

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTITUTU

F.İ. SƏMƏDOVA

NEFT YAĞLARININ İSTEHSALI PROSESLƏRİNİN NƏZƏRİ ƏSASLARI

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin 1413 sayılı 15.07.2011-ci
il tarixli əmri ilə dərslik kimi qrif
verilmişdir.*

Bakı – Elm – 2011

UDK 621. 892.21:541

*Nəşrin sponsoru "Azərneftyağ"
Bakı neft emalı zavodudur.*

66211
1847

Azərbaycan Elmlər Akademiyası
Elmi-Nəşriyyat Şurasının
qərarı ilə çap olunur

Redaktor: akademik M.İ.Rüstəmov

Rəy verəni: akademik M.Ə.Məmmədیارov

Texniki redaktor: Z.Z.Ağamalıyev

240847

F.İ. Səmədova

Neft yağlarının istehsalı proseslərinin nəzəri əsasları.

Dərslik, Bakı: Elm, 2011, 192 s.

*Azərbaycan Respublikasının Təhsil Nazirliyi
təsdiq etmişdir
(Əmr №1413, 15.07.2011)*

ISBN 5-8066-0514-0

Kitabda neftin yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibi və yağ istehsalı proseslərinin əsasını təşkil edən həllolma, kristallaşma, adsorbsiya, kompleksəmələgətirmə və s. məsələlərdən danışılır. Eyni zamanda kitabda hidrogenləşmə vasitəsilə yağ fraksiyaları komponentlərinin quruluşunu dəyişməklə yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınmasına və eləcə də yağ istehsalı proseslərinin səmərəsinin artırılmasına aid məlumat da verilir.



MÜƏLLİFDƏN

Kitab Azərbaycan dilində neft yağlarının istehsalı prosesinin fiziki-kimyəvi əsaslarına aid ümumiləşdirilmiş məlumat kimi qəbul edilmişdir. Müəllif kitabı çapa hazırlarkən öz qarşısına mineral yağların istehsalına aid bütün məsələlərə baxılmasını məqsəd qoymayıb. Kitabda onların bir qismindən, əsasən, neft yağlarının tərkibi, onları təşkil edən karbohidrogenlərin quruluşu, fiziki-kimyəvi xassələri və bunların yağların istismar xassələrinə təsirindən danışılır. Eyni zamanda neft yağları istehsalında istifadə edilən texnoloji proseslərin nəzəri əsasları barədə qısa da olsa izahat verilir.

Müəllif oxucularına kitabda olan qüsurlar barədə məlumat verməyi xahiş edir və əvvəlcədən minnətdarlığını bildirir.

I FƏSİL

NEFTİN YÜKSƏK TEMPERATURDA QAYNAYAN FRAKSİYALARININ KİMYƏVİ TƏRKİBİ

Neftin yağ fraksiyalarının komponentlərinin tərkibi, quruluşu və keyfiyyətinin öyrənilməsi həmişə tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur. Neftlərin və eləcə də onlardan alınan ağır fraksiyaların kimyəvi tərkibi görkəmli rus alimləri V.V. Markovnikov, N.D. Zelinski, S.S. Namyotkin, L.Q. Jerdeva, S.E. Kreyn, A.S. Velikovski, Azərbaycan alimləri Ə.M. Quliyev, H.H. Haşimov, R.Ş. Quliyev və başqaları tərəfindən öyrənilmişdir. Xarici alimlərdən F.Rossini, B. Meyr, Uoterman, Flyuqter, Van Nes, Van Vesten, M.A. Bestujev və başqalarının neftin tədqiqinə aid əsərləri təqdирə layiqdir.

Məlumdur ki, neftin yağ fraksiyalarında yüksək molekullu karbohidrogenlər, onların kükürd, azot və oksigenli törəmələri toplanır. Bu karbohidrogenlərin bəziləri və eləcə də yüksək molekullu heteroatomlu birləşmələr yağda qaldıqda onların keyfiyyəti dəyişir. Ona görə yüksək keyfiyyətli və istənilən çıxımda yağ almaq üçün neft və ondan alınan yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibini bilmək lazımdır. Yağ istehsalı üçün yararlı olan neftlər aşkar edilib, onların tərkibi öyrənilməlidir.

Məlumdur ki, sürtgü yağı istehsalında xammalın kimyəvi tərkibinin öyrənilməsində ən əsas üsullardan biri distillə üsuludur. Bu üsul nefti dar fraksiyalara ayıraraq tədqiq etmək imkanı yaradır.

Yağ fraksiyalarının tədqiqində xromatoqrafiya üsullarının da rolu xüsusi qeyd edilməlidir. Xromatoqrafiya üsullarının distillə, karbamidlə kompleks əmələgətirmə, termiki diffuziya və spektral üsullarla birlikdə istifadə edilməsi neftin yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi üçün geniş imkan yaratmışdır.

Beləliklə, yağ fraksiyaları komponentlərinin tərkibi və onları təşkil edən karbohidrogenlərin quruluşunun öyrənilməsində fiziki və fiziki-kimyəvi üsulların tətbiqi yağ fraksiyaları haqda olan məlumatın genişlənməsinə,

onların səmərəli emal yollarını, maşın və mexanizmlərdə istismar şəraitini müəyyən etməyə imkan yaradır.

Bu üsullardan istifadə edərək, Azərbaycan alimləri [1-7] demək olar ki, Respublikada çıxarılan neftlərin əksəriyyətinin kimyəvi tərkibini tədqiq edib və onların səmərəli istifadə yollarını müəyyən etmişlər.

Neft və neftdən alınan dar fraksiyaların tədqiqi məqsədilə istifadə olunan fiziki və fiziki-kimyəvi üsullar bir çox alimlərin əsərlərində [8-10] təhlil edildiyindən kitabda o haqda danışılmayacaq. Kitabda yığılmış məlumatın dərin təhlili yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibinin və eləcə də onların emalında istifadə edilən təmizləmə üsullarının nəzəri əsaslarının öyrənilməsi bu üsulların təkmilləşdirilməsi istiqamətini müəyyənləşdirməyə kömək edə bilər.

Yağ fraksiyalarının komponentləri

Naften karbohidrogenləri neft yağlarının əsasını təşkil edir. Elə buna görə də onların quruluşu və xassələrinin dərinlən öyrənilməsi neftin tədqiqi ilə məşğul olan alimlərin diqqət mərkəzində olmuşdur. Müxtəlif yataqlardan çıxarılan neftlərin yağ fraksiyalarında naften-parafin karbohidrogenlərinin miqdarı haqda təsəvvürü aşağıdakı məlumatdan müəyyənləşdirmək olar.

Neft yatağı	350-400°C	400-450°C	450-500°C
Balaxanı	76,0	74,0	74,0
Səngəçal	72,2	68,7	62,0
Günəşli	72,1	60,0	57,5
Neft daşları	63,0	54,0	50,7
Üst-balıq (qərbi Sibir)	63,0	54,0	41,0
Romaşka (Tatarıstan)	52,0	43,0	42,0
Volqoqrad	70,0	69,0	59,0

Göründüyü kimi müxtəlif neftlərdən alınan yağ fraksiyalarında naften-parafin karbohidrogenlərinin miqdarı müxtəlifdir. Azərbaycan neftlərində göstərilən karbohidrogenlərin miqdarı daha çoxdur. Bu cəhətdən onlara yalnız

Volqoqramad neftləri yaxındır. Məlumdur ki, naften-parafin karbohidrogenlərini yağ fraksiyalarından silikagelin köməyiylə xromatoqrafiya üsulu ilə ayırırlar. Naften-parafin karbohidrogenlərinin qarışığında naften karbohidrogenlərindən əlavə normal və izoquruluşlu parafin karbohidrogenləri də olur. Naften karbohidrogenlərinə yağ fraksiyalarında qarışıq şəkildə də rast olunur.

Görkəmli alimlərdən L.Q. Jerdeva, D.O. Qoldberq, eləcə də Ə.M. Quliyev, H.H. Haşimov və başqalarının apardığı tədqiqatlara görə neftin dar fraksiyalarında tsikloheksanın törəmələri ilə yanaşı politsiklik, yəni çoxhəlqəli naftenlər də vardır [11]. Bakı neftlərində iki, üç, dörd və s. həlqəli naftenlərin olması H.H. Haşimov tərəfindən aşkar edilib. Aşağıdakı məlumatdan bunu aydın müşahidə etmək olur [12].

Yağ fraksiyalarının qaynama həddi	300-350°C Balaxanı nefti,		350-400°C %-lə		400-450°C	
Naftenlər:	yağlı	ağır	yağlı	ağır	yağlı	ağır
birhəlqəli	1,65	2,30	2,02	2,00	2,10	1,00
ikihəlqəli	1,51	2,35	1,18	1,68	2,01	1,45
üçhəlqəli	1,04	1,54	1,05	0,94	1,55	0,86
dördhəlqəli	0,81	1,10	0,81	1,01	1,08	1,83
beşhəlqəli	0,24	0,37	0,14	0,19	-	0,45
altıhəlqəli	-	-	-	0,16	-	0,07

Göstərilən nəticələr kütlə spektrometriyası vasitəsilə müəyyən edilmişdir.

F. Rossinin və başqa alimlərin tədqiqatlarına görə [11] yüngül yağ fraksiyaları tsikloheksanın, orta fraksiyalar iki və üçhəlqəli, yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalar isə iki, üç və dördhəlqəli kondensləşmiş naften karbohidrogenlərinin törəmələri ilə zəngin olur. Termiki diffuziya üsulunun yağ fraksiyalarının tərkibinin öyrənilməsində istifadə edilməsi, onların naften karbohidrogenləri haqda olan məlumatı xeyli genişləndirdi. 1-ci cədvəldə Səngəçal dəniz yatağı neftinin yağ fraksiyalarından ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərinin normal və izoquruluşlu parafinlərdən ayrıldıqdan sonra termiki diffuziya ilə tədqiqinin nəticələri verilmişdir [13].

Cədvəl 1. Termiki diffuziya üsulu ilə yağ fraksiyalarının tədqiqinin nəticələri

Fraksiyanın sıra nömrəsi	Yağ fraksiyalarının qaynama həddi, °C					
	350-400		400-450		450-500	
	n_D^{20} /çıxım, %-lə		n_D^{20} /çıxım, %-lə		n_D^{20} /çıxım, %-lə	
Karbohidrogen qarışığı	1,4705	1,7	1,4810	2,2	1,4850	2,9
1	1,4580	0,9	1,4718	1,6	1,4740	1,8
2	1,4610	1,2	1,4760	1,8	1,4790	1,9
3	1,4622	1,4	1,4778	1,9	1,4710	2,2
4	1,4680	1,6	1,4786	2,2	1,4832	2,6
5	1,4672	1,8	1,4808	2,6	1,4872	2,8
6	1,4723	1,9	1,4818	2,9	1,4921	3,2
7	1,4730	2,0	1,4830	3,3	1,4959	3,5
8	1,4760	2,2	1,4878	3,4	1,4977	3,8
9	1,4800	2,6	1,4890	3,9	1,4998	4,2
10	1,4820	3,4	1,4900	4,4	1,5010	4,6

Cədvəldən göründüyü kimi, naften karbohidrogenlərinin quruluşunda həlqələrin sayı yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca 1-ci fraksiya üçün 0,9-dan 1,8-ə qədər, 10-cu fraksiya üçün 3,4-dən 4,6-dək artmışdır. Yağ fraksiyalarında 5 və 6 karbonlu naftenlərə də rast olunur ki, bu da neftin xarakteri və yağ fraksiyalarının qaynama temperaturundan asılıdır.

L.Q. Jerdevanın [14] apardığı tədqiqatlar göstərmişdir ki, müxtəlif neftlərdən alınmış eyni qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyalarında beş karbonlu naftenlər altı karbonlu naftenlərdən çoxdur. N.İ. Çernojukov öz kitabında [11] orta özlülüyə malik olan yağ fraksiyalarından ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərinin tərkibini aşağıdakı kimi vermişdir.

	Neftlər		
	Pensilvaniya	Şərqi Texas	Kaliforniya
Normal parafin karbohidrogenləri, %-lə	26	9	3
Naften karbohidrogenləri, %-lə			
kondensləşmiş	23	38	44
kondensləşməmiş	51	53	53
5 və 6 karbonlu naftenlərin nisbəti	60:40	65:35	70:30

5 və 6 karbonlu naftenlər eyni kütləyə malik olmalarına baxmayaraq, bir-

birindən sıxlıqlarına görə fərqlənilir. Nisbət isə onların sıxlıqlarına görə hesablanır.

L.Q. Jerdeva [14] neftlərdə 7 karbonlu naftenlərin olmasını da sübut etmişdir.

K.İ. Zimina və başqaları [15] müəyyən etmişlər ki, neftin çıxarılma dərinliyindən asılı olaraq, 5 və 6 karbonlu naftenlərin miqdarı müxtəlif olur. Dərinliyin 600-metrdən 1800 metrə qədər artması tsiklopentan karbohidrogenlərinin tsikloheksan karbohidrogenlərinə nisbətən 10 dəfə azalmasına səbəb olur.

Naften karbohidrogenləri yan zəncirin uzunluğu, sayı, quruluşu və şaxəli olması ilə bir-birindən fərqlənir. Yan zəncirin uzunluğu infraqırmızı spektroskopiyaya üsulu ilə təyin edilir ($720-780\text{ sm}^{-1}$, $600-800\text{ sm}^{-1}$ dalğada). Yağ fraksiyalarının qaynama hədləri artdıqca yan zəncirdə CH_2 və CH_3 qruplarının sayı artır, lakin CH_2 qruplarının sayı CH_3 -ə nisbətən daha çox artır.

Naften karbohidrogenlərinin quruluşundan asılı olaraq, onların fiziki-kimyəvi və istismar xassələri dəyişir. Bununla əlaqədar olaraq, yağ fraksiyalarından alınan yağın çeşidi müəyyənləşdirilir.

Naften həlqələrinin sayı artdıqca, onların qaynama temperaturu, yan zəncirin uzunluğu artdıqca özlüüyü və özlülük indeksi artır. Yan zəncirdə karbon atomlarının eyni sayında şaxəliyin artması onların donma temperaturunu aşağı salır. CH qruplarının sayından asılı olaraq onların oksidləşməyə qarşı sabitliyi dəyişir. Tədqiqat zamanı naften karbohidrogenlərinin təmizliyi onların şüasındırma əmsalı ilə müəyyənləşdirilir.

Silikagelin iştirakı ilə xromatoqrafiya üsulu ilə yağ fraksiyalarından ayrılan və şüasındırma əmsalı 1,4900-ə qədər olan karbohidrogenlər naften-parafin karbohidrogenləri qəbul edilib. Lakin aparılan tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, n_D^{20} -lı 1,4900, 1,4962 və 1,4970 olan çoxhəlqəli naften karbohidrogenləri də mövcuddur. Ona görə bəzi tədqiqatçılar naftenlərin öyrənilməsində şüasındırma əmsalı ilə yanaşı anilin nöqtəsi və xüsusi dispersiyadan (F və C xətləri üçün) da istifadə edirlər. Bəzən naftenlərin bu göstəriciləri parafin karbohidrogenlərinin göstəricilərindən az fərqləndiyinə görə dəqiq nəticələr əldə etmək mümkün olmur.

Naften karbohidrogenlərinin tədqiqi üçün $n_D^{20} - d_4^{20} / 2$ göstəricisindən də istifadə olunur [11]. Bu göstərici karbohidrogenlərin molekul çəkisi, quruluşu,

həlqələrin sayı və yan zəncirinin uzunluğundan asılı olaraq dəyişir. Birləşməli naftenlər üçün bu göstərici 1,0448-1,0452, ikihəlqəli üçün 1,0411-1,0428, üçhəlqəli üçün 1,0360-1,0397 olur.

Eyni qaynama hədlərinə malik olan naften və parafin karbohidrogenləri fiziki-kimyəvi xassələrinə görə yaxın olmalarına baxmayaraq fərqlənirlər. Belə ki, naftenlər daha yüksək sıxlığa, özlülüyə, şüasındırma əmsalına malik olub, ərimə temperaturlarının aşağı olması ilə və özlülüyn temperaturdan asılılığının pis olması ilə fərqlənirlər. Naften və parafin karbohidrogenlərinin dispersiya və polyarizasiya xassələrinin yaxın olması ilə əlaqədar olaraq, onları silikageldə xromatoqrafiya üsulu ilə ayırmaq mümkün olmur. Onları yalnız dar yağ fraksiyalarından ayıraraq öyrənmək olur.

Naften karbohidrogenlərinin tərkibinin, eləcə də quruluşu və xassələrinin öyrənilməsi xammal və texnoloji prosesləri seçməyə, istənilən keyfiyyətdə sürtgü yağı almağa imkan yaradır.

Aromatik və naften-aromatik karbohidrogenlər

Yağ fraksiyalarında olan aromatik karbohidrogenlər təbiəti və miqdarından asılı olaraq, sürtgü yağlarının istismar xassələrini dəyişirlər. Bu karbohidrogenlər yağların termiki sabitliyinə, oksidləşməyə qarşı davamlılığına, özlülük indeksinə, yeyilmənin qarşısını almaq qabiliyyətinə, aşqarı qəbuletmə xassələrinə, zəhərli (konsarogen) olmasına böyük təsir göstərir. Aromatik karbohidrogenlərin quruluşu neft yatağı və yağ fraksiyalarının qaynama temperaturundan asılıdır. Aşağıda verilən misaldan bunu aydın görmək olur.

Neft yatağı	Yağ fraksiyalarının qaynama həddi, °C		
	350-400	400-450	450-500
Səngəçal 26,0	29,0	29,0	33,0
Günəşli	25,1	33,4	41,0
Neft daşları	30,0	37,5	39,6
Üst-balıq	35,0	43,0	55,0
Romaşka	38,0	42,0	46,0

Yağ fraksiyalarından bu vaxta qədər fərdi aromatik karbohidrogen ayrılmayıb.

S.S. Namyotkin pikrat turşusu vasitəsilə 350°C-yə qədər qaynayan fraksiyadan naftalin və onun homoloqlarını ayıra bilmişdir. Lakin bu üsulu yağ fraksiyalarına tətbiq etdikdə heç bir nəticə ala bilməmişdir. Hazırda yağ fraksiyalarının aromatik karbohidrogenlərinin quruluşu haqda məlumatı yalnız spektral metodların köməyiylə əldə etmək mümkündür. Bu məqsədlə aromatik karbohidrogenlərin ultrabənövşəyi şüaları benzol, naftalin fenantren, antrasen və başqa karbohidrogenlərin şüaları ilə müqayisə edilir.

