.

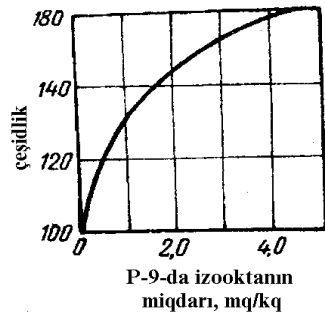
Sortluluq - tədqiq olunan yanacaqda işləyən mühərrikin gücünün sortluluğu 100 qəbul olunan etalon izooktanla işləyərkən verdiyi gücdən nə qədər (%-lə) çox olmasına deyilir. Məsələn, benzinin sortluluğunun 130 olması onu göstərir ki, sınaq qurğusunda nadduvdan istifadə olunmaqla və zəngin qarışıqda tədqiq 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 kasıb işçi qarışıqda ($\alpha=0,85-1,1$) nadduvdan 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 əmsali – 0,6 – 0,7; soyuducu mayenin temperaturu - 190°C; səpələnən yanacağın təzyiqi - 8ə4MPa.

Sınaq zamanı etil mayesi ilə texniki izooktanın elə qarışığı hazırlanır ki, mühərrikin gücü yoxlanan yanacağın verdiyi gücə bərabər olsun. Bu qiymət təyin edildikdən sonra yoxlanan yanacağın çeşidliliyi qrafikdən (şəkil 1) tapılır və yuvarlaqlaşdırılır.

Benzinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onlara aşqarlar (antidetikatorlar) 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 əmtə

benzinlərinə alkilqurğuşun antidetonatorlarının, xüsusən tetraetil- və ya tetrametilqurğuşunun etil mayesi şəklində əlavə edilməsidir. Etil mayesi əlavə edilmiş benzinlər etilləşmiş benzin adlanır.



Şəkil 1. Benzinlərin çeşidliyini təyin etmək üçün qrafik.

Bütün aviasiya benzinlərinin detonasiyaya 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 detonasiyaya keçməsi çətinləşir.

Sərbəst atomar qurğuşun həmin şəraitdə qurğuşun-4-oksida oksidləşir. Sonuncu hidroperoksidlərlə reaksiyaya girərək, onları parçalayır və nəticədə az aktiv oksidləşmə məhsulları və qurğuşun-2-oxid alınır.



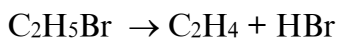
Qurğuşun-2-oxid oksidləşməyə məruz qalaraq aktiv qurğuşun-4-oksida çevrilir, sonuncu yənidən hidroperoksidlərlə reaksiyaya girir və beləliklə də radikal oksidləşmə prosesinin qarşısı alınır, bu isə əslində detonasiyanın qarşısının alınması deməkdir.

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.

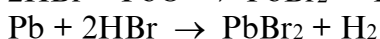
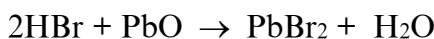
Alkilqurğuşun antidetonatorları müxtəlif karbohidrogenlərin oktan ədədlərini müxtəlif dərəcədə artırır. Alkilqurğuşun antidetonatorlarının benzinə əlavə edilməsi ilə detonasiyaya davamlılığın artma qabiliyyətinə qəbuletmə deyilir. Tetraetilqurğuşunun parafin karbohidrogenləri qəbul etməsi daha yüksək olur. Aromatik və olefin karbohidrogenləri üçün qəbuletmə 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-oxid 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-oxid çöküntüsünün əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün etil mayesinin tərkibinə etil-bromid (C₂H₅Br) və ya dibrompropan daxil edilir.

Yanma kamerasında qurğuşun-oxid 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. İşlədilərən 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 meylə yaranmışdır. Artıq bir çox ölkələrdə etilləşmiş benzinlərdən istifadə olunması qadağan edilmişdir. Etilləşmiş benzinlər çox zəhərli olduğundan avtomobillərdə işləmiş qazların tam yanmasına nail olmaq üçün katalizatorlardan geniş istifadə etmək olmur, çünki qurğuşunun yanma məhsulları katalizatoru zəhərləyir.

Rusiya Federasiyasında benzinin istehsalında onların detonasiyaya davamlılığını yüksəltmək üçün alkil qrupunun antidetonator alternativini kimi, manqan və dəmirin üzvi birləşmələrindən, aromatik aminlərdən istifadə olunur. Hazırda bir çox ölkələrdə yüksək oktanlı benzin istehsalında metilülçübutil efirindən geniş istifadə olunur.

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 benzini 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.

5. Dizel yanacaqları

Dizel mühərriki adlanan, sıxılmadan alışıan daxili yanma mühərriklərində dörd taktıda gedən iş prosesi, qığılcımdan yanan mühərriklərlə müqayisədə bir qədər başqa cür gedir. Dizel mühərriklərində ilk iki taktıda 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 köməyi ilə 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 silindrə təzyiq 60-100 baradək artır. Mühərrikin səlis, normal işləməsinə təmin etmək üçün ən vacib məsələ qazın təzyiqinin artma sürətidir. Təcrübədən məlumdur ki, dirsəkli valın 1⁰ bucaq altında dönməsi zamanı təzyiq 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 işləməsinə 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 (500-600⁰C 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 işləməsinə 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 bilər 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 silindrə 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 karbürator mühərriklərində detonasiya bir-birinin əksi olan səbəblərdən baş verir. Karbürator mühərriklərində təzyiq və temperaturun artmasına səbəb olan detonasiyanı törədən amillər (sıxılma dərəcəsinin artması, qarışıqın 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 təyinində olduğu kimi, karbohidrogenlərin və yanacağın alışma xassəsini müəyyən edərkən, laboratoriya sınaq qurğusunda etalon yanacaq müqayisə üsulundan istifadə olunur.

Dizel yanacaqlarının xassələri. Karbürator 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 etalon 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 lazımı 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^{20}_4 -də sıxlığına və kinematik özlülüyünə (ν_{20}) görə:

$$S\bar{\Theta} = (\nu_{20} + 17\bar{e}8) 1\bar{e}5879 / d^{20}_4,$$

və ya karbohidrogen tərkibinə görə, setan ədədi hesablanır:

$$S\bar{\Theta} = 0,85P + 0,1N - 0,2A,$$

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 (QOST-27768-88 üzrə) setan ədədini daha dəqiq hesablamaq (setan indeksi) olur:

$$S\bar{I} = 454,74 - 1641,41d + 774,74d^2 - 0\bar{e}554t + 97\bar{e}803(1gt)^2,$$

burada, $S\bar{I}$ - setan indeksi; d - 15°C-də (QOST 3900-85 üzrə) təyin olunmuş sıxlıq, q/sm³; t - fraksiyanın 50%-nin (həcmə) qaynama temperaturudur (101,3 kPa normal barometrik təzyiqə düzəliş nəzərə alınmaqla).

Xarici (MDB-dən kənar) ölkələrdə yanacağın alışma qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün setan ədədi ilə yanaşı, dizel indeksindən də istifadə olunur. Dizel indeksi ($D\bar{I}$) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$D\bar{I} = t_{and} / 100$$

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.

Özlülüynün azalması ilə sürtünən səthlərdən yanacağın sızması artır, nəticədə nasosun məhsuldarlığı azalır. Mühərrikdə sıxlığı və özlülüynü aşağı olan yanacaqdan istifadə etdikdə porşenin başlığında yanacaq əmələ gələ bilər. Ona görə də belə hallarda yanacaq cihazlarının yenidən nizamlanması tələb olunur.

Müəyyən hissələrin yeyilməsi yanacağın özlülüyndən asılıdır. Yanacağın özlülüynün 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 edilmir.

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 üstünlük 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 lazım gəlir. 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 yataq olur. Yan zəncirdə iki-üç karbon atomu saxlayan şaxələnmiş 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 bit-siklanlar 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) əşqarı əlavə olunmuşdursa, 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 karbohidrogenlərin 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 cərpacaq qədər bir-birindən fərqlənir.

Bulanma temperaturuna n-parafinlərin tərkibinin çox böyük təsiri vardır. Yüksək ərimə tem-

peraturuna malik n-parafinin hətta az miqdarı bulanma temperaturunun kəskin artmasına səbəb olur.

Yay dizel yanacağına tərkibinə C₆-C₂₇, qış dizel yanacağına tərkibinə isə C₆-C₁₉ n-parafinlər daxil olur.

Tələb olunan bulanma və donma temperaturuna malik qış yanacağı almaq üçün onun fraksiya tərkibi yüngülləşdirilir. Məsələn, t_d=-35°C və t_b=-25°C olan dizel yanacağı almaq tələb olunursa, onda yanacağın qaynama sonunu 360°C-dən 320°C-ə qədər azaltmaq lazım gəlir. t_d=-45°C və t_b = -35°C xassəli yanacaq almaq üçün isə qaynama sonu 280°C-ə qədər azaldılır. Belə hallarda xam neftə görə alınan dizel yanacağına miqdarı azalır. Bunun qarşısını almaq üçün qış yanacağına istehsalında depressor aşqarından istifadə olunur. Eyni zamanda aşqar istifadə etməklə son süzülmə temperaturunu 10-15°C (donma temperaturunu isə 15-20°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 yanacağına və ya benzinin qarışığından istifadə olunur. Daha aşağı temperaturda qaynayan komponentlərlə dizel yanacağına durulaşdırıldıqda sonuncunun (yəni durulaşdırıcının) miqdarını 80%-ə qədər götürmək lazım gəlir. Bu halda isə mühərrikdə yeyilmə artır və setan ədədi aşağı düşür.

Dizel yanacağına təmizlik dərəcəsi göstəricisi, mühərrikin (xüsusilə yanacaq ilə əlaqəli cihazların) effektiv və etibarlı işləməsi ilə müəyyən edilir.

Yanacağın təmizliyi süzülmə əmsali ilə müəyyən olunur. Süzülmə əmsali olaraq atmosfer təzyiqində BFDT süzgəc kağızından süzülən yanacağın onuncu 2ml hissəsinin süzülmə vaxtının, birinci 2ml hissəsinin süzülmə vaxtına olan nisbəti qəbul olunur. Dizel yanacağına süzülmə əmsali üçdən yuxarı olmamalıdır. Yanacağın süzülməsinə onun tərkibində olan su, mexaniki qarışıqlar, qatran maddələri və naften turşularının duzları təsir edir. Əmtəə dizel yanacağına tərkibində əsas etibarlı 0ə002-dən 0ə008-ədək (kalsium-hidrid metodu ilə təyin olunur) həll olmuş su olur. Göstərilən miqdar su süzülmə əmsalına təsir etmir. Yanacaqda həll olmayan suyun 0ə01% 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)·10⁻⁴ % miqdarı süzülmə əmsalının 2-dən 5-ədək artmasına səbəb olur.

Yanacağı çirkləndirən mexaniki qarışıqların ölçüləri 4ə0 mmk-dan böyük olur. Yanacaq nasosundakı bəzi sürtünən səthlər arasındakı boşluğun ölçüsü isə 1ə5-4ə0 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 yanacağına tərkibində 0ə002-0ə004% mexaniki qarışıqlar olur. Bu miqdarın başqa faktorlara mənfi təsiri istisna olmaqla süzülmə əmsalına təsiri olmur.

Yanacağına 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 yanacağına 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 0ə0015%, 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 dəyişmişdir.

Dizel yanacağına korroziya aqressivliyinə hidrotəmizləmə dərinliyinin təsiri böyükdür, belə ki, proses zamanı kükürlü 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 yanacağına korroziya aqressivliyi əsasən merkaptan kükürdünün miqdarından asılıdır. Belə ki, merkaptan kükürdünün miqdarı 0ə01%-dən (bu miqdar QOST normasıdır) 0ə06%-ə qədər çoxaldıqda korroziya iki dəfədən çox artır. Dizel yanacağına 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 kükürlü, 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 kükürlü 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.

6. 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 - L; -20°C temperatura qədər işlədilən qış - Z (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 $t_b < -35^{\circ}C$ olmalıdır) və $-50^{\circ}C$ temperatura qədər işlədilən arktika - A. L və Z 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.

7. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlar

Reaktiv mühərriklərin iş prinsipi Nyutonun üçüncü qanununa - (təsir əks təsirə bərabərdir) əsaslanır. Bu qanuna əsasən hər bir təsiredici qüvvə qiymətcə (kəmiyyətcə) özünə bərabər və istiqamətcə 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 turbinə daxil olur. Alınan istilik enerjisinin bir hissəsi turbinin təkərini hərəkətə 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 təzyiq yaradan əsas yanacaq tənzimləyici nasosa verilir. Sonuncunun köməyiylə yanacaq forsunkalarla 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 yanacaqın verilməsi tənzimlənməklə təyyarənin uçuş sürəti nizamlanır.

Uçuş sürəti səs sürətindən iti olan aparatlarda yanacaq bakında temperatur mənfi 50°C (sürət 1M olduqda) - müsbət 250°C (sürət 3M olduqda) intervalında dəyişir. M – sabit ədəd olub aparatın uçuş sürətinin səs sürəti nisbətində bərabərdir ($M = 1200\text{km/saat}$).

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 gətməsinə, yanacaq nasosunun stabil işləməsi və təyyarənin yüksək məsafələrdə uçuşu zamanı yanacaq sistemində buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinə təsir edir. Mühərrikin iş 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 uçan 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 üzünə 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 yanacaqın xüsusi sərfi təyyarənin uçuş məsafəsini müəyyən edir. Yanacaqın tam yanması və eləcə də aşağı yanma istiliyi artdıqca, yanacaqın 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 yanacaq 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. Yanacaqın həcmi, yanma istiliyinin qiyməti yanacaqın yanma istiliyi ilə onun sıxlığı hasilinə bərabər olduğundan dolayı yolla reqlamentləşdirilir.