Yüngül yağ fraksiyalarında benzol və naftalinin, orta fraksiyalarda bir, iki, üçhəlqəli karbohidrogenlərin, ağır fraksiyalarda 2-4 və bəzən çox həlqəli karbohidrogenlərin törəmələrinə rast olunur. Yağ fraksiyalarında 5-8 həlqəli aromatik karbohidrogenlərin də olması müəyyən edilib. Aromatik karbohidrogenlər bir-birindən yan zəncirdə olan karbon atomlarının sayı ilə də fərqlənirlər (3-5-dən 25-ə qədər). Aromatik karbohidrogenlərin yan zənciri eyni temperaturda qaynayan naften karbohidrogenlərinin yan zəncirindən qısa olur. Yan zəncirin sayı və quruluşu infraqırmızı şüa vasitəsilə təyin edilir.

Qaynama hədləri artıqca yan zəncirdə karbon atomlarının sayı artır.

Müəyyən edilmişdir ki, yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca molekul çəkisi artmaqla bərabər yan zəncirin payına düşən çəki də artır. Aşağıdakı misal bunu aydın göstərir [11].

Molekul kütləsi			
°C	Fraksiya	Həlqə	Yan zəncir
350-400	265	128	137
400-450	310	145	165
450-500	365	160	205
500-550	420	178	242

Aromatik karbohidrogenlərin tərkibi və miqdarı, əsasən, xammalın təbiətindən asılıdır. Aromatik karbohidrogenlərin əsas hissəsi hibrid (qarışıq) quruluşlu olur, yəni karbohidrogen aromatik həlqələrlə yanaşı naften həlqələri və yan zəncirdən ibarət olub, alkilaromatik karbohidrogenlərdən xassələrinə görə fərqlənirlər. Belə ki, onların sıxlığı, şüasındırma əmsalı yüksək,

özlülüyn temperaturundan asılılıq əyrisi nisbətən qabarıq olur. Bu karbohidrogenlər bir-birindən aromatik və naften həlqələrinin sayı, yan zəncirinin uzunluğu və sayı, eləcə də quruluşu ilə fərqlənirlər. Qaynama temperaturu artdıqca naften həlqələrinin sayı artır. Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyalarında belə karbohidrogenlər daha çox olur. Yağ fraksiyalarından ayrılan aromatik karbohidrogenlərin öyrənilməsinə mane olan ən böyük amil onları müşahidə edən kükürlü birləşmələrlə bağlıdır. Kükürlü neftlərin yağ fraksiyaları üçün bu amil daha təsirlidir. Bu isə aromatik karbohidrogenlərlə kükürlü birləşmələrin molekulyar polyarizasiyasının yaxın olması ilə izah edilir. Məhz buna görə onlar silikagelin səthindən birlikdə desorbsiya olunur.

Aşağıda müxtəlif neftlərdən alınmış orta yağ distillatları və onlardan ayrılmış aromatik karbohidrogenlərdə kükürdün miqdarı göstərilmişdir.

	Balaxanı yağlı nefti	Balaxanı ağır nefti	Tuymazı nefti
Distillat	0,092	0,300	1,150
Aromatik karbohidrogenlər:			
I qrup	0,06	0,112	0,680
II qrup	0,050	0,190	1,150
III qrup	0,130	0,280	1,158
IV qrup	0,250	0,53	1,900

Əvvəllər alkilbenzolların yüksək molekululu neft fraksiyalarında və yağlarda olması şübhə doğururdu. H.H. Həşimov öz əməkdaşları ilə Azərbaycan neftlərində alkilbenzolların olmasını sübut edib [12]. Belə ki, onlar Balaxanı yağlı və ağır neftlərinin 350-400 və 400-450°C-də qaynayan yağ fraksiyalarında neftə görə uyğun olaraq 0,69 və 2,05, 0,41 və 1,15% alkilbenzolların olmasını müəyyən etmişlər. Bu fraksiyalarda hibrid karbohidrogenlərdən dinaftenbenzolun (0,08; 0,70 və 0,46; 0,44), atsenafentlərin (0,31; 0,60 və 0,26; 0,46%), naftenfenantrenlərin (0,05; 0,11 və -; 0,48%), naftenbenzotiofenlərin (0,04; 0,01 və -; 0,21%) olması da müşahidə edilib.

Alkilbenzolların özlülük indeksi yüksək olduğundan onların yağlarda olması əlverişlidir. Aşağı özlülük indeksinə malik olan karbohidrogenlərdə yan zəncir qısa, naften həlqələrinin sayı çox olur. Bakı neftlərinin yağ fraksiyaları (xüsusən az parafınli neftlərin) göstərilən quruluşlu karbohidrogenlərlə zəngin olduğundan onların özlülük indeksi aşağı olur. Parafınli neftlərdən ayrılan aromatik karbohidrogenlərin özlülük indeksi nisbətən yuxarı olur.

Şərqi rayonlarında çıxarılan kükürlü neftlərin yağ fraksiyalarından ayrılan aromatik karbohidrogenlər Azərbaycan neftlərinin aromatik karbohidrogenlərindən keyfiyyətli olur. Bunu aşağıda verilən rəqəmlərdən aydın görmək olur.

450-500°C-də qaynayan yağ fraksiyasından ayrılmış karbohidrogenlərin özlülük indeksi		
	Sənqəçal nefti [13]	Tuymazı nefti [17]
Aromatik karbohidrogenlər:		
I qrup	45	78
II qrup	-58	38
III qrup	-396	-49

Sülb karbohidrogenlər

Qəbul olunmuş qaydaya görə neftin sülb karbohidrogenlərini parafın və serezinə bölürdülər. Bölgü onların kristallik quruluşu, fiziki və kimyəvi xassələrinə əsaslanırdı. Bir çox görkəmli alimlərin bu sahədə geniş tədqiqatlar aparmasına baxmayaraq, son zamanlara qədər sülb karbohidrogenlərin tərkibi və quruluşu haqda dəqiq məlumat demək olar ki, yox idi.

Sülb karbohidrogenlərin parafın və serezinlərə bölünməsi onların fiziki-kimyəvi xassələrinin və quruluşunun fərqli olmasına əsaslanıb.

Eyni ərimə temperaturuna malik olan parafınlər serezinlərdən sıxlığının, özlülüynün və molekul kütləsinin az olması ilə fərqlənirlər. parafınlər tüstülənən sulfat turşusu ilə çox pis reaksiyaya girdikləri halda serezinlər onlarla əsaslı sürətdə reaksiyaya girir. Buna əsaslanaraq alimlər belə nəticəyə

gəlmişlər ki, parafinlər normal quruluşlu doymuş parafin karbohidrogenlərindən ibarətdir. Serezinlər isə izoquruluşlu parafin karbohidrogenləridir. Yüksək qaynama temperaturunun izoparafinlərə xas olmasına baxmayaraq, serezinlərin yüksək temperaturda qaynaması alimləri bu fikirlərdən daşıdırmadı. S.S. Namyotkin [18] öz əməkdaşları ilə parafin və serezinlərin tərkibini öyrənmək məqsədilə nitrolaşma reaksiyasından istifadə edib, neft parafinlərində 25-35, serezində isə 100% izoparafinlərin olmasını sübut etdi. Sonralar D.O.Qoldberq və L.A.Quxman, İ.M.Orucova Suraxanı neftində naften quruluşlu sülb karbohidrogenlərin olmasını göstərdilər [19,20]. Onlar bu fikri petrolatumdan ayrılmış sülb karbohidrogenlərin yüksək özlülüyə, sıxlığa və şüasındırma əmsalına malik olmaları əsasında söyləmişlər. N.D. Zelinski isə Çeleken serezininin krekinqi zamanı tsikloparafinin alınmasını müşahidə edib [11]. N.İ.Çernojukov və L.P.Kazakova kompleks metodların (xromatoqrafiya, kompleks əmələgətirmə, kristallaşma, distillə və s.) köməyiylə sülb karbohidrogenlərinin çox komponentli qarışıqdan ibarət olduğunu sübut etdilər [21]. 2-ci cədvəldəki nəticələr bunu aydın göstərir.

Cədvəl 2. Sülb karbohidrogenlərin tərkibi

Karbohidrogenlər	Tuymazı neftinin distillatı, °C		Deasfaltizat		
	350-400	400-500	Tuymazı,	Romaşka,	Suraxanı neftlərindən
Parafinlər					
normal	50,0	10,3	6,2	5,7	9,9
izo-quruluşlu	0,0	10,3	0,0	2,5	8,5
Naftenlər:					
yan zənciri normal	47,1	22,0	23,2	23,8	38,3
izo-quruluşlu	0,0	38,3	52,0	25,4	31,2
Aromatik karbohidrogenlər:					
yan zənciri normal	2,9	14,7	4,6	16,4	7,8
Izo-quruluşlu	0,0	4,4	14,0	26,2	4,3

Parafin və serezinlərin tərkibində normal və izo-quruluşlu parafinlərin, aromatik və naften karbohidrogenlərinin olması müəyyən edildi.

Bununla əlaqədar olaraq qeyd etməliyik ki, sülb karbohidrogenlərin tərkibinin öyrənilməsi xammal və ondan alınan məhsulların keyfiyyətinin öyrənilməsinə, onları istehsal edən proseslərin iqtisadi səmərəsini artırmağa imkan yarada bilər.

Kükürdlü birləşmələr

Kükürdlü birləşmələrə bütün neftlərdə rast olunur. Onların miqdarı 0,01-dən 5-7%-ə qədər (kükürdə görə) olur. Kükürdün miqdarına görə neftlər kükürdsüz (0,2%-ə qədər), azkükürdlü (0,2-1,0%), kükürdlü (1-3%) və çoxkükürdlü (>3%) neftlərə bölünür. Dünyada kükürdlü neftlərin çıxarılması gün-gündən artır. Hazırda onlar sürtgü yağları almaq üçün demək olar ki, əsas xammaldır.

Neftdə olan kükürdün 10-20%-i sulfidlərin, yüzdə bir faizi merkaptanların payına düşür. Elementar kükürdə neftdə rast olunmayıb. Kükürd neftdə, əsasən, kükürdlü üzvi birləşmələr şəklində olur. Kükürdlü neftlərdən birinin dar fraksiyalarında kükürd belə paylanır: neftdə- 1,86%, 200°C-yə qədər qaynayan fraksiyada - 0,25%, 200-300°C fraksiyalarında - 1,33%, 300-350°C-də - 1,84%, 350-450°C-də yağ fraksiyası - 2,57% və daha çox olur. Beləliklə, sürtgü yağı xammalında neftdə olan kükürdün 60-79%-ə qədər üzvi kükürd birləşmələri şəklində olur.

Spektral üsulların, xüsusən kütlə spektrometriyasının geniş tətbiqindən sonra bu birləşmələr daha dərinlən öyrənilməyə başlanıb. Bu sahədə R.D.Obolentsev, İ.A.Rubinşteyn, M.A.Bestujov, S.R.Sergeyenko və başqalarının işləri təqdirəlayiqdir [22,24]. Daha geniş məlumatı Q.D.Qalpernin və başqalarının əsərlərində tapmaq olar [23].

Kükürdlü birləşmələr termiki nöqteyi-nəzərdən qeyri-sabit olduqlarına görə distillə zamanı parçalanır, nəticədə neftdə olmayan yeni birləşmələr əmələ gəlir. Kükürdlü neftlərin emalı zamanı adətən hidrogen sulfid əmələ gəlir ki, bu da kükürdlü birləşmələrin parçalanması və karbohidrogenlərin elementar kükürdlə reaksiyaya girməsi nəticəsində olur. Kükürdlü birləşmələrin parçalanması 100-120°C-də başlayıb, 90-210°C-də intensivləşir,

350-400⁰C-də lap çoxalır. Karbohidrogenlərin elementar kükürlə reaksiyaya girməsi isə 200-250⁰C-də başlanır. Termiki sabitliyi ən az kükürlü birləşmələr merkaptanlar, di- və polisulfidlərdir. Onlar nisbətən aşağı temperaturda parçalanırlar. Ən sabit birləşmələr sulfidlər (süsusən tsiklik sulfidlər), tiofenlərdir. Temperaturun təsirindən kükürlü birləşmələrin quruluşu dəyişir. Müxtəlif, bəzən eyni adlı birləşmələr arasında radikal dəyişməsi müşahidə olunur. Məsələn, yaxın molekul kütləsinə malik disulfid və merkaptan temperaturun təsirindən nisbətən kiçik molekul lu merkaptan və yüksək molekul lu disulfidə çevrilir.

Yağ distillatlarının təmizlənməsi zamanı kükürlü birləşmələrin əsas hissəsi aromatik karbohidrogenlər, qətran və başqa istənilməyən birləşmələrlə birlikdə onların tərkibindən çıxarılır. Lakin bəzi kükürlü birləşmələr hətta azkükürlü neftlərdən alınan yağlarda da qalır. Məsələn, Balaxanı yağlı neftindən alınan MK-8 markalı təyyarə yağında 0,10-0,15%-ə qədər kükürd qalır. Kükürlü neftlərdən alınan yağlarda qalıq kükürdün miqdarı 0,5-1,5% olur, bu da yağların molekul kütləsi nəzərə alınarsa, kükürlü birləşmələrin 10-15%-ni təşkil edir. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, kükürlü neftlərdən alınan yağlarda kükürlü birləşmələrin törəmələri naften, parafin və naftenaromatik karbohidrogenlərlə yanaşı onların komponentləri sayılmalıdır.

Asfalt-qətran birləşmələri

Bu birləşmələr heterotsiklik birləşmələrə aid edilir. Asfalt-qətran birləşmələrində C və H-dən başqa O, S və N da olur.

Yüngül neftlərdə asfalt-qətran birləşmələrinin miqdarı 4-5, ağır neftlərdə 20%-ə çatır, lap ağır neftlərdə daha çox, bəzən 60%-ə qədər olur.

Asfalt-qətran birləşmələri qətran, asfalten, karben, karbohid və asfaltogen turşuları və onların anhidridlərindən ibarətdir.

Qətran neytral birləşmə olub, petroley efiri və neft fraksiyalarında həll olan maye və yarımmayedir, sıxlığı 1-ə yaxındır.

Asfaltenlər sülb, kövrək, ərilməyən birləşmələrdir. Qətrandan fərqli olaraq petroley efirində həll olmayıb, benzol və onun homoloqlarında, eləcə də

xloroform, dördxlorlu karbon və s. də həll olurlar. Onların sıxlığı 1-dən çox olur.

Karbenlər görünüşü və sıxlığına görə asfaltənlərə bənzəyir, lakin benzol və başqa həlledicilərdə həll olmayırlar. Piridin və kükürlü karbondə az həll olurlar.

Karboidlər daha kondensləşmiş birləşmələrdir, üzvi və mineral həlledicilərdə həll olmayırlar.

Asfaltogen turşuları və onların anhidridləri qətranlara bənzəyir, onlardan turş olmaları ilə fərqlənilir, petrolei efirində həll olmayıb, spirtə həll olurlar.

Molekullarının ölçüsünün böyük olması, quruluşunun hədsiz müxtəlifliyi, ayrı-ayrı kimyəvi qruplara bölünməsinin çətin olması ilə əlaqədar olaraq bu birləşmələr çox az öyrənilib. Son vaxtlar neftin emalının dərinlədirilməsi zərurətindən bu birləşmələrə olan maraq artmışdır. Bununla əlaqədar olaraq bir neçə monoqrafiyə çap edilib, bu birləşmələrin dünyada öyrənilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatlar bir neçə sinpozium və konfranslarda müzakirə edilib. 1979-cu ildə Vaşinqtonda «Asfaltənlərin kimyası» adlı xüsusi simpozium keçirilib [25, 27].

Qeyd etmək lazımdır ki, qətran və asfaltənlərin tərkibi, eləcədə xassələri onların ayrılma üsulundan və bu məqsəd üçün istifadə olunan həlledicinin təbiətindən çox asılıdır.

Tədqiq üsullarının müxtəlifliyi və unifikasiya olunması alınan nəticələrin tutuşdurulmasını çətinləşdirir. Bununla bərabər laylarda neftin düşər olduğu dəyişkənliklər də nəzərə alınsa, əldə edilən nəticələrin tam olmaması aydın müşahidə olunur.

Son zamanlar bu birləşmələri tədqiq etmək üçün müxtəlif radiospektroskopiya üsullarından geniş istifadə olunur. Lakin bu üsulların da tədqiq üçün işlədilməsində və alınan nəticələrdə fərq olur. 3-cü cədvəldən bunu aydın görmək olur [25].

Müxtəlif yaşlı neftlərdən ayrılmış asfaltən molekulalarının quruluş parametrlərinin müqayisəsi göstərir ki, neftin yaşı artdıqca onun asfaltənləri aromatik və naften fraqmentləri ilə zənginləşir, aromatik fraqmentlər isə azalır. Neftin yaşı artdıqca onların quruluşunda həlqələrin sayı artmaqla bərabər

aromatiklik də artır [26].

Son zamanlar qətran asfalt-qətran birləşmələrinin molekul kütləsi haqda məlumat müxtəlif idi. Qətranların molekul kütləsinin 1500-ə qədər, asfaltenlərin isə 5000-6000 olduğu göstərilib.

Cədvəl 3. Asfaltenlərin tədqiqinin nəticələri

NMR spektr parametrləri	Sankt-Peterburq Texnoloji İnstitutunun		Rusiya EA SŞ Neft Kimyası İnstitutunun üsulu	
	Darvin bankası nefti	Səngəçal nefti	Darvin bankası nefti	Səngəçal nefti
C	68,1	57,3	68,0	57,4
C _a	28,6	22,9	25,3	22,7
C _n	19,9	17,5	25,4	7,6
C _p	19,6	16,9	17,3	27,1
C _a , %	42,0	40,0	37,2	39,5
C _n , %	29,2	30,5	37,4	13,3
C _p , %	28,8	29,5	25,4	47,2
C _α	23,6	10,6	11,7	10,4
C _β	4,8	19,3	25,9	19,7
C _γ	11,1	4,5	5,1	4,6
K _o	12,1	9,0	12,3	7,2
ba	0,62	0,58	0,62	0,60
fa	0,42	0,40	0,37	0,40

Aşağıda müxtəlif neftlərdən ayrılmış asfalt-qətran birləşmələrinin molekul kütləsi verilib.

Neft yatağı	Qətran	Asfalten
Darvin bankası	742	980
Günəşli	664	928
Səngəçal	695	842
Samotlor (Qərbi Sibir)	666	1805
Karacanbas (Manqışlak)	-	1094

Azərbaycan neftlərindən ayrılan asfalt-qətran birləşmələrinin Qərbi Sibir və Manqışlaq neftlərindən ayrılmış eyni adlı birləşmələrdən fərqi onların asfaltenlərinin nisbətən kiçik molekul kütləsinə malik olmalarıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, molekullararası assosiasiyaya əsasən asfaltenlər neftdə kolloid şəkildə, qətranlar isə asfaltenlərin səthində adsorbsiya olunmuş və ya

karbohidrogenlərdə həll olmuş halda olur. Asfaltın hissəciklərinin ölçüsü 20-30-dan 150-200 $\text{\AA}$ qədərdir. Neftin yaşı artdıqca hissəciklərin ölçüsü azalır. Asfaltın quruluşunun laylardan və təbəqələrdən ibarət olduğu iddia edilir.