Yanacaqın 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, yanacaqın 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 temperaturlarda yanacaqların özlülüyü, onun axıcılıq həddini təyin etmir. Aşağı temperaturlarda isə yanacaqın özlülüyü artır, ola bilsin ki, axıcılıq elə həddə çatsın ki, məntəqədə yanacaq normal doldurulması və onun mühərrikə verilməsi pozulsun. Eləcə də yanacaq vuran yanacağı tənzimləyən nasosların da normal işləməsi pozulur, püskürülən yanacaqın 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.

Yanacaqın tərkibində bərk faza yanacaqın konstruksiya materiallarına korroziyaedici təsirinə və ya qızmış yanacaqın oksidləşməsinin nəticəsində əmələ gələ bilər. Eyni zamanda aşağı temperaturlarda yanacaqın 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 yanacaq ilkin temperaturundan, uçuşun müddətindən və hündürlüyündən, həmçinin yanacaq tutumunun yerləşdirilməsindən asılıdır.

Reaktiv yanacaqlarında buz kristalları yanacaqın tərkibində həll olmuş və emulsiya şəklində iştirak edən, yaxud havadan yanacaqın səthində kondensləşən suyun mənfi temperaturda donması nəticəsində əmələ gələ bilər. Buz kristalları yanacaqın tərkibinə çənlərin və təyyarənin yanacaq tutumlarının divarlarında əmələ gəlmiş qırovdan 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 yanacaqın 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 mikrohissəciklər, təyyarə

texnikasının istismarı şəraitində yanacaq tənzimləyici cihazları, süzgəcləri və forsunkaları tuta bilər, yanacaq sistemindəki cihazlarda çöküntünün əmələ gəlməsinə imkan yaradar, yeyilməyə səbəb olur, 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), nəqli zamanı, təyyarə meydanlarında olan ambarlarda baş verə bilər. Mexaniki qarışıqların tərkibi stabil olmur və çirklənmə mənbəyi ilə müəyyən olunur.

Çöküntü əmələ gətirməyə meyillik. Reaktiv mühərrikləri üçün yanacaqlarda çöküntü müxtəlif temperaturlarda yanacaqda gedən oksidləşmə prosesi nəticəsində əmələ gələn müxtəlif təbii maddələrdir. Reaktiv mühərrik yanacaqlarında praktiki olaraq doymamış karbohidrogenlər olmadığından, onlar adi atmosfer temperaturunda oksidləşməyə az meyli 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 meyilliyi 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 stabiliyi 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 temperaturlarda 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 alınmamasına 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 təsirlə 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. 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 toplanma bilər.

Yüksək temperaturda (40-50°C) reaktiv mühərrik yanacağının tərkibində emulsiya şəklində suyun olması, yanacaqda mikroorqanizmlərin iştirakı ilə biokimyəvi korroziyanın gəlməsinə səbəb olur. Mikroorqanizmlərin maksimum inkişafı bir qayda olaraq su və yanacaq fazaları sərhədində gedir.

Qaz korroziyası kimyəvi təbii 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, %	0ë01	0ë015	0ë07	0ë13	0ë1
Korroziyanın sürəti, q/(m ² -saat)	0ë75	1ë25	2ë10	4ë90	4ë90
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 şəkəklərin 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-21F-2 tənzimləyici-nasos laboratoriyaya divar cihazında bütün marka yanacaqların, UPS-0,1 və PSQ-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 1ë26-1ë98 mm²/s (20°C-də) intervalında olması onların yeyilməyə qarşı xassələrinə praktiki olaraq təsir göstərmir, özlülük 1ë26mm²/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 nöqteyi-nəzərdən heteroatomlu birləşmələrin yanacağın tərkibindən çıxarılması məqsəduyğun hesab olunmur. Lakin bu birləşmələr, yüksək temperaturlarda ($\geq 100^{\circ}\text{C}$) 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 yanacağı nisbətən yaxşı olur (hidrotəmizləmə zamanı heteroatomlu birləşmələrin müəyyən bir hissəsi ayrılır, hətta onların quruluşları da dəyişir, bunun nəticəsində onların səthi-aktivlik xassəsi az hiss olunur). Hidrotəmizlənmiş PT-yanacağının yeyilməyə qarşı xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün ona 0ë003% «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 qeydə alınmışdır.

Reaktiv mühərrik yanacaqları əsas etibarlı ilə 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. Qurudulmuş 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 ($1\text{pSm}/\text{m}=10^{-12}\text{Om}^{-1}\text{m}^{\text{ë}-1}$) 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, elektrikkeçiriciliyi 4-7pSm/m olan əmtəə yanacaqlarında statik elektrik yükünün toplanma təhlükəsi daha çoxdur.

Elektriklənmə dərəcəsini xarakterizə edən əsas meyar, tutumda olan yanacağın səthindəki elektrik sahəsinin gərginliyi və yükün qiyməti, həmçinin yükün həcmi sıxlığı (ρ , mkKl/m³) hesab olunur. Yanacağın elektrik keçiriciliyi artdıqca, yükün relaksasiyası sürətlənir və onun toplanması baş vermir.

Çalxalanma sürəti və süzülmə dərəcəsi artdıqca, yanacağın elektriklənməsi də artır. Statik elektrik yükündən yanğın təhlükəsizliyini təmin etmək üçün reaktiv mühərrik yanacaqlarının çalxalanma sürəti məhdudlaşdırılır. V.N.Qorelov və V.V.Maliyevin nəticələrinə görə aviotexnikanın təyin edilmiş yanacaqda doldurulma sürəti belə olmalıdır: T-2 yanacağı üçün 500 l/dəq; TC-1 və PT-700 l/dəq; T-8 və T-8B-1100 l/dəq (T-6 üçün isə məhdudlaşdırılmır).

Elektriklənmə, 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 N, TQF, TQF-M. 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 malik 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 yanacaq üçün buraxılır, antioksidləşdirici və yeyilməyə qarşı aşqarlar isə yalnız hidrotəmizlənmədən alınan PT, T-8B, T-6 yanacaqlarının istismar keyfiyyətini yüksək səviyyədə saxlamaq üçün işlədilir.

8. 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.

T-1 yanacağı – 130-280°C temperatur intervalında qaynayan, naften əsaslı az kükürd saxlayan neftlərin birbaşa qovulma məhsuludur. O, çoxlu miqdar naften 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, İL-62, İL-76) işləyən HK-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 yanacağıının 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 aqreqlarının istismar müddəti azalır. Aşağı sıxlıq isə uçuş məsafəsini məhdudlaşdırır. T-2 yanacağı TC-1 və PT yanacağıları üçün ehtiyat yanacağı hesab olunur.