Sibir yatağı neftinin asfaltlarının hissəciklərinin $48 \times (10-12) \text{\AA}^2$ ölçülü 5 laydan ibarət, laylararası məsafənin isə 3,63 $\text{\AA}$ olduğu rentgen-struktur analizi ilə müəyyən edilib.

Yüksək molekullu birləşmələrin molekulunun karkası C (78-89%) və H (8,0-10,5%) atomlarından ibarətdir. Bu birləşmələrin tərkibinə S (9%-ə qədər), O (5%-ə qədər), N (3%-ə qədər) və mikroelementlər də ($n \cdot 10^{-3}\%$ -ə qədər) daxildir ki, bunların ümumi miqdarı ~14%-dək olur.

Asfalt-qətran birləşmələrinin oksidləşmə və kondensləşmə məhsullarına karben və karboidlər deyilir. Neftdə bu birləşmələr yoxdur. Lakin onlar təbii asfalt, bitum və eləcə də 350⁰-dən yuxarı qaynayan fraksiyaların termiki çevrilməsində əmələ gəlir. Asfalt-qətran birləşmələri yağ fraksiyalarından təmizləmə prosesləri vasitəsilə çıxarılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu birləşmələrin eyni zamanda bir sıra faydalı xassələri vardır. Onlardan polimer materialların və neft məhsullarının oksidləşməsinin qarşısını almaq üçün istifadə edilir. Asfaltitlər elektrod koksu almaq üçün işlənir. Məhz buna görə son zamanlar alimlər onların tərkibi və xassələrini öyrənmək üçün böyük səy göstərir. Son zamanlar bizim də bu istiqamətdə tədqiqatlar xeyli genişləndirilib və asfalt-qətran birləşmələrinin öyrənilməsində özünə məxsus yer tutub [25].

Azotlu birləşmələr

Azotlu birləşmələr neftin ən az öyrənilən komponentləridir. Bu birləşmələr neftdə çox az miqdarda olur (0,1-0,5%).

Azotlu birləşmələr 2 qrupa bölünür: neytral və əsas xassəli birləşmələr. Əsas xassəli azotlu birləşmələr daha yaxşı öyrənilmişdir. Bunlardan piridin, xinolin, izoxinolin və pipiridini göstərmək olar ki, bunlardan da bəziləri yüngül neft fraksiyalarından ayrılıb öyrənilmişdir.

Azot birləşmələrinin çox hissəsini neytral birləşmələr təşkil edir. Əsas

xarakterli azotun ümumi azota olan nisbəti Qərbi Sibir neftlərində 8-30%, Saxalin neftlərində 44%-ə qədər, Azərbaycan neftlərində isə 29-32% olur.

Neftlərdə azot birləşmələrinin nisbətən çox olması neftin daha cavan olmasını göstərir. Dərinlik artdıqca azot birləşmələrinin miqdarı azalır (4-cü cədvəl).

Azotlu birləşmələrin əsas hissəsi neftin ağır fraksiyalarında toplanır. Asfalt-qətran birləşmələrində və eləcə də neftin qalığında azot birləşmələri daha çox olur.

Dəniz neftlərinin (Darvin bankası, Günəşli, Səngəçal yataqları) asfaltenlərində azotun miqdarı maksimuma çatır və 0,68-1,71% arasında dəyişir. Qərbi Sibir neftlərinin asfaltenlərində isə azot 0,9-2,0%-dir [25].

Cədvəl 4. Azərbaycan neftlərində azot birləşmələri

Neft yatağı	Dərinlik, metr	Sıxlıq, kq/m ³ -lə	N ümumi, %-lə	N əsas, %-lə	Nümunə
					N əsas, %-lə
Günəşli	4282-3423	861	0,125	0,041	32,8
Neft daşları	2600-700	885	0,180	0,053	29,4

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Xəzər dənizi neftlərinin 50⁰-lik fraksiyalarında azot birləşmələrinin miqdarı fraksiyaların qaynama hədləri artdıqca artır və qalıqdakı miqdarı neftdə olan kükürdün miqdarına yaxınlaşır; yüngül fraksiyalarda isə azotun miqdarı kükürddən dəfələrlə azdır.

Yağ fraksiyalarında (350-400⁰ və 400-450⁰) əsas xassəli birləşmələrin miqdarı ümumi azotun 24,1-37,3%-ni təşkil edir. Lam bankası yatağının parafinli neftinin 450⁰-yə qədər qaynayan yağ fraksiyalarında 4,1-8,4%-ə qədər azalır. Tədqiq olunan neftlərin 450⁰C-dən yuxarı qaynayan fraksiyalarında əsasən neytral azot birləşmələri toplanır ki, bunlar ümumi azotun 72,5-86,1%-ni təşkil edir (5-ci cədvəl).

Cədvəl 5. Azot birləşmələrinin dar fraksiyalarda paylanması

Fraksiya, °C	Çıxım, %-lə	Miqdar, %-lə					N əsas	N ümumi
		kükürd	N ümumi		Nəfisdə	Fraksiyada		
			Fraksiyada	Nəfisdə				
Lam bankası nefti								
150-200	13,17	0,01	0,0	-	0,0	-	-	-
200-250	10,8	0,024	0,0073	0,0008	0,0003	0,00003	4,1	4,1
250-300	10,38	0,36	0,38	0,0039	0,002	0,00021	5,3	5,3
300-350	10,8	0,072	0,079	0,0085	0,0055	0,00059	7,0	7,0
350-400	8,7	0,12	0,142	0,0123	0,012	0,00104	8,4	8,4
400-450	11,65	0,14	0,216	0,0252	0,015	0,00175	6,9	6,9
>450	26,0	0,278	0,310	0,0825	0,074	0,0196	23,9	23,9
Günəşli yatağı nefti								
q.b. - 200	10,1	0,011	0,003	0,0003	0,0002	0,00002	6,6	6,6
200-250	13,0	0,017	0,009	0,0012	0,0005	0,00006	5,5	5,5
250-300	15,5	0,54	0,033	0,0051	0,0026	0,0004	7,9	7,9
300-350	10,8	0,075	0,106	0,0114	0,0058	0,000063	5,5	5,5
350-400	8,9	0,15	0,147	0,0131	0,039	0,0035	26,5	26,5
400-450	10,6	0,22	0,158	0,0167	0,059	0,0062	37,3	37,3
>450	23,3	0,30	0,343	0,0799	0,132	0,0308	38,5	38,5
Darvin bankası nefti								
q.b. - 200	9,72	0,0	0,0	-	0,0	-	-	-
200-250	7,5	0,014	0,0016	0,00012	0,0016	0,00012	100,0	100,0
250-300	9,59	0,15	0,011	0,00105	0,0054	0,00052	49,0	49,0
300-350	10,96	0,20	0,022	0,00241	0,019	0,00208	86,4	86,4
350-400	12,1	0,25	0,17	0,021	0,041	0,00496	24,1	24,1
400-450	19,35	9,3	0,21	0,041	0,065	0,01258	30,9	30,9
>450	30,78	0,54	0,562	0,173	0,199	0,0613	35,4	35,4

Q.F. Bolşakov [29] yazırdı ki, yer kürəsində kəşf olunan neftlərin geoloji ehtiyatı 10^{11} tondur. Bu qədər neftdə olan azotun ümumi miqdarını 0,25% qəbul etsək, onun tərkibində orta hesabla $2,5 \cdot 10^8$ t. azot və ya $5 \cdot 10^9$ t. üzvi azot birləşmələrinin (piridin, xinolin, karbazol, porfirin və s.) olduğunu demək olar. Azot birləşmələrinin əsas hissəsi yanacaqların tərkibində yanır. Onların yanması ətraf mühiti çirkləndirir. Lakin bu çirklənmə kükürd birləşmələrinin yanmasından alınan çirklənmədən dəfələrlə azdır. Onlar kükürd birləşmələri ilə müşayiət olunduqları üçün birlikdə yanır və qiymətli maddələr olmağına baxmayaraq itib, məhv olurlar.

Yağ fraksiyalarının tərkibindən də bu birləşmələr təmizləmə zamanı çıxarılır. Hazırda yağlarda onların ancaq izi qalır. Azot birləşmələrinin yağların istismar xassələrinə təsiri demək olar ki, öyrənilməyib. Lakin aminləri yağa aşqar kimi qatdıqda onların oksidləşməyə qarşı davamlılığının artması müşahidə olunur.

Təbii azot birləşmələrinin yağların keyfiyyətinə olan təsiri isə, demək olar ki, öyrənilməyib. Azot birləşmələrinin öyrənilməsi nəzəri və təcrübi nöqteyi-nəzərdən son zamanlar böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, onların öyrənilməsi neftin emalı proseslərinin təkmilləşdirilməsi yollarını müəyyənləşdirməyə imkan yaradar, neftin mənşəyi haqda məlumatı genişləndirib, onların xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində qiymətli xammal kimi istifadə olunmasını təmin edə bilər.

Neft turşuları

Təbii neft turşuları ilk dəfə 1874-cü ildə Eyxler tərəfindən Suraxanı neftindən ayrılıb, tədqiq edilmişdir. Təxminən eyni vaxtda Hell və Meydinger rumın neftində bu birləşmələrin olduğunu müəyyən ediblər. Bu turş xassəli birləşmələr naften turşuları və ya naften karbohidrogenlərinin karboksil törəmələri hesab olunub.

Turş xassəli birləşmələrin qalan 5-10%-i isə alkil və aril-radikalı karbon turşuları və fenollardan ibarətdir.

Naften əsaslı neftlərdə neft turşularının miqdarı çox, parafinli neftlərdə

isə az olur. Kükürlü neftlərdə onlar yox dərəcəsindədir.

Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artıqca onlar neft turşuları ilə zənginləşirlər. Ən çox turşu solyar, cəhrə və maşın yağları distillatlarında olur, sonra isə azalmağa başlayır. Bu halı onların distillə zamanı parçalanması ilə izah edirlər ki, bunu da öz növbəsində distillatlarda olan turşunun neftdə olan turşudan miqdarca az, keyfiyyətcə fərqli olması ilə bağlayırlar.

Cədvəl 6. Bakı neftlərində neft turşularının miqdarı və əsas xassələri

Neft yatağı	Sıxlıq, 20°C-də, qr/sm ³	Turşu ədədi, KOH, mq/q	Miqdar %-lə			Neft turşusu	
			Qatran	Parafin	Neft turşusu	Turşu ədədi, KOH mq/q	Molekul kütləsi
Balaxanı							
ağır nefti	0,919	2,88	29,0	0,60	1,67	195	283
yağlı neft	0,886	2,03	16,0	0,74	1,20	188	300
Neft daşları	0,887	2,09	24,0	1,00	1,22	174	322
Suraxanı	0,849	0,37	8,0	4,62	0,19	158	355
Gürovdag	0,928	-	64,0	0,63	1,10	-	-
Qum adası	0,850	-	8,0	14,73	0,39	-	-

Yüngül neft fraksiyalarından ayrılan turşu az özlülüklü, pis qoxulu, yüksək molekululu turşu isə qatı və bəzən yarımbərk olur. Onlar suda həll olmayıb karbidrogenlərdə yaxşı həll olurlar. Molekul kütləsi artdıqca turşu ədədləri azalır (350-dən ORL-25 KOH mq/q). Bu birləşmələr doymuş olduğundan onların yod ədədi çox az olur, molekul kütlələri artdıqca özlülükləri də artır, su və hava səthində gərilmələri isə azalır.

Neft turşuları metalları (dəmir, mis, qalay, qurğuşun və s.) korroziyaya uğradıb, onların duzlarını əmələ gətirirlər. Yalnız alüminiuma təsir etmirlər. Suda onların ancaq qələvi duzları həll olur.

Müxtəlif neftlərdən alınan turşular keyfiyyətcə fərqlənirlər. Ağır, naften-aromatik əsaslı neftlərdən alınan turşuların sıxlığı, şüasındırma əmsalı, molekul kütləsi parafinli və naften-parafin əsaslı neftlərdən alınan turşulardan uyğun olaraq çox olur. Müəyyən edilmişdir ki, neft turşularının empirik

düsturu C_nH_{2n-2} -dir, burada $n=1-5$.

Alifatik, aromatik və qarışıq quruluşlu turşular alimlər tərəfindən hələ 1930-1940-cı illərdə neftdən ayrılıb, tədqiq edilmişdir. Azərbaycan neftlərinin turşuları A.E. Çiçibabin, B.M. Rıbak, D.O. Qoldberq, H.H. Haşimov və b. tərəfindən tədqiq edilib. Onların alifatik, aromatik, naften-aromatik turşulardan ibarət olması müəyyən edilmişdir. Neft turşularının tədqiqi, alınma texnologiyası və s. geniş şəkildə Ə.Quliyev, R.Quliyev və K.Antonovanın kitabında verilmişdir [30].

Azərbaycanda neft turşuları köhnə Ə.Qarayev, indiki «Azərneftyağ» zavodunda istehsal edilir. Naften turşuları kerosin, dizel yanacağı və solyar fraksiyalarının qələvi ilə təmizlənməsindən alınan tullantının sulfat turşusu ilə işləyib, vakum altında distillə etdikdən sonra alınır.

Yağ fraksiyalarında olan neft turşuları iki və daha çox həlqəli olub, molekulyar quruluşları $C_nH_{2n-4}O_2$ -dən $C_nH_{2n-5}O_2$ -yə qədər dəyişir. Alimlər sübut etmişlər ki, neft turşularının COOH qrupu naften həlqəsilə bir və ya bir neçə CH_2 qrupundan ibarət olan zəncirlə birləşir. Onların quruluşlarında aromatik həlqənin olması da sübut edilib. L.Q. Qurviç neftdən ayrılan bütün turşuları «naften turşuları» adlandırılmağı təklif edib. Lakin bu ad yalnız naften karbohidrogenlərinin törəmələrinə verilə bilər [31]. S.S. Nametkin [18] qeyd edirdi ki, təbii neft turşuları tipik karbon turşularıdır, əsas nüvə isə 5 və ya 6 karbonlu naften həlqəsindən ibarət ola bilər. Başqa quruluşlu neft turşuları məlum deyil.

Aşağı temperaturda qaynayan neft turşularının tərkibində $C_nH_{2n}O_2$ düsturlu alifatik turşular olur. Yağ fraksiyalarının neft turşuları, demək olar ki, öyrənilməyib. Yağ fraksiyalarından turşuların çıxarılıb, öyrənilməsi ən ümdə məsələlərdən hesab olunmalıdır.

Neft turşularını, adətən, fenollar müşayiət edir. Son zamanlara qədər Azərbaycan neftlərində fenolların olması barədə, demək olar ki, heç bir məlumat yox idi. Apardığımız tədqiqatların nəticəsində Azərbaycan neftlərində fenolların olması sübut edilib. 7-ci cədvəldə dəniz neftlərində turşu və fenolların miqdarı göstərilib [32].

Cədvəl 7. Xəzər dənizi neftlərində turşu və fenolların miqdarı

Neft yatağının adı	Turşu ədədi, KOH mq/q	Turşu birləşmələrin neftə görə miqdarı, %-lə	Turşular, %-lə				Fenollar, %-lə									
			Ümumi miqdarı	Sərbəst		Birləşmiş	Ümumi miqdarı									
				Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə		Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə	Sərbəst	Birləşmiş				
Neft daşları	1,7	0,849	0,259	30,5	0,084	9,89	00,75	20,61	0,59	69,5	0,11	12,96	0,48	56,54	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə
Günəşli	1,08	0,284	0,171	61,3	0,129	45,42	0,045	15,85	0,11	38,7	0,014	4,93	0,096	33,86	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə
Darvin bankası	2,73	0,183	0,099	4,4	0,034	2,87	0,065	5,49	1,084	91,6	0,373	31,54	0,711	60,1	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə
Səngəçal	0,385	0,099	0,017	17,2	0,007	7,1	0,010	10,1	0,082	82,8	0,003	3,0	0,079	79,8	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə
Lam bankası	0,08	0,063	0,015	23,8	0,008	12,7	0,007	11,11	0,048	76,2	0,004	6,35	0,044	69,8	Neftə görə	Turşu birləşmələrə görə

Cədvəldən göründüyü kimi, Xəzər dənizi neftlərində fenollar turşulardan çoxdur. Neft turşularının geniş istifadə olunması ilə əlaqədar olaraq onların ehtiyatının artırılması və keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması tələb edilir.

Üzvi metal birləşmələri

Neft və neft məhsullarında vanadium, nikel, dəmir, mis və başqa metalların üzvi birləşmələrinin olması müəyyən edilib. Çox qətranlı neftlər metal daşıyıcıları hesab oluna bilər. Belə neftlərdə vanadium və nikelin miqdarı başqa metallara nisbətən çox olur. Belə neftlər Qazağıstan, Tatarıstan, Başqırdıstan və Orta Asiyada daha çox yayılmışdır.

Azərbaycan neftlərində vanadiumun miqdarı az, nikelin miqdarı isə nisbətən çox olur. Aşağıda Azərbaycan neftlərində nikel və vanadiumun miqdarı verilmişdir:

Neft yatağı	Neftdə, %	Mazutda	Neftdə, %	Mazutda
Neft daşları	0,0033	0,1570	0,001	0,0476
Günəşli	0,0009	0,0450	0,0002	0,01
Səngəçal	0,0052	0,291	0,0006	0,336
Darvin bankası	0,075	4,65	0,006	0,372
Lam bankası	0,0029	0,1363	0,0001	0,0061

Azərbaycan neftlərində başqa metallarla yanaşı qələvi və qələvi torpaq metallarından Na, K, Ba, Ca, Rn, St tapılıb. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının neftdə ümumi metallara görə miqdarı 17-25%, karbonat neftlərində isə 33%-ə qədər olur. Neftlərdə metalların ümumi miqdarı $1 \cdot 10^{-2}\%$ -dən çoxdur. Az dərinlikdən çıxarılan mezokaynazoy neftlərində metallar $(2-4) \cdot 10^{-2}\%$ -dən çox da ola bilər.

Metalların neftdə konsentrasiyası dərinlik və neftin yaşı artdıqca azalır. Metalların əsas hissəsi neftin yüksək molekulyu komponentləri olan qətran və asfaltenlərdə toplandığına görə metal birləşmələri əsasən neftin ağır fraksiyalarında qudronda olur. Darvin bankası və Səngəçal dəniz neftlərinin asfaltenlərində Ag, Ca, Ba, Zn, Hg, Se, Ce, Eu, Yb, Hf, Sb, Cr, Fe, Co, Ni olduğu aşkar edilib. Bunlarla yanaşı Au və Cd və eləcə də Sn, Cs və Ta olması

da müəyyən olunub [25].

Azərbaycan alimlərinin tədqiqatları asfalt-qətran, kükürlü, azotlu birləşmələr, neft turşuları və metal birləşmələri arasında asılılığın olduğunu təsdiq edib ki, bu da metalların üzvi metal birləşmələri halında olmasını sübut edir.

Neftin qalığı olan qudronların asfaltsızlaşdırılması zamanı üzvi metal birləşmələrinin demək olar ki, hamısı asfalta-tullantıya keçir və aparılan tədqiqata görə qudronda vanadiumun miqdarı 3%, nikelin miqdarı isə 14% qalır [33]. Metal birləşmələrinin əsas hissəsinin neftin qalıq məhsullarında toplanmasına baxmayaraq, bəziləri yüngül olduqlarından distillat fraksiyalarına da düşə bilirlər. Metal birləşmələrinin yağlarda olması onların istismarı zamanı oksidləşməsini sürətləndirdiyindən istənilmir. Yanacaqlarda və eləcə də neftin emalında və ikinci dərəcəli proseslərdə üzvi metal birləşmələrin olması labüd hesab olunmur, çünki onlar emal edildikdə və yandıqda avadanlığın korroziyaya uğramasını sürətləndirirlər. Hazırda metal birləşmələrindən yalnız porfirinlər neftdən ayrılıb və öyrənilib.

Kükürlü neftlərdə vanadilporfirinlər, az kükürlü neftlərdə isə nikelporfirinlər daha çox olur. Azərbaycan neftlərində də porfirinlərin olması müəyyən edilib [34]. Nikelporfirinlər az parafinli Xəzər neftlərindən olan Neft Daşları və Darvin bankası neftlərində tapılıb. Müəyyən edilib ki, Neft Daşları neftində $6,77 \cdot 10^{-6}\%$, Darvin bankası neftində isə $7,5 \cdot 10^{-4}\%$ nikelporfirin var. Naftalan neftində nikelporfirinlərdən başqa vanadilporfirinlərin olması da aşkar edilib. Lakin bu neftdə vanadilporfirinlər ($4,4 \cdot 10^{-4}\%$) nikelporfirinlərdən ($9,2 \cdot 10^{-4}\%$) iki dəfə azdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, asfalt-qətran birləşmələrində və onların dar fraksiyalarında porfirinlərin paylanması da öyrənilib [27]. Porfirinlərin öyrənilməsi neftin əmələ gəlməsi haqda məlumatı genişləndirir, geoloji məsələlərin həllində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Ümumiyyətlə, neftin mikroelementlərinin tədqiqi əsasən geokimyəvi məlumat almaq üçün öyrənilir. Lakin müxtəlif tipli neft mikroelementlərinin əmələ gəlməsi barədə hələ bu vaxta qədər dəqiq məlumat olmadığından onların öyrənilməsi ən ümdə məsələlərdən biri olmalıdır.

II FƏSİL

YAĞ FRAKSİYALARI KOMPONENTLƏRİNİN HƏLLEDİCİLƏRDƏ HƏLL OLMASININ NƏZƏRİ ƏSASLARI

Hazırda neft yağlarının istehsalında istifadə olunan təmizləmə proseslərinin əsas hissəsi (deasfaltizasiya, deparafinizasiya, selektiv təmizləmə və s.) onların komponentlərinin seçici həlledicilərdə həllolma qabiliyyətinə əsaslanıb.

1870-ci ildə ilk dəfə A.M. Butlerov karbohidrogenlərin onların qarışığından ayırmaq məqsədilə seçici həlledicilərdən istifadə etmişdir. 1911-ci ildə isə Edeleanu ağ neftin (kerosinin) kükürdlə təmizlənməsini istehsalata tətbiq etmişdir. Seçici həlledicilərlə təmizləmə proseslərinin nəzəri əsaslarının öyrənilməsi və istehsalata tətbiqində rus alimlərindən N.İ. Çernojukov, İ.L. Qurviç, N.İ. Qalpern, L.Q. Jerdeva, V.A. Kaliçevski, xarici ölkə alimlərindən Frensis, Pul, Ferris və b. əməyi böyükdür. Azərbaycan alimlərindən Ə.M. Quliyev, R.Ş. Quliyev, İ.M. Orucova və başqaları da bu sahədə böyük tədqiqatlar aparıblar.

Bir maddənin digər maddədə həll olması halının çoxdan məlum olmasına, neft emalı və neft kimyası sənayesində geniş istifadə olunmasına baxmayaraq həllolmanın nəzəri əsasları hələ tam müəyyən edilməyib. Bəzən alimlər, o cümlədən Gildebrand, Remik, Şaxparonov və b. bu və ya digər parametrlərlə həllolmanı izah etməyə çalışıblar, lakin məhsullardakı mürəkkəb halı və eləcə də təmizləmə proseslərində neft məhsulları ilə həlledicilər arasında qarşılıqlı təsiri tam aydınlaşdırma bilməyiblər.

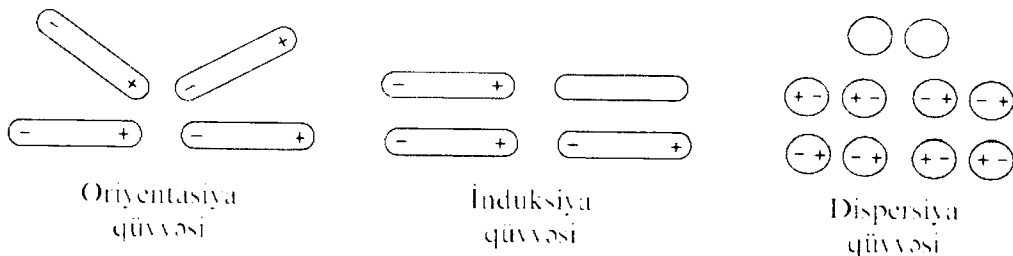
Məhlulların molekulyar nəzəriyyəsinə əsasən sistemin vəziyyəti 2 faktorla müəyyənləşdirilir: bunlardan biri molekulların qarşılıqlı təsir qüvvələri, onların potensial enerjisi ilə izah olunur, digəri isə molekulların istilik hərəkəti ilə izah olunur ki, bu da onların kinetik enerjisini təyin edir.

Maddələrin molekullarının bir-birini cəzb etməsi və bununla əlaqədar

olaraq bir-birində həll olması molekullarası qüvvələrin və hidrogen rabitəsi vasitəsilə yaranır.

Molekullarası qüvvələr. Hissəciklərin öz ölçüsündən böyük məsafədə neytral molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir qüvvəsinə molekullarası qüvvə deyilir. Belə qüvvələrin mövcud olması ilk dəfə 1871-ci ildə Hollandiya alimi Van-der-Vaals tərəfindən müşahidə edildiyindən Van-der-Vaals qüvvələri adlanır. Bu qüvvələr təbiət etibarilə dipolların qarşılıqlı elektrostatik təsirindən ibarətdir.

Maddələr polyar olduqda, onların dipolları müəyyən istiqamət alaraq, əks işarəli qütbləri ilə bir-birini qarşılıqlı surətdə cəzb edir. Buna qarşılıqlı oriyentasiya (istiqamətlənmə) təsir qüvvələri və ya dipol-dipol qüvvələri deyilir.



Temperatur artdıqca dipolların oriyentasiya qüvvələrinin enerjisi azaldığı üçün dipol qüvvələri zəifləyir. Oriyentasiya qüvvələrinin enerjisi aşağıdakı düstura əsasən hesablanır:

$$E_{op} = - 2\mu^4 3KTr^6$$

Burada μ – dipol momenti, K – Boltsman sabiti ($K=1,38 \times 10^{-23} \text{C/K}$), r – isə dipollar arasındakı məsafədir.

Düsturdan aydın olur ki, oriyentasiya təsir qüvvələrinin enerjisi molekulun dipol momenti böyük olduqda artır, dipollar arasındakı məsafə artdıqca azalır

Molekulun istiqamətlənməsi zamanı onlarda deformasiya halları da baş verir. Bu da qütblərarası məsafənin uzanmasına və bununla da polyarlaşma

dərəcəsinin qismən artmasına səbəb olur. Başqa sözlə desək, oriyentasiya təsir qüvvələri böyük dipol momentinə malik olan molekullar arasında yaranır. Temperatur artdıqca molekullararası təsir qüvvələri azalır və bu qüvvələr qısa müddətli olur. İki polyar maddə arasında sabit dipolların oriyentasiya qüvvəsi yaranır. Bu halda molekullar arasında elektrik sahəsi əmələ gəlir ki, bu da onları bir-birinə cəzb edir. Nəticədə bir maddə o birindən həll olur.

Molekullararası qüvvələrin ikinci növü induksiya təsir qüvvəsidir. Polyar molekul ilə qeyri-polyar molekul bir-birinə toxunduqda (məsələn, belə maddələr qarışdıqda) qeyri-polyar molekulun elektron buludu molekul tərəfindən deformasiya olunur və qeyri-polyar molekulun elektron buludu molekul tərəfindən deformasiya olunur və qeyri-polyar molekulda müvəqqəti dipol yaranır. Nəticədə hər iki molekulun dipolu arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi baş verir. Belə təsir qüvvəsinə induksiya qüvvəsi deyilir. Induksiya qüvvəsinin enerjisi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$E_{\text{ind}} = -2\alpha\mu^2/z^6.$$

Burada: α – qeyri-polyar molekulun polyarlaşma əmsalıdır.

Düsturdan göründüyü kimi, induksiya qüvvəsinin təsiri temperaturdan asılı deyil, qısa müddətlidir.

Elə maddələr vardır ki, məsələn, hidrogen, azot, metan, təsirsiz qazlar və s. onların atom və molekulları arasında oriyentasiya və ya induksiya qüvvələri təsir göstərmir. Digər tərəfdən onların molekulları qeyri-polyar olmaqla yanaşı, çətin polyarlaşır. Lakin belə molekulların da arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsi təsir göstərir. Qeyri-polyar molekulların qarşılıqlı təsiri onunla izah edilir ki, atomda elektronların hərəkəti və nüvənin titrəyişi nəticəsində onların arasında məsafəarası kəsilmədən dəyişir və beləliklə, ani dipollar əmələ gəlir. Qonşu molekulların bir-birinə yaxın hissələri müxtəlif işarəli yüklərlə cəzb olunur. Bu təsiri yaradan qüvvəyə dispersiya qüvvəsi deyilir. Qüvvənin belə adlandırılması onunla əlaqədardır ki, elektrik yüklərinin hərəkəti işığın dispersiyasına səbəb olur. dispersiya qüvvəsinin əmələgəlmə mexanizmi 1930-cu ildə F.London tərəfindən irəli sürülmüş və onun enerjisini hesablamaq üçün

aşağıdakı düstur verilmişdir:

$$E_{\text{dis}} = -3\alpha^2 h\gamma_0 / 4r^6.$$

Burada: α – polyarlaşma əmsalı, $h\gamma_0$ isə temperaturun sıfır qiymətinə uyğun gələn enerjidir ($h\gamma_0$ kəmiyyətinin qiymətini təxmini olaraq ionlaşma enerjisinə bərabər qəbul etmək olar).

Dispers qüvvə quruluşlarından asılı olmayaraq istənilən atom və ya molekullar arasında təsir göstərir, yəni universaldır, temperaturdan asılı deyil. Onların qarşılıqlı təsir enerjisi hissəciklərin effektiv radiusu böyük olduqca artır ki, bu da onların polyarlaşmasının artması ilə əlqədardır. Dispersiya qüvvəsi Van-der-Vaals qüvvələrindən ən böyüyüdür.

Hər hansı sistemdəki molekulların cəzbəmə qüvvəsinin tam enerjisi hər üç qüvvənin enerjisi cəmi ilə ifadə olunur:

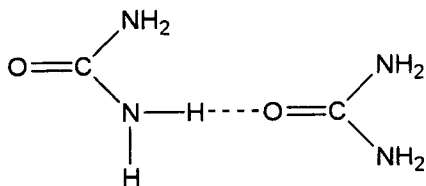
$$E = E_{\text{op}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{dis}}.$$

Van-der-Vaals qüvvələrinin enerjisi böyük olmur və bir qayda olaraq 8-16 kC/mol arasında dəyişir.

Hidrogen rabitəsi

Hidrogen rabitəsi koordinativ rabitənin bir növüdür. Hidrogen elektromənfə element atomu ilə kovalent rabitə əmələ gətirdikdə elektron cütü həmin atom tərəfindən cəzb edilir. Nəticədə o, elektron təbəqəsini itirərək protona, yəni müsbət yüklü iona çevrilir. Əmələ gələn proton başqa atomların elektron təbəqəsi tərəfindən cəzb olunduqda yeni növ rabitə yaranır. Rabitə hidrogenin iştirakı ilə əmələ gəldiyindən hidrogen rabitəsi adlanır. Hidrogen rabitəsi adətən elə molekullar arasında əmələ gəlir ki, onların tərkibində hidrogenlə yanaşı N, O, F, az hallarda isə S və Cl kimi elektromənfə elementlər olsun. Məsələn, tetraqonal və heksaqonal kristallik quruluşlu karbamidin molekulları bir-biri ilə hidrogen rabitəsilə bağlıdır. Belə ki, bir

molekulun oksigeni o biri molekulun amin qrupunun hidrogeni ilə hidrogen rabitəsi yaradır.



Hidrogen rabitəsi aşağı temperaturda əmələ gəlir, temperaturun artması hidrogen rabitəsini pozur, bu, molekulların istilik hərəkətinin artması ilə əlaqədar olur.

Hidrogen rabitəsinin enerjisi 16,8-29,4 kC/mol Van-der-Vaals qüvvələrinin enerjisi isə ~41,9 kC/mol qədər olduğundan bütün molekullarası qüvvələr eyni zamanda maddələr kombinasiyasında ola bilərlər. Hidrogen rabitəsi maddələrin fiziki xassələrinə, həlletmə qabiliyyətinə və s. təsir edə bilər.

Neft fraksiyaları qeyri-polyar karbohidrogenlərdən ibarət olduqlarına görə onların istənilməyən hissəsi həlledicilərin elektrik sahəsinin təsirindən ayrılabilir. Ən böyük polarizasiyaya aromatik karbohidrogenlər, ən zəif polarizasiyaya isə naften-parafinlər malikdir. Məhz buna görə aromatik karbohidrogenlər həlledicinin elektrik sahəsinin təsirinə məruz qalır və onların molekullarında induksiya dipol momenti əmələ gəlir.

Həlledicilərin keyfiyyəti

Yağ fraksiyaları karbohidrogenlərinin müxtəlif həlledicilərdə həll olması zamanı əmələ gələn molekullarası qüvvələr müxtəlif olur.

Qeyri-polyar (propan, CCl₄ və s.) və eləcə də dipol momenti kiçik olan həlledicilərlə (xloroform, etil spirti və s.) neft fraksiyalarını təşkil edən karbohidrogenlərin molekulları arasındakı cazibə dispersiya qüvvələri hesabına məhlulları əmələ gətirir. Qeyri-polyar həlledicilərlə maye karbohidrogenlər hər bir nisbətdə qarışırlar. Sülb karbohidrogenlər isə bu

həllədicilərdə pis həll olurlar və həllolma bərk maddələrin mayelərdə həllolma nəzəri qanunlarına tabe olur. Sülb karbohidrogenlərin qeyri-polyar həllədicilərdə və yağ karbohidrogenlərində həll olması onların molekul kütləsi və qatılığı, eləcə də yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca azalır. Temperatur artdıqca həllolma çoxalır. Sülb karbohidrogenlər ərimə temperaturlarında maye karbohidrogenlər kimi qeyri-polyar həllədicilərdə tam həll olurlar.

Sülb karbohidrogenlərin yağ fraksiyalarında və həll edicilərdə həll olması deparafinizasiya və yağsızlaşdırma proseslərinin şəraitinin seçilməsində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Həllolmanı aşağıdakı düsturla təyin etmək təklif olunur [35]

$$X = \frac{4307}{107,8 - t} - 36,7$$

Burada X – sülb karbohidrogenlərin yağ fraksiyalarında həll olması, %-lə, t – həllolma temperaturudur.

Aşağı temperaturda propan sülb karbohidrogenləri həll etmir. Məhz buna görə ondan yağları parafinsizləşdirmək məqsədilə istifadə edirlər. Sürtgü yağlarının istehsalında əsasən polyar həllədicilərdən istifadə olunur.

Yağ fraksiyalarının komponentləri əsasən qeyri polyar olduqlarından onların polyar həllədicilərdə həll olması qeyri-polyar molekulların yüksək dipol momentinə malik olan həllədicinin elektrik sahəsi təsirindən polyarizasiya olunması ilə izah edilir.

Yağ fraksiyalarının komponentlərinin polyar həllədicilərdə həll olması həllədicinin miqdarı və temperaturdan asılıdır. Həllədicinin miqdarı az olduqda, o, adi şəraitdə yağda həll olur, miqdar artdıqca iki fazlı sistem əmələ gəlir. Bunlardan birində, yəni həllədicinin əsas hissəsində yağın bir qismi həll olur, o birisi isə həllədicinin qalan hissəsinin karbohidrogenlərdə məhlulundan ibarət olur. Həllədicinin lap böyük miqdarında birfazlı sistem yaranır ki, bu halda tam həllolma baş verir. Kritik həllolma temperaturundan (KHT) aşağı və yuxarı temperaturlarda sistem maye halında olur, yəni hər iki halda molekullar

arasında cazibə qüvvəsi molekulların istilik hərəkəti enerjisindən çox olur.

KHT-dan yuxarı temperaturalarda birfazlı sistemin yaranması şəraitində molekulların kinetik enerjisinin gücü yağ fraksiyalarını təşkil edən eyni tipli molekullararası qüvvənin və eləcə də həlledici molekullarının bir-birinə cəzbətmə qüvvəsini dəf etməyə çalışır.

KHT-dan aşağı temperaturalarda molekulların istilik hərəkəti enerjisi yağ fraksiyaları komponentlərinin molekullarının hamısından deyil, bir hissəsinin cazibə qüvvəsində çox olduğundan sistem iki fazaya bölünür. KHT karbohidrogenlərin bu quruluşundan və temperaturdan asılıdır.