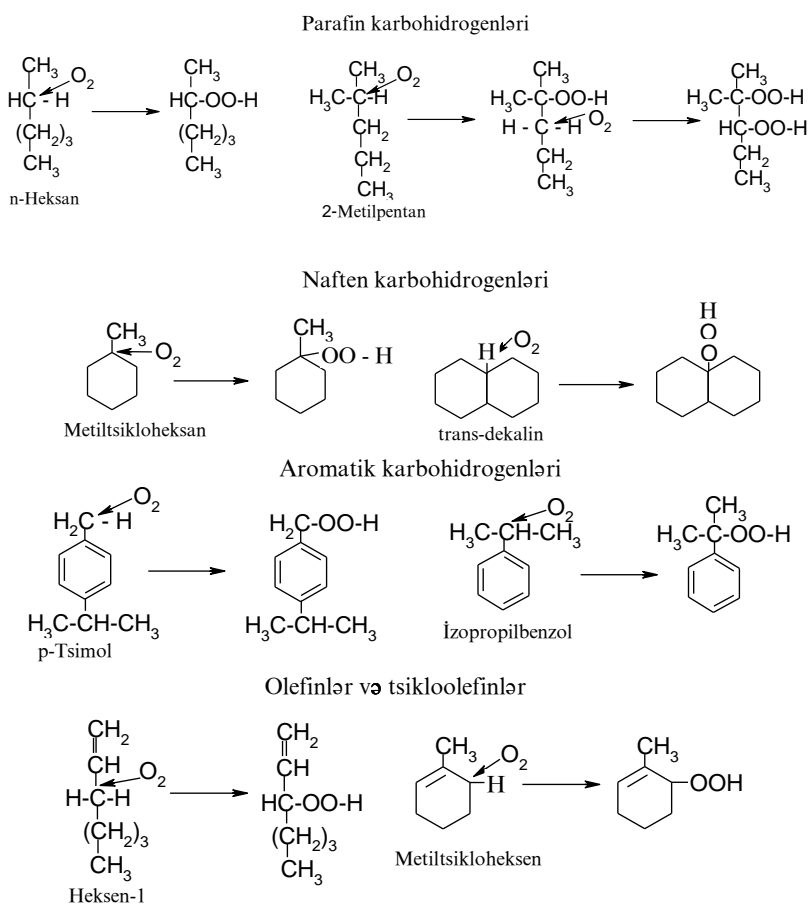
PT yanacağı – 135-280°C temperatur intervalında qaynayan, birbaşa qovulmadan alınan distillatın hidrotəmizlənməsindən alınır. Hidrotəmizləmə üçün xammal olaraq, ümumi və merkaptan kükürdünün miqdarı normadan yuxarı olan və TC-1 yanacağıının alınması mümkün olmayan distillatdan istifadə olunur.

9. Motor və reaktiv yanacağılarının kimyəvi stabilləşdirilməsi

Yanacağıların 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, yanacağıın 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 molekulalarına 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 rabitəsinə 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;

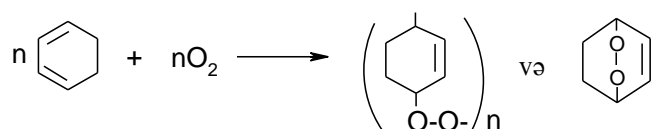
- yan zəncir saxlamayan bitsiklik naftenlərdə müştərək karbon atomuna birləşir;

- 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 fərqin 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 nəzərən α-vəziyyətdəki C-H rəbitəsi üzrə birləşir. Oksigenin birbaşa ikiqat

rəbitə üzrə birləşmə məhsulları və onların parçalanaraq əmələ gətirdiyi $\begin{matrix} R-CH-CH-R \\ | \quad | \\ O-O \end{matrix}$ 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), alkeniaromatiklər, 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 mürəkkəb və çoxmərhləlidir. 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 xassəsindən, 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/kq, sürtkü yağlarında isə 7-11% (həcmə) təşkil edir. Yanacağın süzülməsi prosesində hava ilə təmasda olan səthin artması hesabına həll olan oksigenin miqdarı artır. Təzyiq azaldıqda, yanacaqda olan oksigenin miqdarı azalır.

Yanacağın öz-özünə oksidləşmə reaksiyası öyrənilərkən onun real saxlanılma, nəql olunma və istismar şəraiti də nəzərə alınmalıdır. Bu zaman bir çox faktorların, o cümlədən işıq şüalarının, yüksək temperaturun, oksigenin qatılığının və metalların katalitik təsiri nəticəsində, ola bilsin ki, karbohidrogenlərin zəncirvari radikal çevrilmələri fəallaşsın. Bununla yanaşı, temperaturun aşağı olma-

sı, oksigenin sistemə daxil olmasının məhdudlaşdırılması, oksidləşmə prosesinin ləngiməsinə səbəb olur. Yanacağıın tərkibinə heteroatomlu (oksigen, azot, kükürd) birləşmələr daxildir (dizel yanacağıın tərkibinə daxil olan ümumi kükürdün miqdarının 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 qətran maddələrin əmələgəlməsində təkcə 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, qatranda olan oksigenin təxminən 20%-i mürəkkəb efir və laktonların payına düşür.

Y.B.Çertkov və V.N.Zrellov 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 birləşmələr 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 oksiturşular daxil olan) isə prosesi çox ciddi fəallaşdırır.

Yanacağıdan ayrılmış qatranın tərkibinə karbon, hidrogen, oksigendən başqa azot və kükürd də daxil olur.

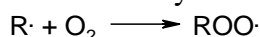
Birbaşə distillədən alınmış kükürdsüz dizel yanacağıını işıqda 2-5 il saxladıqdan sonra onun tərkibində oksigenli birləşmələrin (qatran-asfaltlı) miqdarı 2,6-4,9% təşkil edir. Əmələgəlmiş sıxlaşma məhsullarının molekul kütləsi ilkin məhsulun molekul kütləsindən 1,5-2 dəfə yüksək olur.

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 radikalları və ya hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsiri.

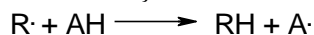
Birinci istiqamətdə zəncirvari reaksiyalarda iştirak edən R· və ROO· radikalları



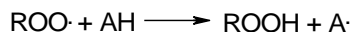
və



ilkin karbohidrogenə nisbətən antioksidləşdirici ilə daha asan reaksiyaya girir



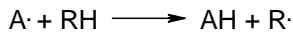
və ya



(AH – antioksidləşdiricini göstərir)

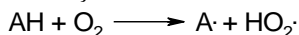
R-H rabitəsi ilə müqaisədə A-H rabitəsi nə qədər zəif olarsa, onun inhibitor kimi səmərəliliyi də bir o qədər yüksək olar. İnhibitor molekulundan hidrogen atomunun peroksid radikalına verilməsi nəticəsində hidroperoksid və inhibitor radikalı (A·) əmələ gəlir. Əgər işlədilən antioksidləşdirici «qüvvətli» antioksidləşdiricilər qrupuna daxildirsə, bu halda A· radikalı az aktiv olur və praktiki olaraq RH-la reaksiyaya girmir. A· radikalı bir-biri ilə rekombinasiyaya uğraya bilər və ya başqa sərbəst radikallarla reaksiyaya girərək artıq zəncirin davam etməsində iştirak edə bilməyən maddəyə çevrilir; beləliklə də, zəncirin qırılması baş verər.

Bəzi inhibitorların A· radikalı başlanğıc karbohidrogenlərlə reaksiyaya daxil olaraq R· radikalı əmələ gətirir



Belə hallarda inhibitor zəncirin davam etməsində iştirak edir və «zəif» qrupa daxil olur; onun iştirakı ilə zəncirvari reaksiya zəif sürətlə gedir.