Yağ fraksiyası komponentlərinin quruluşunun müxtəlif təbiətli həlledicilərdə həll olmasına təsiri

Qeyd etdik ki, yağ fraksiyaları karbohidrogenlərinin polyar həlledicilərdə həll olması həlledicinin dipol momentli və onun molekulunun elektrik sahəsi təsirindən, karbohidrogen molekullarının polyarizasiya olunma qabiliyyətindən asılıdır. Karbohidrogen molekullarının polyarizasiyası öz növbəsində karbohidrogenlərin quruluşu, dispersiya qüvvəsi və həlledicinin molekulundakı karbohidrogen radikalının olmasından asılıdır.

Aromatik karbohidrogenlər ən böyük, parafin karbohidrogenləri isə kiçik polyarizasiya olunma qabiliyyətinə malikdirlər. Naften karbohidrogenləri orta vəziyyətdədirlər. Məhz buna görə aromatik karbohidrogenlər ən kiçik, parafin karbohidrogenləri isə yüksək kritik həllolma temperaturuna malikdirlər.

Demək, karbohidrogenlərin polyar həlledicidə seçilərək həll olmasını, aromatik karbohidrogenlərin polyar həlledici ilə qeyri-polyar (zəif polyarizasiya olunan) komponentlər arasında müvazinətli paylanması kimi izah etmək olar.

Aromatik karbohidrogenlərin polyar həlledicilərdə həll olması dipolların cazibə enerjisinin qeyri-polyar birləşmələrinin qarşılıqlı təsir enerjisindən çox olması və eyni zamanda həlledicinin qeyri-polyar hissəsi ilə karbohidrogen molekulları arasında olan dispersiya qüvvəsinin olması ilə izah olunur. Bununla əlaqədar olaraq, aromatik karbohidrogenlərin yan zəncirinin

uzunluğu artdıqca onların polyar həlledicilərdə həll olması azalır, onların molekulunda dipol momentinin yaranması və həlledicinin molekulları ilə disosiasiyası çətinləşir. Nəticədə həllolma molekulların dispersiyası təsirindən baş verir.

Aromatik karbohidrogenlərin molekulunda həlqələrin sayı artdıqca onların həllolması artır. Bu hal belə molekulların böyük polyarizasiyaya malik olması ilə əlaqədardır ki, bu da dipollararsı cazibə qüvvəsinin molekullararsı dispersiya qüvvəsindən çox olması ilə izah olunur.

Naften karbohidrogenlərinin polyar həlledicilərdə həll olması əsasən dispersiya qüvvələrinin təsirindən yaranır, həlledicinin radikalı və karbohidrogenlərin quruluşu ilə təyin olunur. Yan zəncirdə karbon atomlarının sayı artdıqca naftenlərin həll olması azalır, həlqələrin sayının artması ilə onların polyar həlledicilərdə həll olması artır. Molekulda 5karbonlu həlqələrin sayı artdıqca KHT 6 karbonlu karbohidrogenlərə nisbətən daha çox azalır. Naften-aromatik karbohidrogenlərin kritik həllolma temperaturu eyni quruluşlu naftenlərin KHT-dan aşağı, aromatik karbohidrogenlərinkindən yuxarı olur. Onların həll olması həm dipol, həm də dispersiya cazibə qüvvələrinin yaranması ilə əlaqədar olur. Bu qüvvələrin yaranması aromatik və naften həlqələrinin sayından və molekulda yerləşməsindən asılıdır. Aromatik həlqələrin sayı artdıqca, yan zəncirin uzunluğu və sayı azaldıqca dipolların rolu artır, qarışıq quruluşlu həlledicilərdə həll olması artır. Temperatur artdıqca yağ fraksiyalarının bütün komponentlərinin həll olması artır.

Parafin karbohidrogenləri aşağı temperaturlarda, həlledicinin müəyyən miqdarında çökürlər. Onların və eləcə də uzun yan zəncirli tsiklik karbohidrogenlərin həll olması dispersiya qüvvələrinin təsiri ilə baş verir. Qalan tsiklik karbohidrogenlərin həll olması induksiya, qətranların həll olması isə oriyentasiya qarşılıqlı təsir qüvvələrinin nəticəsində olur. Polyar qüvvələrin təsirinin böyük olması ilə əlaqədar olaraq aşağı temperaturlarda da həlledici molekullarının assosiasiyası nəticəsində karbohidrogenlərin məhluldan ayrılması mümkün olur. Aşağı temperaturda dispersiya qüvvələri zəifləyir, polyar qüvvələr artır. Beləliklə, polyar həlledicilərin yağ fraksiyaları

komponentlərinə təsiri barədə aşağıdakıları demək olar:

- Aromatik karbohidrogenlər tez polyarizasiya olunduqlarına görə seçici həlledicilərin elektrik sahəsinin təsirindən onların molekulunda dipol momenti yaranır;
- Yan zəncir və naften həlqələri ilə ekranlaşmış aromatik karbohidrogenlərdə dipol momenti yaranmır; yan zəncirin uzunluğu artdıqca və quruluşu mürəkkəbləşdikcə aromatik karbohidrogenlərin molekulunda dipol momentinin yaranması və eləcə də onların polyar həlledici molekulaları ilə assosiasiyası çətinləşir; yan zəncirin uzunluğu artdıqca KHT artır. Həllolma yalnız dispersiya qüvvələrinin təsirindən olur. Eyni hal aromatik həlqələr naften həlqələri ilə ekranlaşdıqda baş verir;
- Aromatik karbohidrogenlərin quruluşunda həlqələrin sayının artması onların polyarizasiyasını artırır. Demək, polyar həlledicinin təsirindən dipol momenti əvvəlcə çoxhəlqəli qısa yan zəncirli və naften həlqələri ilə ekranlaşmamış aromatik karbohidrogenlərdə əmələ gələcək ki, bu da onların birinci növbədə həll olmasına səbəb olacaq;
- Həlledicinin dipol momenti artdıqca o, ilk növbədə polyarizasiya olunan karbohidrogenləri özündə həll edəcək. Ancaq bu hal bütün həlledicilərə aid edilmir. Bəzi həlledicilərin quruluşundan asılı olaraq bu qanundan kənarda qalır. Belə həlledicilərdən furfurolu musal gətirmək olar;
- Naften və parafin karbohidrogenləri zəif polyarizasiya olunma qabiliyyətinə malik olduqlarına görə bu karbohidrogenlərin molekulunda dipol momenti demək olar ki, yaranmır və ya zəif olur. Onlar həlledicidə dispersiya effekte görə həll olurlar;
- Yağ fraksiyaları karbohidrogenlərinin polyar həlledicilərdə həll olması polyar və dispersiya qüvvələrindən asılıdır. Maye SO₂-dən həlledici kimi istifadə etdikdə həllolma yalnız polyar qüvvələrin təsirindən baş verir. Başqa sözlə desək, polyar həlledicinin funksional qrupu ancaq polyar qüvvələrin təsirini təmin edərək onlarda yalnız aromatik və doymamış karbohidrogenlərin həll olmasını təmin edir. Həlledicinin karbohidrogen radikalı isə dispers qüvvələrin təsirinə məruz qalır;

- Yuxarı temperaturda həllolma əsasən dispersiya qüvvələrinin təsirindən baş verir, çünki bu halda molekulların istilik hərəkəti nəticəsində həlledicinin elektrik sahəsi təsirindən onların oriyentasiyası çətinləşir;
- Sülb karbohidrogenlər polyar və qeyri-polyar həlledicilərdə maye karbohidrogenlərə nisbətən pis həll olur. Bu da onların zəif polyarizasiya olmaları və molekullarının yaxınlaşıb, kristallar əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Həlledicinin təbiətinin yağ fraksiyaları komponentlərinin həll olmasına təsiri

Həlledici molekulunun quruluşunun onların həlletmə və seçmə qabiliyyətinə böyük təsiri vardır. Yağ fraksiyalarının təmizlənməsində istifadə olunan həlledicinin seçilməsində bu iki xassə əsas hesab olunur. Həlletmə qabiliyyəti dedikdə, yağ fraksiyası komponentlərinin həlledicinin müəyyən həcmində mütləq həll olması nəzərdə tutulur. Həlledicinin seçmə qabiliyyəti isə onların müəyyən quruluşlu birləşmələri həll etməsini xarakterizə edir ki, bu da bir qisim komponentlərin digərindən ayrılması və xassələrinə görə fərqlənən məhsulların alınmasını təmin etmək deməkdir.

Yağ fraksiyalarının təmizlənməsi üçün həlledicilərin seçilməsi ilə bir çox alimlər məşğul olub və onların həllolma qabiliyyətini təyin etmək məqsədilə bir neçə üsul yağ fraksiyalarının müxtəlif həlledicilərdə kritik həllolma temperaturu, ekstraktın çıxımı, yağ komponentlərini həll etmək üçün lazım olan həlledicinin miqdarı və s.-dən istifadə edilib.

Həlledicinin həlletmə qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün eyni xammalın kritik həllolma temperaturundan eyni dərəcədə uzaqlaşmış şəraitində nə qədər az həlledici tələb olunursa, o həlledicinin həlletmə qabiliyyətinin daha yaxşı olduğu qəbul edilir. Buna misal olaraq, Bakı neftlərindən alınan yağ distillatının epixlorhidrin və furfurolla təmizlənməsini göstərmək olar:

	Həll olan komponentlərin %-lə miqdarı	Həlledicinin %-lə miqdarı
Epixlorhidrin	25	200
Furfurol	25	400

Gətirilən misal göstərir ki, eyni miqdar yağ komponentini həll etmək üçün 2 dəfə az epixlorhidrin tələb olunur. Demək, epixlorhidrinin həlletmə qabiliyyəti furfurola nisbətən yüksəkdir. Həlledicinin həlletmə qabiliyyətini, yuxarıda göstəriləyi kimi, kritik həllolma temperaturu ilə də qiymətləndirmək olar. Bu halda KHT ən az olan həlledicinin daha yüksək həlletmə qabiliyyətinə malik olduğu aşkar edilir. Aşağıdakı misal deyiləni aydın şərh edir:

	Həlledicinin %-lə miqdarı	KHT, °C
Epixlorhidrin	400	62
Dimetilasetamid	"	87
Dimetilformamid	"	129
Furfurol	"	134

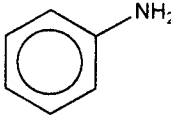
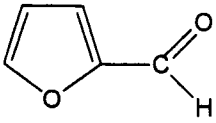
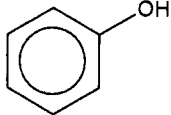
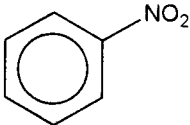
Ekstraktın çıxımına görə həlledicinin həlletmə qabiliyyətini qiymətləndirdikdə eyni xammaldan istifadə edilməli və təmizləmə KHT-dan eyni dərəcədə uzaq temperaturda aparılmalıdır. Aşağıdakı rəqəmləri buna misal göstərmək olar:

	Həlledicinin %-lə miqdarı	Ekstraktın %-lə miqdarı
Dimetilasetamid	400	40,0
Dimetilformamid	"	29,3
Furfurol	"	25,0

Bu göstərilən həlledicilərdən ən yaxşı həlletmə qabiliyyətinə dimetilasetamidin malik olduğu aşkar edilib. Çünki ondan istifadə etdikdə ekstraktın çıxımı çox olub.

Həlledicilərin həlletmə qabiliyyəti dediyimiz kimi onun quruluşundan da

asılıdır. Həlledicilərin dipol momenti artdıqca onların həlletmə qabiliyyəti artır. Aşağıdakı misalda dipol momenti və kritik həllolma temperaturunun həlledici molekulunun quruluşundan asılı olması göstərilib.

	Dipol momenti	KHT, °C
 Anilin	1,51	96,2
 Furfurol	3,57	92,0
 Fenol	1,70	79,4
 Nitrobenzol	4,23	66,4

Bəzən bu qanunauyğunluq pozulur. Bunu furfurolun misalında göstərmək olar.

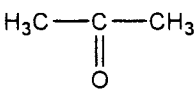
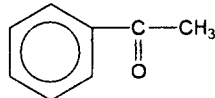
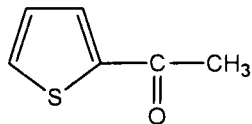
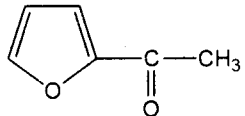
Furfurolun quruluşunda başqa karbohidrogen radikalının olması (5 karbonlu furon), radikalda mənfi yüklənmiş oksigen atomunun, ikiqat rabitənin və eləcə də aldehid qrupunun olması ilə izah edilir. Bununla əlaqədar olaraq furfurolun qeyri-polyar hissəsinin, yəni onun dispersiya qüvvəsinin xarakterizə edən qüvvənin zəif olması da onun həlletmə qabiliyyətinin yuxarıda göstərilən həlledicilərin həlletmə qabiliyyətindən pis olmasını göstərir [35, 36].

Polyar həlledicilərin quruluşunda karbohidrogen radikalının uzunluğunun artması onların həlletmə qabiliyyətini artırır.

Eyni funksional qrupu olan ketonlarda alifatik radikalın şaxələnməsi onların həlletmə qabiliyyətini azaldır.

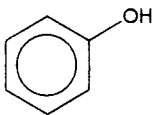
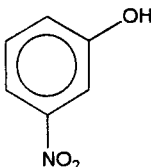
	Dipol momenti	KHT, °C
Aseton	2,85	+54,4
Dietilketon	2,72	-42,0
Metilbutilketon	2,16	-53,0

Eyni funksional qrupa malik olan müxtəlif karbohidrogen radikalı və heteroatomu olan həlledicilər həlletmə qabiliyyətinə görə fərqlənirlər [35]:

		KHT, °C
Aseton		46
Asetofenon		57
Asetiltiofen		66
Asetilfuran		78

Qeyd etmək lazımdır ki, həlledicinin həlletmə qabiliyyəti onun molekullarının hidrogen rabitəsi əmələgətirmə qabiliyyətindən də asılıdır

Həlledicinin quruluşunda ikinci funksional qrupun olması onun həlletmə qabiliyyətini azaldır:

	Həlledicinin %-lə miqdarı	Ekstraktın %-lə miqdarı
Fenol 	150	37
m-nitrofenol 	150	22

Həllədicinin seçmə qabiliyyəti onu xarakterizə edən əsas xassələrdən biridir. Lakin bu xassəni təyin etmək daha çətindir.

Həllədicini yüksək həlletmə qabiliyyətinə malik olduqda o, yağ fraksiyalarının istənilən komponentlərini də ekstrakt fazasına keçirir. Ona görə yağ fraksiyalarının təmizlənməsində istifadə olunan həllədicilər yüksək seçmə xassəsinə də malik olmalıdırlar. Onların bu xassəsi istənilməyən komponentlərin təmizlənmə zamanı yağ fraksiyalarından tam ayrılmasını təmin etməlidir. Həllədicinin seçmə qabiliyyəti nə qədər yüksək olarsa, alınan rafinat və ekstraktın keyfiyyəti bir qədər fərqli olar.

Həllədicinin seçmə qabiliyyətini təyin etmək üçün bir neçə üsul vardır. Bunlardan ən sadəsi ekstrakt və rafinatın sıxlıqlarının, özlülük indeksinin və ya şüasındırma əmsalının fərqlərini təyin etməklə əldə edilir [36]. Məsələn:

$$\text{Seçmə qabiliyyəti} = p_{D_{eks}}^{20} - p_{D_{raf}}^{20}$$

A.Z. Bikkulov həllədicinin seçmə qabiliyyətini təyin etmək üçün rafinat və ekstraktı olan naften-parfin və aromatik karbohidrogenlərin %-lə miqdarından istifadə etməyi təklif etmişdir [37].

$$\text{Seçmə qabiliyyəti} = \frac{A_{eks} - B_{raf}}{A_{raf} - B_{eks}}$$

A_{eks} – aromatik karbohidrogenlərin ekstraktıda %-lə miqdarı;

A_{raf} – aromatik karbohidrogenlərin rafinatda %-lə miqdarı;

B_{eks} – naften-parafin karbohidrogenlərinin ekstraktıda %-lə miqdarı;

B_{raf} – naften-parafin karbohidrogenlərinin rafinatda %-lə miqdarı.

Bəzi həllədicilərin seçmə qabiliyyətini təyin etmək üçün paylanma əmsalından da istifadə edilir. Paylanma əmsalını aşağıdakı nisbətə istifadə edərək təyin edirlər:

$$K = \frac{C_{eks}}{C_{rat}}$$

C – ayrılan komponentlərin həcmi konsentrasiyasıdır.

A.Z. Bikkulov [35] seçmə qabiliyyətinin həlledicinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələrilə bağlı olan empirik düsturla təyin edilməsini də təklif etmişdir.

$$S = \frac{\mu V_{\mu}}{\Delta H} \alpha \beta$$

Burada S – seçmə qabiliyyəti, μ –həlledicinin dipol momenti, V_{μ} – qaynama temperaturunda molyar həcm, ΔH – həlledicinin qaynama temperaturunda molyar buxarlanma istiliyi, α – assosiasiya göstəricisi, β – həlledici molekulunda hidrogen rabitəsi yarada bilən və funksional qrupların sayı və xarakterindən asılı olan əmsaldır ($\beta \geq 1$).

Bu empirik düstur ancaq həllediciləri bir-birilə müqayisə etmək məqsədilə istifadə edilə bilər, ekstraksiya proseslərinin hesablanması üçün bu düstur yaramır. Həlledicinin seçmə qabiliyyəti funksional qrupun növü, karbohidrogen radikalının quruluşu və onun molekulunun hidrogen rabitəsi əmələgətirməsi xassəsindən asılıdır. Yüksək keyfiyyətli yağlar almaq üçün elə həlledicilərdən istifadə edilməlidir ki, onların həlletmə və seçmə qabiliyyətləri arasında həmahənglik olsun. Əks halda müxtəlif tədbirlər görülür. Məsələn, həlletməni azaltmaq məqsədilə antihəlledici kimi sudan istifadə edirlər. Bəzi hallarda bu məqsəd üçün həlledici qarışığından istifadə olunur. Antihəlledici kimi sudan istifadə edildikdə kritik həllolma temperaturu artır, həlletmə azalır. Aşağıdakı misal bunu şərh edir.