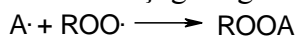
İnhibitordan hidrogen atomu asan qopursa, bu zaman, ola bilsin ki, inhibitor bilavasitə oksigenlə oksidləşsin



və iki sərbəst radikal əmələgəlsin; bu halda antioksidləşdirici tez sərf olunur və inhibitorlaşdırıcı prosesin effekti azalır.

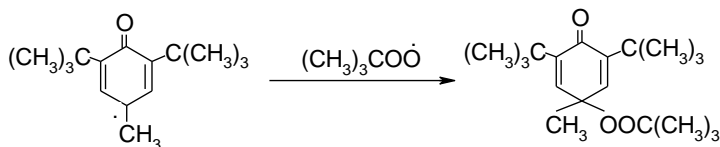
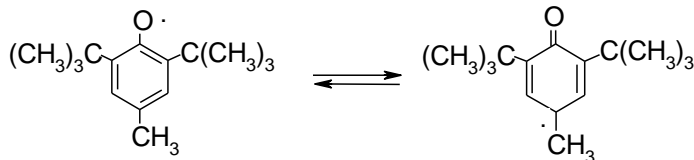
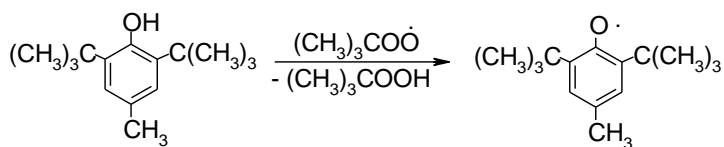
Yoxlanan inhibitorların təsirinin səmərəliliyinin qiyməti yalnız onun xassəsindən deyil, eyni zamanda oksidləşmə prosesinin (tormozlaşdırılacaq) növündən də asılıdır. Bəzən eyni inhibitor bir oksidləşmə reaksiyası üçün effektiv olduğu halda, digər oksidləşmə prosesi üçün isə effektiv olmur. «Qüvvətli» inhibitorlara fenollar, aromatik aminlər, aminofenollar, «zəif»lərə – bəzi spirtlər, xiron və aminlər aiddir.

Fenol və alkilfenollardan stabil radikalların əmələgəlməsi ətraflı öyrənilmiş; belə fenoksiradikalların molekulyar birləşmələrə rekombinasiya yolları da tədqiq edilmişdir. Reaksiya məhsullarının identifikasiyası göstərmişdir ki, A· fenoksi radikalları xionid formaya keçdikdən əvvəl və sonra aşağıda göstərilən sxem üzrə peroksid radikalları ilə reaksiyaya daxil olur

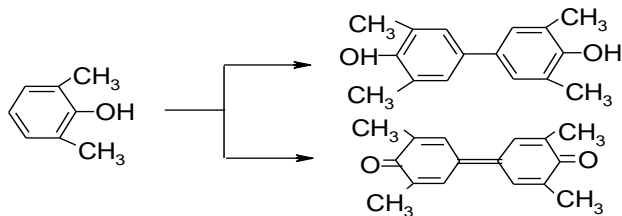


və ya inhibitorun başqa radikalları ilə A-A növ birləşmələr əmələgətirir. Məsələn, 2,6-di-tret.butil-4-metilfenolun tret.butilperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirindən ROOA növ birləşmə alınır.

Reaksiyanın aşağıdakı sxem üzrə getməsi təsəvvür olunur:



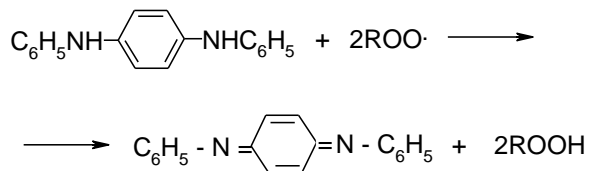
İzopropilbenzolun oksigenlə oksidləşməsi zamanı 2,6-dimetilfenol növ inhibitor A-A növ çevrilmə məhsulu əmələ gətirir:



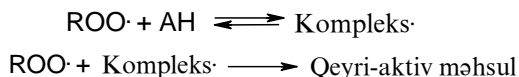
Xionid tip birləşmələr həmçinin də bəzi alkilfenol birləşmələrinin bilavasitə ərintidə oksigenlə oksidləşməsi zamanı da əmələ gəlir.

Oksidləşən karbohidrogen sistemə daxil edilmiş bütün alkilfenol (antioksidləşdirici) işləndikdən 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-xionondiimin ayrılmışdır:

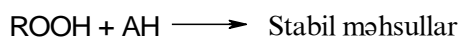


Amin antioksidləşdiriciləri üçün təklif olunmuş mexanizminə, inhibitor və peroksid radikallarından ilkin kompleksin əmələgəlməsi və həmin kompleksin ikinci peroksid radikalı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları daxildir:



Lakin amin inhibitorlarının hələ də təsir mexanizmi tam öyrənilməmişdir.

Antioksidləşdiricilərin ikinci təsir istiqaməti onların hidropersidlərlə qarşılıqlı təsirdir. Bəzi antioksidləşdiricilər hidropersidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq onları dağıda bilir, beləliklə də, fəallaşma mərhələsində və zəncirin böyüməsi mərhələsində sərbəst radikalların əmələgəlmə sürətini azaldır. Antioksidləşdiricilərin hidropersidlərlə qarşılıqlı təsirindən stabil məhsulların alınma sxemi aşağıdakı kimidir:



Dialkilsulfidlər və sulfoksidlər peroksidlərlə reaksiyaya girərək uyğun sulfonlar əmələ gətirir. Əmələgəlmiş sulfonlar hidropersidlərlə reaksiyaya daxil olmur. Beləliklə də, oksidləşmə prosesinin ləngiməsi (tormozlaşması) baş vermir.

Bir çox tədqiqatçılar inhibitorların təsir mexanizmini öyrənərkən hidropersidlərin 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.

MÜHAZİRƏ XV. SÜRÜTKÜ YAĞLARI, ONLARIN KEYFİYYƏTİNİN YAXŞILANDIRILMASI. SİNTETİK 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.

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 qatılaştırılmasından 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, alkilləşmə 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 molekulyar 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 özlükləri artır. Şaxəli parafinlər özlülüyünə görə normal parafinlərdən az fərqlənir. Parafinlərə nisbətən tsikloparafin və aromatik karbohidrogenlərin özlülüyü yüksək olur. Sonuncuların yağ fraksiyalarından çıxarılması özlülüynün azalmasına səbəb olur.

Temperaturun aşağı salınması ilə yağın özlülüynünün kəskin artmaması vacib şərt-dir, başqa sözlə, özlülüynün 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;
- alkilvəzli 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 alkilvəzli tsikloparafin, aromatik və yan zəncirində çox sayda karbon atomu olan tsikloalkanaromatik birləşmələr tam saxlanılmalıdır.

Sülb parafinlər, qısa yan zəncirli politsiklik aromatik və tsikloparafinlər aşağı temperaturalarda yağın axıcılığına (mütəhərrikliliyinə) və donma temperaturuna mənfi təsir göstərir. Yəni yağ aşağı temperaturalarda 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 turşular, bəzi kükürlü metal-üzvi birləşmələr və s.) asılıdır. Yağın tərkibindən səthi-aktiv maddələrin tam çıxarılması onun yağlama qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur.

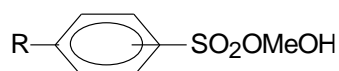
Əvvəldə göstərilən mövcud üsullarla mineral yağların kimyəvi tərkibini dəyişdirərək, onların xassələrini mühərrikin istismar şəraitinə yaxınlaşdırmaq olar. Lakin neft yağlarının kimyəvi tərkibinin (komponentlər nisbətinin) tənzimlənməsi ilə müasir texnikanın tələblərini ödəyən neft yağları almaq mümkün 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.

2. Yağların yuyucu-dispersləşdirici xassələri və onların yaxşılaşdırılması

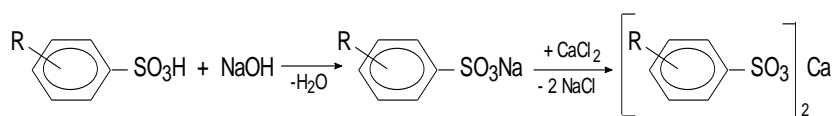
Yağın yuyucu-dispersləşdirici xassəsi, onun mühərrikin hissələrini təmiz saxlaması, oksidləşmə məhsullarını və çirkli məhsulları asılqan halında sistemdə saxlama qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Yağın yuyucu-dispersləşdirici xassəsi nə qədər yüksək olarsa, həll olmayan məhsulların yağda çöküntü şəklində ayrılmadan asılqan halında qalma müddəti o qədər çox olar, isti hissələr üzərində laka bənzər çöküntü və qurum az əmələ gələr.

Mühərrikin porşen sistemində ayrılan çöküntünün miqdarına yuyucu-dispersləşdirici aşqarın və işlənən yanacağın 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, alkilfenolyatlar, 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 çirkənmə sürətini azaldır. Modifikasiya olunmuş, istiyə davamlı, külsüz dispersləşdirici aşqar porşendə lak və quruməmələgəlmənin azalmasına kömək edir.

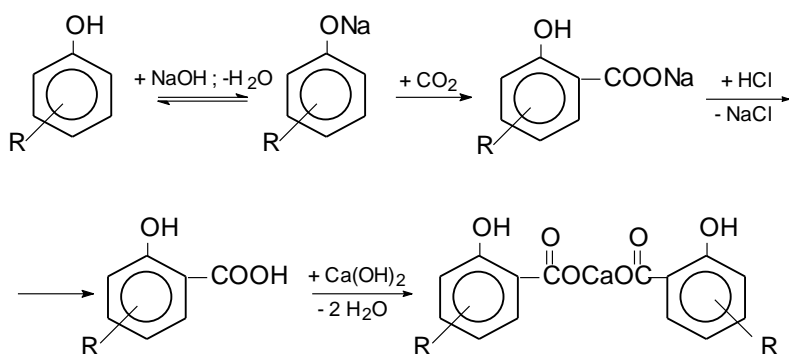
Daha geniş yayılmış əsasisulfonatların kimyəvi quruluşu ümumi şəkildə aşağıdakı kimidir:



İlk dəfə keçmiş SSRİ-də 1949-cu ildə sintez olunmuş AzNİİ-4 aşqarı sənaye miqyasında öz tətbiqini tapmışdır. Bu aşqar iki komponentdən ibarətdir: yuyucu (sulfolanmış solyar yağı sulfoturşularının kalsium duzu) və korroziyaya qarşı (kükürləşdirilmiş motor yağı). Yuyucu komponent aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə alınır:



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:



3. 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.

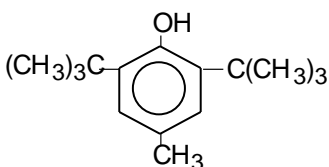
Neft yağlarının kimyəvi tərkibi haqqında əvvəldə də məlumat verilmişdir. Yağlar istismar şəraitində dərin kimyəvi çevrilmələrə uğrayır (məsələn, oksidləşmə, oliqomerləşmə, parçalanma və s.). Bu zaman əmələ gələn arzu edilməz maddələr (qurum, qatran-asfalt və s.) mühərrikin müxtəlif hissələrində çöküntü 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 nisbətlərinin 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.

Antioksidləşdirici və korroziyaya qarşı aşqarlar kimi, əsasən küküürlü, azotlu, fosforlu və metalüzvi birləşmələrdən, həmçinin də müxtəlif alkilfenollardan istifadə olunur. Bundan başqa molekulunda eyni zamanda kükürd və fosfor, yaxud azot və kükürd, həmçinin müxtəlif funksional qruplar saxlayan fenol birləşmələrindən istifadə olunur.

Üçvəzli fenollardan 4 vəziyyətində metil qrupu, 2 və 6 vəziyyətlərdə isə üçlübutil radikalları saxlayan alkilfenol (ionol) ən yaxşı antioksidləşdirici xassəyə malik olmaqlıdır:



4-İ tər-butil-2,6-di-
(tər-butil)

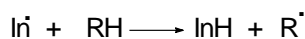
İonol sənaye miqyasında geniş tətbiq olunur.

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^\bullet və ya ROO^\bullet radikalı və ya hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, oksidləşmə zəncirini qırmaqla karbohidrogenlərin oksidləşməsini zəiflədə və dayandıra bilər. İnhibitor R^\bullet və ROO^\bullet ilə qarşılıqlı təsirdə olur, bunun nəticəsində həmin radikalın qatılığı azalır:



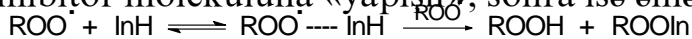
İnhibitorun tormozlaşdırıcı təsiri In^\bullet radikalının aktivliyi və karbohidrogenlərin inhibitorla qarşılıqlı təsir sürəti ilə müəyyən olunur: In^\bullet radikalı nə qədər az aktiv olursa, tormozlaşdırıcı effekt o qədər güclü olur; əgər zəncirvari reaksiyanın aşağıdakı reaksiya üzrə davam etməsində In^\bullet 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.

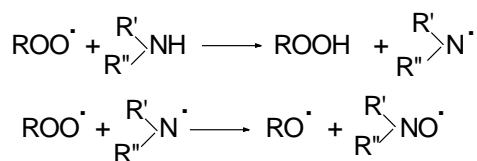
Göstərilən mexanizm üzrə təsir edən inhibitor antioksidləşdirici aşqarlardan əlavə, təsiri başqa mexanizm üzrə olan passivləşdirici və dezaktivləşdirici aşqarlar qrupu da mövcuddur.