	Fenolda suyun %-lə miqdarı	KHT, °C
370-500°C-də qaynayan	0,0	75
yağ fraksiyası	1,6	81
	3,0	94

Fenola əlavə edilən suyun miqdarının alınan rafinatın keyfiyyət göstəricilərinə təsiri:

Fenolda suyun %-lə miqdarı	Sıxlıq 20°C-də, q/sm ³	ν_{100} mm ² /s	Öİ	n_D^{20}	Qətranın %-lə miqdarı
0	0,8924	8,55	78	1,4870	1,5
5	0,9024	7,65	72	1,4900	3,0
8	0,9054	8,26	66	1,5000	4,0
10	0,9084	8,94	60	1,5020	5,0

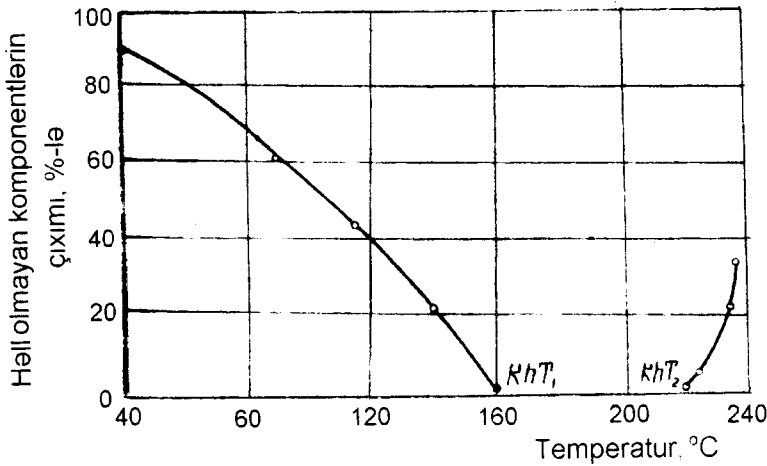
Suyun həlledicinin seçmə qabiliyyətinə təsiri barədə müxtəlif mülahizələr irəli sürülür. Bəziləri qeyd edirlər ki, suyun fenola əlavə edilməsi onun həlletmə qabiliyyətini azaltmaqla yanaşı onun seçmə xassəsini artırır. Lakin bu hal yüksək özlülüyə malik olan yağ distillatları və deasfaltizatları təmizlədikdə təsdiq olunmur, yəni həlletmə azaltmaqla yanaşı həlledicinin seçmə qabiliyyəti də azalır.

Polyar həlledici qarışığından istifadə etdikdə, qarışığın həlletmə və seçmə qabiliyyəti additivlik qanununa əsaslanır. İki polyar həlledicidən ibarət olan qarışıqdan istifadə etdikdə qarışığın həlletmə qabiliyyəti azalır, seçmə qabiliyyəti isə artır, azala bilər. Qeyri-polyar həllediciləri polyar həlledicilərlə qarışdırdıqda onların həlletmə qabiliyyəti artır. Bu, qeyri-polyar həlledicilərin molekulunda dipol momentinin yaranmasından əlavə həlledici qarışığından dispersiya qüvvəsinin artması ilə əlaqədardır. Deparafinizasiya prosesində asetona toluolun əlavə edilməsi ilə onun yağ karbohidrogenlərini daha yaxşı həll etməsi yuxarıda deyilən hal ilə izah olunur.

Yağ fraksiyaları komponentlərinin həlledicinin böhran (kritik) temperaturuna yaxın temperaturlarda həll olması

Polyar və qeyri-polyar həlledicilərin həlletmə qabiliyyəti onların böhran temperaturuna yaxın temperaturda kəskin sürətdə dəyişir. Həlledicinin böhran temperaturuna yaxın temperaturlarda onun sıxlığının kəskin azalması ilə əlaqədar olaraq yağ fraksiyası komponentlərinin onda həll olması azalır.

Həllədicinin böhran temperaturundan və ondan yüksək temperaturlarda neft məhsullarının bütün komponentləri məhluldan ayrılır. Əvvəlcə yağ fraksiyalarından ən ağır komponentlər, asfalt-qatran birləşmələri ayrılır; temperaturun artmasının sonrakı mərhələlərində məhluldan nisbətən az molekul kütləsinə malik olan komponentlərin ayrılması müşahidə olunur. Böhran temperaturuna yaxın temperaturlarda bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olub, həllədiçi molekulu ilə zəif təsirdə olan komponentlər ayrılır. Qeyd etmək lazımdır ki, həllədicinin böhran temperaturuna yaxın sahədə polyar və qeyri-polyar həllədicilər eyni təsir yaradır. Bunu propan və asetonada qudrunun həll olması misalında aydın müşahidə etmək olur (1-ci şəkil).

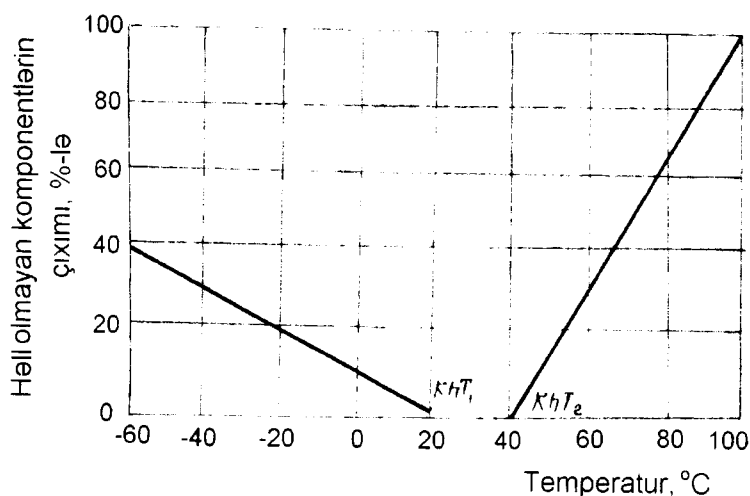


Şəkil 1. Qudrunun komponentlərinin asetonada həll olmasının temperaturdan asılılığı (asetonun xammala olan nisbəti sabitdir).

Yağ fraksiyası komponentlərinin propanda həll olması dispersiya qüvvələrinin, asetonada həllolma isə polyar və dispersiya qüvvələrinin təsirindən yaranır. Demək, böhran temperaturuna yaxın temperaturlarda polyar və qeyri-polyar həllədicilərin iştirakında eyni hal müşahidə olunur. Bu hal göstərilən misalda asetonun polyar xassəsinin dispers xassəsindən üstün olması ilə izah edilə bilər.

Dispersiya qüvvələrinin dipol qüvvələrindən çox olması ilə əlaqədar olaraq zəif polarizasiya olunan karbohidrogenlər polyar və qeyri-polyar həlledicilərdə özlərini oxşar aparırlar. Bu hal həlledicinin molekulunda karbohidrogen zəncirinin uzunluğu artdıqca artır.

Eyni karbon skeletli həlledicilərdən olan aseton və propanın həlletmə qabiliyyətlərini müqayisə etdikdə görürük ki, polyar həlledicidə (asetonda) homogen məhlulun mövcud temperatur sahəsi daha geniş olur. Bundan əlavə zəif dispersiya xassəli aseton aşağı temperaturlarda məhlulundan daha çox karbohidrogen və qətranın ayrılmasını təmin edir. Olsun ki, bu polyar xassəli asetonun böhran sahəsində 2-ci fazanın ayrılması zamanı temperatur hədlərinin xeyli məhdudlaşması ilə əlaqədardır (2-ci şəkil).



Şəkil 2. Qudronun komponentlərinin propanda həll olmasının temperaturdan asılılığı (propanın miqdarı sabitdir).

Asetondan fərqli olaraq böhran temperaturuna yaxın temperaturlarda propanda karbohidrogenlərin həll olması azaldığından xammalı keyfiyyətə bir-birindən fərqlənən fraksiyalara bölmək üçün istifadə etmək olur. Böhran temperaturuna yaxınlaşdıqca propanda naften-parafın karbohidrogenlərinin həll olması artır, qətranın həll olması isə azalır [11]. Apardığımız tədqiqatların nəticəsi [7] göstərmişdir ki, propanın böhran temperaturuna yaxınlaşdıqda da

onda qətranlı birləşmələr həll olur. Lakin bu qətranlı birləşmələr kiçik molekul kütləsinə malik olur, yəni böhran temperaturuna yaxınlaşdıqca onda həll olan qətranlı birləşmələrin molekul kütləsi azalır. Demək, mayeləşdirilmiş qaz karbohidrogenləri, o cümlədən propan başqa həlledicilərdən fərqli olaraq, xammalı dar fraksiyalara bölmək qabiliyyətinə malikdirlər.

Qalıq yağların istehsalında istifadə olunan asfaltsızlaşdırma (deasfaltizasiya) prosesində maye propandan geniş istifadə olunur.

Deasfaltizasiya prosesinə təsir edən amillər

Qudron, yarımqudron və konsentratların deasfaltizasiyası onların tərkibində olan asfalt-qətran birləşmələrinin çıxarılmasını təmin etməkdir. Çünki asfalt-qətran birləşmələri yağların istismar xassələrini pisləşdirməklə yanaşı sonrakı təmizləmə mərhələlərində istifadə olunan proseslərin səmərəsini azaldır.

Seçici həlledicilər qətranlı birləşmələri pis, asfaltenləri isə heç həll etmədiyindən təmizləmə zamanı istənilən keyfiyyətdə rafinat almaq mümkün olmur. Qətranlı birləşmələr sülb karbohidrogenlərin kristallaşmasını, yüksək molekul aromatik karbohidrogenlərin adsorbentlər tərəfindən udulmasını çətinləşdirir, hidrogenləşmə prosesinin göstəricilərini pisləşdirir və s.

Yuxarıda göstəriləyi kimi, deasfaltizasiya prosesində əsasən propandan istifadə edilir. Proses karbohidrogenlərin və asfalt-qətran birləşmələrinin həll olmasına əsaslanıb. Kitabın bu fəslində prosesin aparılması şəraiti və eləcə də texnoloji göstəricilərdən yox, onun kimyası və ayrı-ayrı komponentlərin təmizlənmə prosesində rolundan bəhs ediləcək, məlum halların təhlili aparılacaqdır.

Məlumdur ki, müəyyən şəraitdə propan karbohidrogenləri həll edir, asfalt-qətran birləşmələrini isə əsasən çökdürür, az həll edir.

Asfalt-qətran birləşmələrinin tam ayrılması və deasfaltizasiya prosesinin səmərəli olması bir neçə amildən asılıdır. Bu amillər xammalın keyfiyyəti, temperatur, təzyiq, propanın xammala nisbəti və propanın təmizliyidir. Xammalın keyfiyyəti dedikdə, onun əsasən qaynama hədləri və kimyəvi

tərkibi nəzərdə tutulur.

Geniş qaynama hədlərinə malik olan xammal kiçik molekullu komponentlərlə zəngin olduğuna görə KHT yaxın temperaturlarda propanda daha yaxşı həll olur. Bu yüngül qaynayan komponentlərin ara həlledicisi rolunu oynadığı ilə izah edilir; bu da öz növbəsində nisbətən kiçik molekullu karbohidrogenlərin quruluşunda yan zəncirin olması ilə əlaqədar olaraq propanın dispersiya qüvvəsini artırmasından irəli gəlir. Bu səbəbdən propanda yüksək molekullu karbohidrogenlərin və qətranlı birləşmələrin həll olması artır. Nəticədə deasfaltizasiya prosesinin dərinliyi azalır, komponentlərin həlledici tərəfindən seçilməsi pisləşir, deasfaltizatın koklaşma göstəricisi və özlülüyü artır, çıxımı isə azalır.

Yüngül fraksiyaların qalıqdan qovulmasını artırıdığca asfalt-qətran birləşmələrinin ondan ayrılması artır. Qaynama başlanğıcı yüksək olan qudronlardan alınan deasfaltizatlar açıq rəngli olub, koklaşma göstəricisi kiçik olur. Lakin onların çıxımı az olur. Aşağıdakı misal bunu aydın şərh edir.

Neft mihsulunun adı	Qaynama hədləri, °C	Çıxım, %-lə	Koklaşma, %-lə	ν_{100} mm ² /s
Mazut	350	80 /	1,9	6,2
Konsentrat	450	62	1,5	23,6
Qudron	550	53	1,2	31,6

Qalıqın-qudronun kimyəvi tərkibi neftin təbiətindən asılıdır. Eyni şəraitdə aromatik karbohidrogenlərin propanda həll olması naften-parafin karbohidrogenlərindən az, qətranlı birləşmələrdən çoxdur.

Aromatik karbohidrogenlərin həlqələrinin sayının artması ilə propanda həll olması azalır və bu karbohidrogenlər qətranlı birləşmələrlə birlikdə çökür. Qətranlı birləşmələrin propanda həll olması ilə onların molekul kütləsi artdıqca azalır. Kükürlü və azotlu birləşmələr əsasən asfalt-qətran birləşmələrinin tərkibinə daxil olduqlarından propanda həll olmurlar. İstənilən keyfiyyətdə deasfaltizat almaq üçün optimal qaynama hədlərinə malik qudronlardan istifadə edilməli və prosesin optimal şəraiti müəyyənləşdirilməlidir.

Asfaltsızlaşdırılmanın temperatur şəraiti tələb olunan məhsulun keyfiyyəti ilə əlaqədardır. Propanın KHT- na yaxın temperaturlarda deasfaltizatda parafin-naften və birhəlqəli karbohidrogenlərin miqdarı artır. Lakin deasfaltizatın keyfiyyətinin yaxşılaşması ilə yanaşı çıxımı azalır. Demək, istənilən keyfiyyətdə və çıxımda deasfaltizat almaq üçün ekstraksiya kalonunun yuxarısı və aşağısının temperaturları arasında müəyyən fərq olmalıdır. Bu fərqə deasfaltisasiyanın temperatur qradienti deyilir. Kalonun yuxarısının temperaturu deasfaltizatın keyfiyyətini, aşağısının temperaturu isə çıxımını tənzimləyir. Çünki kalonun yuxarısındakı ən yüksək temperaturda propan asfalt-qətran birləşmələrini demək olar ki, həll etmir. Temperaturun kalon boyu müntəzəm azalması asfalt-qətran birləşmələrinin tam ayrılmasına imkan yaradır, onların yüksək molekullu karbohidrogenlərdən seçilib ayrılmasını təmin edir.

Temperaturun artması propanın seçmə qabiliyyətinə böyük təsir göstərir. Bu da kalonun içərisində qoyulan qızdırıcı vasitəsilə daha yaxşı tənzimlənir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturdan asılı olaraq deasfaltizasiya prosesində aşağıdakı hallar müşahidə oluna bilər:

- Xammalın daxil olduğu yerdən yuxarı hissədə propana karbohidrogenlər qarışığı fraksiyalara ayrılır. Eyni zamanda ayrılmış fraksiyalarla deasfaltizatın istənilməyən komponentlərinin propan məhlulundan ekstraksiyası baş verir. Nəticədə kalonun yuxarı hissəsində temperaturdan asılı olaraq, naften-parafin karbohidrogenləri ilə zənginləşmiş asfaltsızlaşdırılmış məhsul alınır;
- Xammal və propanın kalona daxil olduğu sahələrarası zonada karbohidrogenlərin xammaldan ayrılması və qətranlı birləşmələrin propan məhlulundan çökməsi prosesi gedir;
- Propanın kalona daxil olduğu sahədə asfaltenlərin koaqulyasiyası və məhluldan çökməsi baş verir. Ona görə propanın bir hissəsinin xammala verilməsi məsləhət görülür. Bu qətranlı birləşmələrin məhluldan ayrılması, asfaltenlərin koaqulyasiyası ilə bərabər maye axınlarının kalonda sürətini tənzimləməyə imkan yaradır;
- Kalonun aşağısında – çökmə sahəsində asfaltenlərin qətran

birləşmələrində peptizasiyası və müəyyən miqdarda dispers fazanın, yəni yüksək kolekullu karbohidrogenlərin propanda doymuş məhlulunun ayrılması gedir. Bu halda əmələ gələn asfalt fazasını yumaq məqsəduyğundur. Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən hallar xammalın keyfiyyəti, kalonda temperatur şəraiti və onun quruluşundan asılı ola da, olmaya da bilər.

Asfaltsızlaşdırma prosesində kütlə mübadiləsi nəticəsində xammalın karbohidrogenlərinin propanda və propan asfalt-qətran birləşmələrində məhlulları alınır. Kalonda temperatur qradientinin azalması kütlə mübadiləsini azaldır. Nəticədə asfaltsızlaşdırılmış qudrunun çıxımı azalır. Kalonun temperatur rejimi istənilən keyfiyyətdə deasfaltizat almaq üçün xammalın keyfiyyətindən və propanın optimal miqdarından asılı olaraq təyin edilir.

Propanın xammala olan nisbəti böhran nisbətindən yuxarı nisbətlərdə aparılmalıdır. Böhran nisbəti propanda xammal qarışığının ayrılmasını, yəni ikifazlı sistemin əmələ gəlməsini təmin edən propanın xammala olan nisbətinə deyilir. Böhran nisbətində propanın seçmə qabiliyyəti çox zəif olur. Nisbət az olduqda deasfaltizatın rəngi pis, koklaşma göstəricisi çox olur. Bu halda propanda karbohidrogenlərin qatılığı çoxalır ki, bu da xammalın nisbətən kiçik molekullu komponentlərinin propanda həll olaraq, onun dispersiya xassəsini artırması ilə əlaqədardır. Əmələ gələn məhlulda propanda həll olmayan yüksək molekullu komponentlərin və qətranlı birləşmələrin bir qisminin həll olması müşahidə edilir.

Propanın miqdarının artırılması xammal komponentlərinin həll olmasını və məhluldan yüksək molekullu birləşmələrin ayrılmasını təmin edir. Propanın xammala olan nisbətini hədsiz artırıqda o, yüksək molekullu karbohidrogenləri və qətranlı birləşmələri həll etməyə başlayır. Bu halda deasfaltizatın çıxımı artır, keyfiyyəti isə pisləşir. Propanın optimal miqdarı xammalın kimyəvi tərkibi ilə və temperaturdan asılı olaraq təyin edilir.

Sabit temperatur şəraitində optimal keyfiyyətə malik olan deasfaltizat almaq üçün qətranlı neftlərin qalığını (qudronu) deasfaltizasiyası az, naften-parafin və azhəlqəli aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan qudrona isə çox

propan lazımdır. Azərbaycan neftlərinin qudronlarını deasfaltizasiya etmək üçün optimal nisbət 4:1-dən 5:1-ə qədərdir.

Propanın keyfiyyətinin də prosesin gedishinə böyük təsiri vardır. Deasfaltizasiya prosesində adətən təmizliyi 95% olan texniki propandan istifadə edilir. Texniki propanı etan, butan, pentan və habelə olefin karbohidrogenləri – propilen və butilen müşayiət edə bilər.