Son vaxtlar ROO^\bullet radikalının inhibitor molekulu ilə qarşılıqlı təsirinin başqa mexanizmi verilmişdir. Bu, «yapışma» mexanizmi adlanır. Bu mexanizmə görə peroksid radikalı əvvəlcə inhibitor molekuluna «yapışır», sonra isə əmələ gələn radikal

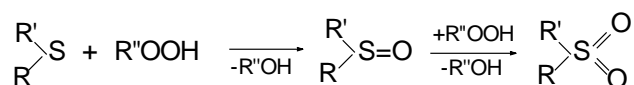


kompleksi sonrakı hidroperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

Mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birli və ikili aminlərin inhibitor kimi təsir mexanizmi zəncirin xətti qırılması və nəticədə imin radikalının alınması ilə izah edilir. İmin radikalı da öz növbəsində hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və bunun nəticəsində alkoksil və azot-oksit radikalı əmələ gəlir:



Amin və fenol hidroksidi saxlamayan kükürlü birləşmələrin antioksidləşdirici təsiri, hidroperoksidlərin stabil molekula parçalanması ilə izah olunur. Buna misal olaraq, sulfidlərin hidroperoksidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq sulfoksit və sulfonlara qədər oksidləşməsini və eyni vaxtda stabil molekulların alınmasını göstərmək olar:



Proses zamanı sulfidlər zənciri qırmadan qismən peroksid radikalı ilə də oksidləşirlər:



4. 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 yağlılıqla 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; temperatur və yükün artması ilə pərdə desorbsiyaya məruz qala bilər, beləliklə də yağ yağlama qabiliyyətini itirmiş olar.

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 temperaturalarda 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 temperaturalarda 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 reaksiya 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.

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.

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. Di-

sulfidlərdə 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 donor-akseptor növlü kompleksin əmələ gəlməsinə kömək edir.

Devinin fikrincə disulfidlər əvvəlcə dəmir merkaptidlər əmələ gətirir, sonuncu isə dəmir sulfid və üzvi sulfidə parçalanır:



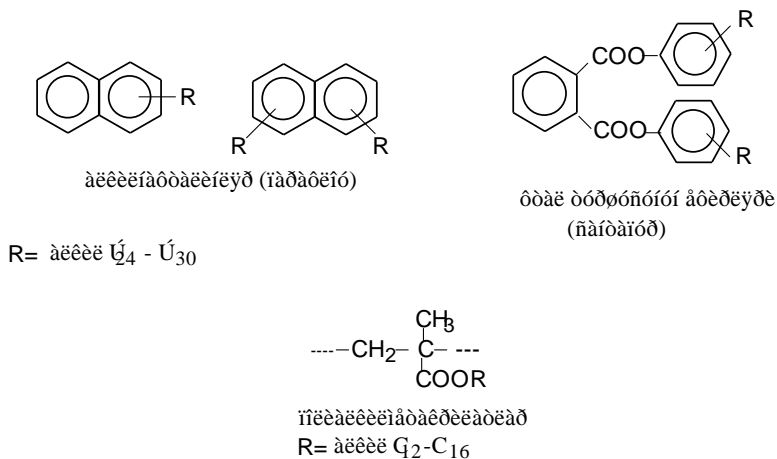
Monosulfidlərə nisbətən di- və polisulfidlərdən dəmir merkaptid təbəqəsinin əmələ gəlməsi daha asandır, çünki monosulfidlərdə iki kimyəvi rabitənin qırılması tələb olunur:



5. 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^oC 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:



Bu birləşmələr nə qədər müxtəlif olsa da, bəzi əlamətlərinə görə bir-birinə oxşar-

dır: polyar qruplar və ya aromatik həlqə və uzun parafin zənciri saxlamaları, molekul kütlələrinin yüksək (800–1000) olması və mineral yağlarda yaxşı həll olmaları.

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.

Depressor aşqarlarından çoxdan istifadə olunmasına baxmayaraq, onların təsir mexanizmi hələ də lazımi 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 ikiqat 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 parafin 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.

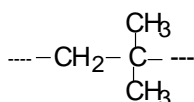
Parafin, santopur və AzNİİ depressoru iştirakı ilə parafinlərin kristallaşmasının tədqiqindən müəyyən edilmişdir ki, bu aşqarlar (əlavə kondensləşmə məhsulları saxlayan) həm həcmi (kristalın quruluşunu dəyişən) və həm də səthi (ayrılan kristalların səthində adsorbsiya olunmaqla) təsir göstərir. Eyni vaxtda həcmi və səthi təsir göstərən komponentlər saxlayan aşqarların effektivliyi, bir növ təsir göstərən aşqarlardan üstün olur.

6. Yağların özlülük xassələri və onların yaxşılaşdırılması

Motor yağlarının ən vacib göstəricilərindən biri də onların özlülük-temperatur xassəsidir.

Özlülüğü artıran aşqarlarla əlaqədar daha geniş məlumat Ə.İ.Əhmədov, V.M.Fərzəliyev, R.M.Əliquliyevin «Polimernie prisadki i masla» (B., 2002) monoqrafiyasında verilmişdir. Bu dərslikdə isə bunların bəzi nümayəndələri haqqında qısa məlumat verilir.

Mineral yağların özlülük-temperatur xassəsinin yaxşılaşdırılmasında molekul kütləsi 10000-15000 olan poliizobutilendən geniş istifadə olunur:

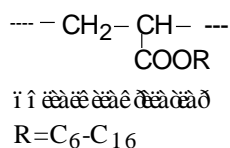


Sənaye miqyasında poliizobutilen aşağı temperaturda BF₃ və ya AlCl₃ katalizatoru iştirakı ilə izobutilenin polimerləşməsindən alınır.

Bir sıra ölkələrdə poliizobutilen aşqarı «opanon» və «eksanol» adı altında istehsal olunur.

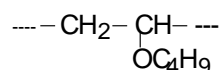
Poliizobutilen yağın başqa xassələrinə mənfi təsir göstərmir və bəzi hallarda yeyilməyə qarşı xassəni də yaxşılaşdırır.

Son vaxtlar akril və metakril turşularının mürəkkəb efirlərinin polimerləri (molekul kütləsi 5000-20000) özlülüü artırən aşqar kimi geniş tətbiq tapmışdır:



MDB ölkələrindən kənarda poliakrilatların (viskopleks, akriloid- 710, SV- 31; SV- 3 və s.) yağda məhlullarından istifadə olunur.

Özlülüü artırən aşqar kimi istifadə olunan vinilbutilefirinin polimeri (vinipollar) iki markada (VB- 2 və VB- 3) buraxılır:



Molekul kütlələri 6000-12000 olan VB-2, VB-3 vinipollar hidrotormoz və hidravlik mayelər kimi, həmçinin aviasiya yağlarında istifadə olunur. Vinipol, yağın özlülüünü və özlülük indeksini artırmaqla yanaşı, həm də onun yağlama xassəsini də yaxşılaşdırır. Lakin vinipol termooksidləşdirici və mexaniki destruksiyaya qarşı lazımi qədər davam gətirmir.