Etan zəif dispersiya xassəsinə malik olduğu üçün propanda etanın miqdarı artdıqca onun dispersiya xassəsi azalır. Nəticədə qətran birləşmələri və karbohidrogenlər arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi artdığından həllolma azalır (2%-dən çox olduqda), qurğunun aparatlarında təzyiq artır, istilikkeçirmə əmsalı və deasfaltizatın çıxımı azalır. Nisbətən böyük dispersiya qüvvəsinə malik olan butan və pentanın propan tərkibində çoxalması onun həllətmə qabiliyyətini artırır, propanda qətranlı birləşmələrin həll olması artır, deasfaltizatın keyfiyyəti pisləşir. Eyni hal propanda olefinlərin-etilen və propilenin yüksək miqdarında (3-5%) müşahidə edilir. Beləliklə, deasfaltizasiya prosesinin optimal şəraitinin seçilməsi xammalın-qudronun keyfiyyəti ilə yanaşı prosesə təsir edən əsas amillərdən asılı olaraq aparılır.

Deasfaltizasiya prosesinin intensivləşdirmə yolları

Şərq rayonlarının neftlərindən alınan vakuum qalıqlarının asfaltsızlaşdırılması (deasfaltizasiyası)haqda məlumatı gərəkli alimlərin əsərlərində tapmaq olar [17, 38, 39]. Azərbaycan alimləri [5] propanla asfaltsızlaşdırmaya ilk dəfə seçilmiş Suraxanı neftinin yarımqudronunu cəlb etmişlər. Bu xammalda asfalt-qətran birləşmələrinin az olması onun asfaltsızlaşdırılmasını propanın nisbətən az miqdarında mümkün olduğunu aşkar etdi [6, 7]. Sonralar aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, propanın çəki hesabı ilə 400-500% miqdarında fərdi neftlərin və onların qarışığından alınan qudron və yarımqudronların deasfaltizasiyasından böyük miqdarda asfaltsızlaşdırılmış qalıq almaq olar ki, bu da şərq rayonları neftlərindən alınan məhsuldan 1,5 – 2,0 dəfə çoxdur. Lakin buna baxmayaraq qudronların deasfaltizasiyası zamanı yüksək özlülüklü komponentlərin bir hissəsi asfalt-qətran birləşmələri ilə

birlikdə prosesin qalıqına – asfalta keçir. Məsələn, Qum adası neftinin qudronunu asfaltsızlaşdırdıqda asfalta 49,6% (2-ci pillədən alınan deasfaltizata görə) metan-naften, 18% I qrup aromatik karbohidrogenlər, Səngəçal neftinin asfaltına isə 39,3% metan-naften, 21,7% I qrup aromatik karbohidrogenlər keçir.

Mövcud olan birpilləli deasfaltizasiya qurğularının istismarı göstərmişdir ki, qalıq yağ almaq üçün ən əlverişli kokslaşma 1,0 – 1,2%-dir. Bundan kiçik kokslaşmaya malik olan deasfaltizatlarda alınan yağın çıxımı az olur. Kokslaşma göstərilən ədəddən çox olduqda sonrakı təmizləmə prosesinin səmərəsi azalır. Çünki bu halda alınan deasfaltizatda qətranlı birləşmələrin miqdarı artır ki, onlar da seçici həlledicilərdə pis həll olurlar.

Müəyyən olunmuşdur ki, asfaltsızlaşdırma 1,0-1,2%-ə qədər aparıldıqda kükürlü neftlərin asfaltına 20%-ə qədər qiymətli yağ karbohidrogenləri keçir [17]. Ona görə asfaltda gedən itginin azaldılması yolları müəyyənləşdirilməlidir. Bu məqsəd üçün ikipilləli deasfaltizasiya prosesindən istifadə olunur. Ikipilləli deasfaltizasiyanın şəraitini müəyyənləşdirmədən əvvəl tədqiq olunan qudronda olan yağ fraksiyasının potensial miqdarı təyin edilməlidir. Məlumdur ki, ağır neft qalıqlarının dar fraksiyalara ayrılması çətinliklərlə qarşılaşır. Əsas çətinlik temperaturun təsirindən qalıqın parçalanma ehtimalıdır. Bu məqsəd üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur.

Bunlardan ən əlverişlisi Qrozni Elmi Tədqiqat İnstitutunun təklif etdiyi üsuldur. Bu üsulda qudronun dar fraksiyalara ayrılması maye propan vasitəsilə aparılır. Üsul qudronu təşkil edən komponentlərin propanda həll olmasına əsaslanıb [40].

Temperaturun artması ilə propanın həlletmə qabiliyyəti azalır və propanın kritik parametrlərində (100°C və 45 MPa) həllolma sifərinə yaxınlaşır. Propanın bu xassəsindən istifadə edərək, temperaturu dəyişməklə qudrondan keyfiyyətə fərqli olan dar fraksiyalar ayırmaq mümkün olur. Bu üsuldən istifadə edərək tədqiqatçılar [7] Bakı parafinli neftlərinin qudronlarını bu məqsəd üçün hazırlanmış təcrübə qurğusunda dar fraksiyalara bölməyə nail olmuşlar (8-ci cədvəl).

Cədvəl 8. Qudronların propanlada dar fraksiyalarda ayrılmasının nəticələri

Fraksiyaların sıra №-si	Temperatur, °C	Çıxım, %-lə	100°C-də özlülük, mm ² /s	Sıxlıq, kq/m ²	n _D ²⁰	Koksləşmə, %-lə
Qum adası neftindən						
1	85	15,0	14,5	899,1	1,4998	0,72
2	80	24,1	15,8	904,0	1,5010	0,78
3	75	16,7	18,9	909,6	1,5020	0,80
4	70	13,0	23,0	915,7	1,5044	0,95
5	70	9,7	26,8	919,0	1,5066	0,99
6	65	3,3	30,4	920,0	1,5094	0,35
7	65	5,9	35,5	925,2	1,5130	1,90
8	60	3,3	45,8	934,0	1,5177	2,20
9	55	1,7	48,7	934,6	1,5184	3,16
Qalığ	-	7,3	-	-	-	-
Səngəçal neftindən						
1	85	14,5	16,95	912,0	1,5014	0,53
2	80	24,3	19,32	914,9	1,5048	0,56
3	75	6,9	20,94	917,5	1,5058	0,66
4	70	15,2	23,30	919,7	1,5094	0,77
5	65	8,3	29,78	926,1	1,5124	0,92
6	60	11,7	33,50	931,6	1,5145	1,54
7	55	7,0	49,48	936,7	1,5182	2,35
Qalığ	-	12,0	-	-	-	-

Aparılan tədqiqatlar Qum adası və Cəngəçal dəniz neftlərinin qudronda uyğun olaraq 92,7 və 88,0% yağ fraksiyalarının olduğunu göstərmişdir. Eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, bu halda qudronda olan qətranlı birləşmələrin də fraksiyalara ayrılması müşahidə olunur. Temperaturun azalması qətranlı birləşmələrin propanda həll olmasını artırır və bununla yanaşı həll olan qətranlı birləşmələrin molekulyar kütləsi də artır (9-cu cədvəl).

Cədvəl 9. Qudronun dar fraksiyalarından ayrılmış qətranlı birləşmələrin çıxımı və molekul kütləsi

Temperatur, °C	Qətranın çıxımı, %-lə	Molekul kütləsi
85	5,1	538
80	9,4	601
75	10,5	633
70	11,2	638
65	15,4	648
60	17,3	708
55	22,9	870

Propanın köməyi ilə əldə edilən fraksiyaların qarışdırılması ilə istənilən koklaşmaya malik olan məhsulun keyfiyyəti və çıxımı müəyyənləşdirilə bilər. Məsələn, Qum adası və Səngəçal neftlərinin qudronundan alınmış altı fraksiyanın əsasında hazırlanmış məhsulların koklaşması uyğun olaraq 0,6 və 1,1%, çıxımı 81,8 və 80,0%-dir. 7–9-cu fraksiyaların qarışığından alınan məhsulun koklaşması 2,5 və 7-ci fraksiyanın koklaşması 2,35%, çıxımı isə 10,9 və 7,0%-dir.

Yuxarıda göstərilən tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq, Azərbaycan dəniz neftlərinin qudronlarının iki pillədə asfaltsızlaşdırılması aparılıb [41, 42]. Nəticədə qudronların hər iki pillədə asfaltsızlaşdırılmasının rejimi, alınan məhsulların keyfiyyəti və kimyəvi tərkibi təyin edilmişdir (10-cu və 11-ci cədvəllər). 1-ci və 2-ci pillələrdən alınan deasfaltizatlar bir-birindən keyfiyyətə və tərkibə xeyli fərqlənirlər. Belə ki, 1-ci pillədən alınan desafaltizatlarda metan-naften karbohidrogenlərinin miqdarı daha çox olur (11-ci və 12-ci cədvəllər). 2-ci pillədən alınan deasfaltizatlarda aromatik karbohidrogenlərin çox olmasına baxmayaraq, onların tərkibində şüasındırma əmsalı 1,5900-dən çox olan aromatik karbohidrogenlər çox azdır və ya yoxdur (11-ci və 12-ci cədvəllər). 1-ci pillədən alınan deasfaltizatlar tərkibə yaxın, 2-ci pillədən alınan deasfaltizatlar isə fərqlənirlər. Bu, əlbəttə istifadə olunan xammalın, yəni neftin mənşəyindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, eyni neftdən 1-ci və 2-ci pillələrdə alınan deasfaltizatlar həm tərkibə, həm də onları təşkil edən karbohidrogenlərin quruluşu və keyfiyyəti ilə də fərqlənirlər.

Cədvəl 10. Müxtəlif neftlərdən alınan qudronların iki pillədə asfaltsızlaşdırılmasının nəticələri

Göstəricilər	Qum adası neftindən		Səngəçal neftindən		Volqoqrad neftindən		Kükürdlü şərq neftlərindən		Mənqışlaq neftindən	
	I	II	I	II	Pillələr		I	II	I	II
I. prosesin şəraiti										
Propanın %-lə miqdarı	500	450	500	500	400	600	350	750	500	500-600
Kalonda temperatur, °C	82	70	85	70	68	65	75	65	75	65
yuxarıda	60	50	60	50	59	45	55	50	55	45
aşağı										
II. Deasfaltizətin keyfiyyəti	909,2	928,1	914,6	935,6	905,0	924,0	-	-	884,3	905,0
Sıxlıq, kg/m^3 , 20°C-də	19,4	34,7	20,0	41,2	24,0	45,0	22,0	52,5	23,6	62,8
100°C-də özlülük, mm^2/s	0,9	2,2	0,6	2,2	1,0	2,2	1,0	2,3	0,6	2,2
Koklaşma, %-lə										
Ərimə temperaturu, °C	59	60	53	52	40	35	-	-	-	-

Cədvəl 11. Qum adası neftindən alınmış deasfaltaatların kimyəvi tərkibi

Pilla	Karbonhidrogenlər və qətranlı birləşmələr	Cıxım %-lə	Keyfiyyət göstəriciləri				n-d-M üsulu ilə karbonhidrogenlərin qruppəvi quruluş tərkibi							
			n_D^{20}	ρ_4^{20}	M	v_{100}^{20} , mm ² /s	K ₀	K _a	C ₀	C _p	%C _K	%C _a	%C _n	%C _p
Metan-naftən karbonhidrogenləri I. Aromatik karbonhidrogenlər:	Metan-naftən karbonhidrogenləri	58,0	1,4805	0,8844	565	13,35	3,5	0	-	-	40,0	0	40,0	60,0
	I. Aromatik karbonhidrogenlər:	16,7	1,5056	0,9160	552	23,12	3,3	1,1	39,3	15,2	38,7	16,3	22,4	61,3
			1,5548	0,9778	490	72,75	4,5	2,4	35,5	20,0	56,3	32,6	23,7	43,7
Qətranlı birləşmələr Metan-naftən karbonhidrogenləri I. Aromatik karbonhidrogenlər:	Qətranlı birləşmələr	10,6	1,6102	1,0429	452	-	5,6	3,8	33,3	24,4	73,2	51,3	21,9	26,8
			-	0,9960	598	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metan-naftən karbonhidrogenləri	49,6	1,4802	0,8890	580	17,9	4,0	0	-	-	43,0	0	43,0	57,0
Qətranlı birləşmələr	I. Aromatik karbonhidrogenlər:	18,0	1,5006	0,9046	536	21,8	2,8	1,0	37,7	13,2	35,6	14,7	20,9	64,4
			1,5774	0,9916	575	281,4	5,3	3,6	41,9	23,2	55,3	39,1	16,2	45,7
	Qətranlı birləşmələr	16,5	-	1,0133	620	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Cədvəl 12. Səngəçal dəniz neftinin qudrununun və ondan alınan deasfaltizatların kimyəvi tərkibi, karbohidrogenlərin çıxımı və keyfiyyəti

Komponentlərin adı	Çıxım , %-lə	Keyfiyyət göstəriciləri				n-d-M üsulu ilə karbohidrogenlərin qruppəvi quruluş tərkibi							
		n_D^{20}	ρ_4^{20}	M	$v_{100}, \text{mm}^2/\text{s}$	K_o	K_a	C_o	C_p	%Ck	%Ca	%Cn	%Cp
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Metan-naftən karbohidrogenləri	4,8	1,4856	0,8863	605	17,2	3,4	0	42,7	32,1	35,0	0	35,0	65,0
Aromatik karbohidrogenlər yüngül	14,6	1,5098	0,9197	570	32,1	3,5	1,2	42,0	26,0	38,1	16,2	21,0	61,9
orta	12,3	1,5610	0,9866	550	134,6	5,2	2,8	42,0	19,2	54,3	31,4	23,9	45,7
ağır	4,4	1,5958	1,0200	448	-	5,3	3,8	35,8	12,6	64,8	37,5	27,3	35,2
Qatranlı birləşmələr	20,0	-	1,0558	820	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Cədvəl 12-nin davamı

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1-ci pillənin deasfaltizasi													
Metan-naftən karbohidrogenləri	58,8	1,4819	0,8822	540	14,0	3,3	-	38,3	0	38,5	0	38,5	61,5
Aromatik karbohidrogenlər yüngül	15,5	1,5064	0,9193	530	25,3	3,3	1,0	37,7	22,5	40,3	15,9	24,4	59,7
orta	13,0	1,5585	0,9833	498	69,6	4,7	2,5	36,1	15,3	57,6	33,2	24,4	42,4
ağır	3,0	1,5920	1,0113	46	-	4,8	3,3	33,7	12,5	62,9	45,1	17,8	37,1
Qətranlı birləşmələr	9,7	-	1,0005	600	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-ci pillənin deasfaltizasi													
Metan-naftən karbohidrogenləri	39,3	1,4846	0,8909	615	22,0	3,9	0	43,4	25,8	40,3	0	40,3	59,7
Aromatik karbohidrogenlər yüngül	21,7	1,5114	0,9203	596	36,3	3,6	1,3	42,7	26,3	38,4	16,9	21,5	61,6
orta	21,7	1,5624	0,9876	580	133,5	5,4	3,0	42,0	13,4	56,2	33,3	22,9	43,8
ağır	3,3	1,5980	1,0202	520	-	5,6	4,1	38,2	13,8	63,9	48,2	15,7	36,1
Qətranlı birləşmələr	14,0	-	1,0057	680	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1-ci və 2-ci pillə deasfaltizatlarından ayrılmış karbohidrogen qruplarının fiziki-kimyəvi xassələrinin və quruluşlarının müxtəlif olması qudronları təşkil edən karbohidrogenlərin ikipilləli asfaltsızlaşdırma şəraitində propanda həll olmaları ilə əlaqədardır.

Səngəçal neftinin qudronu və ondan ikipilləli prosesdə alınmış deasfaltizatların kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi misalında yüksək özlülüklü yağ fraksiyalarının karbohidrogen tərkibinin onları təşkil edən komponentlərin propanda həll olmasından asılılığı təyin edilmişdir [41, 43]. Cədvəldən göründüyü kimi, metan-naften və aromatik karbohidrogenlərin qudronda miqdarı 80%-dir. Ikipilləli deasfaltizasiya prosesində onun 96,5-ni çıxarmaq mümkün olmuşdur. Ondan 81,9% 1-ci pillədə 14,6% isə 2-ci pillədə ayrılmışdır.

Sülb karbohidrogenlərin propanda həll olmasını tədqiq etmək məqsədilə deasfaltizatlardan ayrılmış metan-naften və aromatik karbohidrogenlərin yüngül orta fraksiyaları mənfi 25°C -də parafinsizləşdirildikdən sonra karbamidlə işlənmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, 1-ci pillədən alınan deasfaltizatda sülb karbohidrogenlərin miqdarı nisbətən az, ərimə temperaturu aşağıdır. 2-ci deasfaltizatdan ayrılan metan-naften karbohidrogenlərinin ərimə temperaturu yuxarı, aromatik karbohidrogenlərin ərimə temperaturu isə aşağıdır. Demək, $80-85^{\circ}\text{C}$ -də, yəni (1-ci pillədə deasfaltizasiya şəraitində) propanda yüksək ərimə temperaturuna malik olan aromatik və nisbətən aşağı temperaturda əriyən metan-naften karbohidrogenləri həll olurlar (13-cü cədvəl). Yuxarıda deyilənləri yekunlaşdıraraq demək olar ki, metan-naften karbohidrogenlərinin propanda həll olması onların molekulundakı həlqələrin sayından asılıdır. Yan zəncirin eyni uzunluğunda 2-ci pillə şəraitində propanda çoxhəlqəli karbohidrogenlər həll olur. Ultrabənövşəyi şüaların köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, 2-ci pillədən alınmış deasfaltizatda olan karbohidrogenlərdən həlqələrin sayının artması aromatik həlqələrin hesabına olur. Bu karbohidrogenlərin yan zənciri də nisbətən uzun olur. Demək, karbohidrogen molekulunda aromatik həlqələrin və yan zəncirin uzunluğunun artması, onların nisbətən aşağı temperaturda propanda həll olmasını təmin etdiyindən bu tip karbohidrogenlər 2-ci pillədən alınan deasfaltizatda yığılır.