Butenlərin polimerlərindən və stiolun α -olefinlərlə (C₈ – C₁₂) sopolimerlərindən də aşqar kimi geniş istifadə olunur. Polimer aşqarların termiki və mexaniki destruksiyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onların stiol və onun alkil-, xlortörəmələri, α -metilstiolla modifikasiyasından 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 özlülüüə 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 rəqsi-fırlanma) 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 molekul kütləsindən və həmçinin də yağın təbiətindən asılıdır.

7. 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 yanacağa 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 başlanğıcından 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 diefirlər 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 MİL-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 aqressivliyinə də xüsusi nəzarət edilir.

İngiltərədə reaktiv mühərrikləri (TRM və THM) üçün özlülüüyü 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, yəni 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 kommersiya 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 davamlı-

lığa 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 qabaqçıl 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 işləməsini 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 temperaturalarda (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, mm²/s

100°C-də 5,24

-40°C-də 10300

Temperatur, °C

açıq tigəldə alışma 255

donma -60

Turşuluq ədədi, mq KOH/q 0,31

Sıxlıq 20°C-də, kq/m³ 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 patensialı 210°C-də, % 80

Buxarlanma 175 ⁰ C-də, 3 saat	
Buxarlanmada itkilər, %	0,6
buxarlanmadan sonra kinematik özlülük	
-40 ⁰ C, mm ² /s10700
PPZ qurğusunda korroziya 200 ⁰ C,	
q/sm ²	
qurğusunda	+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 450⁰C-də yaxşı termiki stabilliyə malikdirlər. Ancaq yağlama qabiliyyətinə görə tələbləri ödəmir.

Xarici patentlərdə (keçmiş Sovetlər Birliyindən kənarda) reaktiv mühərrikləri üçün sintetik yağların polipropilenqlikolların 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 200-250⁰C-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 600⁰C-ə çatır. Belə temperaturlarda sürtkü yağlarından istifadə etmək mümkün deyil. Bununla əlaqədar dördüncü nəsəl sürtkü materiallarının işlənilib hazırlanması problemi meydana çıxır.

Bu məqsədlə qrafit və ya molibden disulfid, silikat və bor turşularının törəmələri, mis və dəmirin ftalsionit birləşmələri, CF₂Br₂, CF₃Br, CF₂Cl₂ 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 yarımsintetik yağların müxtəlif funksional təyinatlı aş-

qar kompozisiyası ilə qarışıqından sinergetik təsirə malik olan, bütün mövsümlərdə işlədilə bilən universal yağların alınma fikri meydana çıxmışdır. Belə universal yağlar mineral yağlardan fərqlənir.

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 yağlanması 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, C₂-C₄, alkilaromatik karbohidrogenlərə, karbon turşularına və spirtlərə.

7.1. Karbohidrogen sintetik yağları. Karbohidrogen sintetik motor yağlarının alınmasında aşağı molekullu olefinlərin (C₂-C₄) oliqomerləşmə məhsullarından geniş istifadə olunur. Xətti α-olefinlərin oliqomerləşməsində katalizator kimi əsasən Siqler-Natta katalitik sistemlərindən, alümosilikatlardan, BF₃·NH₃, BF₃·H₂O, AlCl₃ 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 molekul kütləsi 125-700 olan hidrogenləşmiş poliizobutiləndən istifadə oluna bilər.

Etilenin iki mərhələdə oliqomerləşməsindən sintetik yağların alınması böyük əhəmiyyət kəsb edir: etilenin C₆-C₁₀ 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 sabilliyi yüksək olmur. Bu şaxəli 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 sooliqomerləşməsindən 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 alkilaromatiksulfonatların 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.

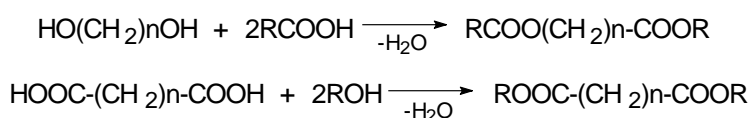
Aromatik karbohidrogenlərin (benzol, toluol və ksilollar) yüksək α-olefinlərlə alkilləşməsindən alınan monotörəməli alkilaromatik birləşmələr çox az hallarda sürtkü yağları kimi işlədilir. Benzolun α-olefinlərlə, xlorparafinlərlə alkilləşməsindən və ya monoalkilbenzolların disproporsionlaşmasından alınması 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 aparıcı katalitik sistemlərdən isti-

fadə 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, $AlCl_3$ və ya $AlBr_3$ iştirakı ilə sərt şəraitdə monoəvəzli benzol və tetrahidronaftalinin alkilləşməsi ilə alınır.

7.2. Sintetik mürəkkəb efir yağları. Mürəkkəb efir yağları termiki stabilliyi və əla aşağı temperatur xassələrinə görə sintetik yağlar içərisində ən yüksək yer tutur. Bütün mürəkkəb efir yağları vahid texnologiya üzrə turşu katalizatorların iştirakı ilə spirtlərlə turşuların qarşılıqlı təsirindən ($100-200^{\circ}C$) 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 fəsillərdə işlənən yağlar üçün əsas kimi istifadə olunur. Onlar çox aşağı temperaturlarda ($-60^{\circ}C$ və daha aşağı) donur və buxarlanması cüzidir. Ona görə də bu yağlardan yüksək temperatur və təzyiqdə işləyən maşınların mühərriklərinin yağlanması üçün istifadə olunur. Sebasin, adipin və azelain turşularının efirlərinin xassələri daha yüksək olur. Son vaxtlar aviasiya yağlarının əsası kimi, dioktilsebasionat və 2-etilheksilsebasionatlardan (aşqar 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 trimetilolpropanın 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 $250^{\circ}C$ -dən yüksək temperaturda işləmə qabiliyyətinə malik sintetik yağların alınması istiqamətində intensiv işlər aparılır. Bu baxımdan silisium-üzvi birləşmələr əsasında yağların işlənilib hazırlanması böyük təcrübi əhəmiyyət kəsb edir.

7.3. 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 xassələ-

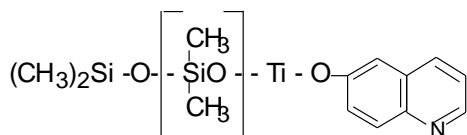
rindən biri odur ki, o nəinki köpüklənmənin qarşısını alır, hətta əmələ gəlmiş köpüyü dağıtma qabiliyyətinə malikdir. Köpüklənməyə qarşı polimetilsiloksan (PMS-200A), polidimetilsiloksan, polietilsiloksan və s. aşqarları işlədilir. Köpüklənməyə qarşı başqa sinif silisium-üzvi birləşmələrdən də istifadə olunur. Məsələn, etilenqlikol və ditret.bu-toksidiaminosiloksanın 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, üzvipolisiloksan mayələrinin destruksiyaya qarşı davamlılığının yüksək olmasının vacibliyini tələb edir.

Polisiloksanların 250-300°C temperaturlarda termiki parçalanmağa məruz qalmaları (Si-O əlaqəsi üzrə) məlumdur. Parçalanma zamanı aşağı molekullu tsiklik məhsullar alınır. Bu isə özlülüyn 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, metalsilisiumüzvi 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.