Cədvəl 13. Karbohidrogenlərin parafinləşdirilməsindən alınan sülb karbohidrogenlərin göstəriciləri

Göstəricilər	Mentan-naften karbohidrogenlərindən ayrılan sülb karbohidrogenlər	Karbamidlə işləmədikdən sonra kompleks		Aromatik karbohidrogenlərdən ayrılmış sülb karbohidrogenlər	
		verən	verməyən	yüngül fraksiya	orta fraksiya
1-ci pillənin deasfaltizəti					
Çıxım, %-lə	36,4	22,3	77,7	166	5,6
Şüasındırma əmsalı n_D^{20}	1,4767	1,4650	1,4785	1,4966	1,5232
Molekul kütləsi	550	480	570	570	678
Özlülük, mm^2/s , 100°C -də	11,85	5,3	13,7	16,3	47,2
Ərimə temperaturu, $^\circ\text{C}$	51	65	46	69	86
2-ci pillənin deasfaltizəti					
Çıxım, %-lə	41,4	16,8	83,2	25,9	5,1
Şüasındırma əmsalı n_D^{20}	1,4798	1,4772	1,4806	1,5027	1,527
Molekul kütləsi	670	590	660	620	650
Özlülük, mm^2/s , 100°C -də	19,29	10,4	21,0	28,0	68,6
Ərimə temperaturu, $^\circ\text{C}$	54	69	51	61	79

14-cü cədvəldə hər iki pillədən alınan deasfaltizatlardan ayrılmış qətranlı birləşmələrin tərkibi və xassələri verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, birinci pillənin deasfaltizatından ayrılan qətranlı birləşmələrin sıxlığı və molekul çəkisi nisbətən az, heteroatomlarla daha zəngin olub, fenolda həll olurlar. 2-ci pillə şəraitində (50-60°C isə propanda yüksək molekul çəkisinə malik olan, nisbətən az heteroatomlu və fenolda pis həll olan qətranlı birləşmələrə həll olur. Məhz buna görə 2-ci pillədən alınan deasfaltizatlardan seçici həlledicilərlə pis təmizlənilirlər.

Cədvəl 14. İkipilləli prosesin deasfaltizatlardan ayrılan qətranlı birləşmələrin göstəriciləri

Göstəricilər	Deasfaltizat	
	1-ci pillədə	2-ci pillədə
Çıxım, %-lə (qudrona görə)	9,7	14,0
Sıxlıq, kq/m ³ , 20°C-də	1000,5	1005,7
Molekul kütləsi	600	680
Element tərkibi, %-lə		
C	79,74	80,98
H	9,05	11,10
S	0,956	0,935
N+O	10,25	6,98
Fenolda həll olan birləşmələrin miqdarı, %-lə	10,7	6,9

İkipilləli deasfaltizasiya prosesi yüksək özlülüklü yağların alınmasında deasfaltizatın çıxımının artırılması və iki bir-birindən keyfiyyətə fərqlənən deasfaltizatlardan alınması üçün ən əlverişli üsuldur.

1-ci pillənin deasfaltizatından adətən motor və sənaye yağlarının komponenti, 2-ci pillənin deasfaltizatından isə prokat stanlarında və silindirlərdə işlədilən yağlar almaq üçün istifadə edilir. İkipilləli proses eyni zamanda yüksək ərimə temperaturuna malik olan asfaltın alınmasını da təmin edir. İkipilləli prosesin səmərəsi qudronların kimyəvi tərkibindən, yəni emal olunan neftin təbiətindən asılıdır.

Az kükürlü və az qətranlı neftlərin, xüsusən Azərbaycan neftlərinin

qudronlarının iki pillədə asfaltsızlaşdırılması iqtisadi nöqteyi-nəzərdən daha əlverişlidir. Çünki bu halda 1-ci pillənin asfaltından qudrona görə 9,6-13,6%-ə qədər yüksək özlülüklü yağ fraksiyası ayırmaq mümkün olur ki, bu da deasfaltizatın ümumi çıxımını 86-90%-ə qədər artırmağa imkan yaradır. Azərbaycan neftlərinin deasfaltizatından alınan qalıq yağların çıxımı da çox olur. Müxtəlif neftlərdən alınan qalıq yağların çıxımı aşağıda verilmişdir.

Neftlərin adı	Qudronun neftə görə çıxımı, %-lə	Qalıq yağın neftə görə çıxımı, %-lə
Səngəçal	35,3	13,2
Neft Daşları	20,5	12,5
Tuymazı	27,0	5,9
Volqoqrad	30,0	5,0
Manqışlaq	35,7	8,1

Azərbaycan neftləri yüksək temperaturda qaynayan yağ karbohidrogenləri ilə zəngin olduqlarından qalıq yağ almaq üçün əlverişli xammaldır.

Asfaltsızlaşdırma prosesinin səmərəsinin artırılmasının başqa yolları da mövcuddur. Bunlardan biri kalonun aşağısından alınan qətranlı birləşmələrin propanda məhlulunun qızdırılıb (90-95°C) kalonun yuxarı hissəsinə qaytarılmasıdır, yəni resirkulyasiyasıdır. Bu halda sistemdə resirkulyasiya edilən qətranlı birləşmələrdən yağ karbohidrogenləri ayrılır, deasfaltizat axını isə kalonun yuxarisından xaric edilir. Eyni zamanda qətranlı birləşmələrdən də nisbətən yüngül fazanın ayrılması müşahidə olunur. Qətranlı birləşmələr ağır fazaya keçir. Qətranlı birləşmələrin propanda məhlulunun resirkulyasiyası deasfaltizatın keyfiyyətini yaxşılaşdırıb, çıxımını artırır. Nəticədə çökdürmə zonasından 2-ci, nisbətən ağır deasfaltizat alınır. Demək, bir kalonda 2 növ deasfaltizat almaq mümkün olur.

Asfaltsızlaşdırma prosesinin səmərəsini artırmaq üçün kalonda fazaların bir-birindən dəqiq ayrılmasını təmin etmək lazımdır. Bu məqsəd üçün deasfaltizasiya kalonunun yuxarı hissəsində, daxildə xüsusi qızdırıcı yerləşdirilir və propan kalona bir neçə yerdən hissə-hissə verilir. Kalonda

müəyyən temperatur qradientinin saxlanması, kalonun içində suvarmanın yaxşılaşdırılmasına səbəb olur ki, bu da prosesin səmərəsini artırır.

Fazalararası sahənin yaxşılaşdırılmasına ekstraksiya kalonunun və boşqabların quruluşunun da böyük təsiri var. Bu nöqteyi-nəzərdən rotorlu-diskli kontaktorlar daha səmərəli hesab olunur [38]. Çünki onlarda qarışdırıcının olması kontaktı artırır.

Bəzən asfaltsızlaşdırma prosesinin səmərəsini artırmaq üçün propana polyar (dietilkorbat, aseton və s.) birləşmələr əlavə edirlər [44]. Bu halda deasfaltizatın çıxımını 2-9%-ə qədər artırmaq olur.

Sıxılmış qazların iştirakı ilə asfaltsızlaşdırma

Karbohidrogen qazlarının molekul çəkisi artdıqca onların həlletmə qabiliyyəti artır. Eyni karbon atomuna malik olan doymuş və doymamış karbohidrogen qazlarının həlletmə qabiliyyəti müxtəlif olur. Məsələn, parafin karbohidrogenlərinin həlletmə qabiliyyəti olefinlərə nisbətən az olur. Asfalt-qətran birləşmələri sıxılmış qazlarda pis, parafin karbohidrogenləri isə ən yaxşı həll olurlar.

Neft məhsullarının bütün komponentlərinin molekul kütləsi artdıqca onların sıxılmış qazlarda həll olması azalır.

Təzyiqin artması sabit temperaturda sıxılmış qazların həlletmə qabiliyyətini artırır ki, bu da onlarda qətranlı mayelərlə yanaşı kükürlü birləşmələrin həll olmasını artırır. Demək, təzyiqin müntəzəm azaldılması sıxılmış qazların həlletmə qabiliyyətini dəyişdiyindən yüksək temperaturda qaynayan neft məhsullarını (mazut, qudron, krekinq prosesinin qalığı və s.) tərkibcə fərqlənən fraksiyalara bölməyə imkan yaradır. Sıxılmış qazlarla asfaltsızlaşdırma prosesi də onların bu xüsusiyyətinə əsaslanmışdır. Bu istiqamətdə tədqiqatları ilk dəfə T.P. Juze öz əməkdaşları ilə birlikdə aparmışdır [45-47]. O, bu məqsəd üçün propan-propilen fraksiyasından istifadə etməyi təklif etmişdir. Bu üsulla qudronların asfaltsızlaşdırılması üçün 105-110°C-yə qədər qızdırılmış xammal və 10-12 MPa-ya qədər sıxılmış qazqarışdırıcıya, sonra isə separatora (ayırıcıya) verilir. Separatorada hərəkət

sürətinin azalması nəticəsində asfalt-qətran birləşmələri çökür. Separatorun aşağısında yığılan qalıq vaxtaşırı həlledicini regenerasiya etmək üçün xüsusi distillə aparatına göndərilir. Regenerə olunmuş qaz nisbətən az təzyiqdə (6,5-7,0 MPa) ikinci separatora daxil olur. Burada 1-ci deasfaltizatın ayrılması təmin olunur. Sonra sıxılmış qaz qarışığı 3-cü separatora verilir, burada 2-ci deasfaltizat ayrılır. 3-cü separatorda təzyiq 4,0 MPa-ya qədər düşür. Hər üç separatorda temperatur sabit saxlanılır. 3-cü separatordan ayrılmış qaz qarışığı kompressora verilir, orada 10,5-12 MPa-yə qədər sıxıldıqdan sonra yenidən prosesə qaytarılır. 15-ci cədvəldə sıxılmış qazlarla kükürlü Romaşka nefti qudronun asfaltsızlaşdırılmasının nəticələri verilmişdi

Cədvəl 15. Kükürlü Romaşka nefti qudronun propan-propilen fraksiyası ilə asfaltsızlaşdırmasının nəticələri

Neft məhsulunun adı	Pillə	Xammala görə çıxım, %	Məhsulun keyfiyyəti		
	Təzyiq, MPa		Sıxlıq, kq/m ³ , 20°C	v 100, mm ² /s-lə	Koklaşma, %-lə
Qudron	-	-	988,0	-	14,7
Asfaltsızlaşdırılmış məhsul	I 10	28,8	1070,0		28,3
" "	II 7,5	18,9	945,0	37,0	3,6
" "	III 2,5	50,5	910,0	9,8	0,5

Prosesin məhsulları qalıq yağ almaq üçün istifadə olunmaqla yanaşı krekinq, hidrokrekinq və s. proseslər üçün xammal kimi də işlədilə bilər.

Seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsinə təsir edən amillər

Neft yağlarının istehsalında istifadə olunan əsas proseslərdən biri seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesidir. Bu prosesdən, yağ fraksiyalarının və deasfaltizatların tərkibində qətranlı birləşmələri və çoxhəlqəli qısa yan zəncirli

karbohidrogenləri çıxarmaq məqsədilə istifadə edilir. Prosesdə yağın əsas xassələrindən sayılan oksidləşməyə qarşı davamlılıq və özlülüyn temperaturdan az dəyişməsinin təmin edilməsinin təməli qoyulur.

Seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesin səmərəsi xammalın keyfiyyəti, həlledicinin təbiəti və miqdarı, prosesin temperaturu, təmizləmə dərəcəsi və qurğunun ekstraksiya hissəsinin təşkilindən asılıdır.

Xammalın keyfiyyəti (onun kimyəvi və fraksion tərkibi) həlledicinin və prosesin şəraitinin seçilməsinə böyük təsir göstərir.

Müxtəlif neftlərdən alınan yağ fraksiyaları tərkibində olan yüksək özlülük indeksli komponentlərin miqdarı ilə fərqlənilir. Məlumdur ki, naften-parafin əsaslı neftlərdə yüksək özlülük indeksli uzun yan zəncirli monotsiklik naften karbohidrogenlərinin miqdarı eyni qaynama temperaturuna malik olan aromatik karbohidrogenlərlə zəngin ağır neftlərə nisbətən çox olur. Aromatik və naften-aromatik karbohidrogenlərdən isə nisbətən yüksək özlülük indeksinə molekulunda iki həlqədən çox olmayan yan zəncirli karbohidrogenlərə malikdir. Politsiklik karbohidrogenlərin və qətranlı birləşmələrin özlülük indeksi çox aşağı olur. Elə buna görə də sürtgü yağları üçün ən əlverişli xammal azhəlqəli, uzun yan zəncirli karbohidrogenlər hesab olunur. 16-cı cədvəldə iki müxtəlif neftdən alınmış yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibi verilmişdir.

Seçici həlledicilərlə təmizləmədə xammalın qaynama hədləri istər keyfiyyət, istərsə də iqtisadi nöqteyi-nəzərdən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Eyni neftdən alınmış yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca onların kritik həllolma temperaturu da artır. Geniş qaynama temperaturuna malik olan yağ fraksiyalarını (350-500°C) seçici həlledicilərlə təmizlədikdə kiçik özlülük indeksinə malik olan komponentlərlə yanaşı həllolma qabiliyyətinə malik olan komponentlərlə yanaşı həllolma qabiliyyətinə görə onlara yaxın olan, nisbətən aşağı temperaturda qaynayan qiymətli karbohidrogenlər də həlledicidə həll olaraq ekstrakta keçir. Eyni zamanda nisbətən yüksək kritik həllolma temperaturuna malik olan çoxhəlqəli karbohidrogenlər rafinatda qalır. Bu halı aşağıdakı misaldan müşahidə etmək olur.

Cədvəl 16. İki müxtəlif neftdən alınmış yağ fraksiyasının kimyəvi tərkibi

Göstəricilər	Kükürlü parafinli neftdən	Az kükürlü naften əsaslı neftdən
Kimyəvi tərkib, %-lə		
Naften-parafin karbohidrogenləri	71,2	74
Özlülük indeksi (Öİ)	112	86
Aromatik karbohidrogenlər		
Yüngül (Öİ)	2,8 (94)	6,3 (65)
Orta (Öİ)	13,4 (65)	2,5 (35)
Ağır (Öİ)	12 (-6)	15,5 (-67)
Qətranlı birləşmələr n-d-M üsulu ilə təyin	0,6	1,6
edilmiş tərkib, %-lə		
C _a	6,3	13,3
C _n	30,6	38,4
C _p	63,1	48,3
Həlqələrin sayı		
K _a	0,3	0,4
K _n	1,3	1,6

Yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu, °C-lə			
	350-420	420-500	350-500
Qaynama intervalı, °C	70	80	150
Kritik həllolma temperaturu, °C-lə	66	78	69
Çıxım, %-lə	68	63	64
Özlülük indeksi	84	86	82

Həlledicinin keyfiyyətinin və ya təbiətinin, eləcə də miqdarının təmizlənməyə təsiri çox böyükdür. Polyarlığı və dispers xassələrindən asılı olaraq, həlledici yağ fraksiyalarının komponentlərini seçib həll etməlidir, yəni eyni zamanda həm yaxşı həlletmə, həm də seçmə qabiliyyətinə malik olmalıdır. Bu da həlledicilərin molekulunun quruluşundan asılıdır.

Seçici həlledici kimi müxtəlif birləşmələrdən istifadə edilir. Bunlardan fenol, furfural, kükürd anhidridi, nitrobenzol, anilin, dimetilformamid,

dimetilasedamid və s. göstərmək olar. Furfurol və fenol ən geniş istifadə olunan həlledicilərdir. Fenolun dipol momentinin az olmasına baxmayaraq onun həlletmə qabiliyyəti furfurola nisbətən yaxşıdır ki, bu da onun yüksək dispersliyə malik olması ilə əlaqədardır. Fenolun dispers xassələrinin yüksək olmasını xammalın fenolda kritik həllolma temperaturunun nisbətən aşağı olması da təsdiq edir.

Furfurol 1950-ci illərə qədər dünya miqyasında ən geniş yayılmış həlledici idi. O vaxtlar furfurola təmizlənən yağların payına bütün təmizlənən yağların 90% düşürdü. Hazırda isə fenolla təmizləmə daha geniş yer tutur. Başqa həlledicilərdən fərqli olaraq, furfurola müxtəlif özlülüyə malik olan yağ fraksiyalarını, hətta az özlüklü fraksiyaları da təmizləmək mümkündür. Bu haqda məlumatı müxtəlif müəlliflərin əsərlərində tapmaq olar [48-51].

Furfurolun xammaldan qısa yan zəncirli aromatik karbohidrogenləri həll edib, çıxarması onun yüksək seçmə qabiliyyətinə malik olması ilə əlaqədardır. Belə quruluşlu karbohidrogenlər yüksək molekullu polyarizasiya xassəsinə malik olduqlarından, onların yüksək dipol momentinə malik olan furfurola həll olması molekullarası induksiya təsir qüvvələrinin nəticəsində baş verir. Furfurol dispers xassələrinin zəifliyi ilə əlaqədar olaraq, üzvi kükürd birləşmələrini yağ fraksiyalarının tərkibindən tam çıxara bilmir. Məhz buna görə kükürlü neftlərin yağ fraksiyalarını furfurola təmizləmək əlverişli deyil [52]. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Orta Asiya neftlərinin furfurola təmizlənməsi daha səmərəlidir [53].

1970-ci illərə qədər aparılan tədqiqatlarda Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyalarının furfurola təmizlənməsi tövsiyə edilirdi [5]. Lakin furfurol qətranlı birləşmələri pis həll etdiyindən alınan rafinatların rəngi yaxşı olmurdu. Bu nöqsanın qarşısını almaq məqsədilə uzun müddət Bakı neftayırma zavodlarında furfurola təmizləmədə alınan rafinatları turşu-torpaq üsulu ilə təmizləyirdilər [6]. Hazırda bu məqsəd üçün təmizləmənin son mərhələsindən hidrogenləşmədən istifadə edilir.

Keçmiş SSSR-də fenolla təmizləmə daha geniş yayılmışdır. Ondan vətən müharibəsindən sonra tikilib istifadəyə verilmiş neftayırma zavodlarında kükürlü və az kükürlü parafinli neftlərin yağ fraksiyalarını təmizləmək üçün

istifadə olunur. Fenol yüksək dispersiya xassəsinə malik olduğundan özündə metan-naften və monotsiklik aromatik karbohidrogenləri həll edərək ekstrakta keçirir. Nəticədə alınan rafinatın özlülük indeksi yüksək, çıxımı isə az olur. Buna görə metan-naften karbohidrogenlərilə zəngin olan yağ fraksiyalarını fenolla, tərkibində aromatik karbohidrogenlər çox olan xammalı isə furfurolla təmizləmək daha əlverişlidir.

Bakı və Volqoqrad neftlərinin yağ fraksiyalarının təmizlənməsində furfuroulun fenola nisbətən daha əlverişli olması bəzi müəlliflər tərəfindən qeyd edilmişdir [5, 6]. Müəyyən edilmişdir ki, həlledicinin eyni miqdarında Bakı parafinli neftlərindən alınan rafinatlar keyfiyyətcə yaxın olub, çıxımlarına görə fərqlənirlər. Furfurolla təmizləmədə rafinatın çıxımı 4-7% çox olur. Rafinatların kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, furfurolla təmizləmədən alınan rafinat metan-naften karbohidrogenlərilə daha zəngin olur. Qətranlı birləşmələrdən təmizləmək üçün fenoldan istifadə etmək daha səmərəlidir, çünki fenol rafinatın rənginin daha yaxşı olmasını təmin edir. Eyni nəticə kükürlü neftlərin yağ fraksiyalarını təmizlədikdə müşahidə olunub [17].

Yuxarıda göstərilən həlledicilərlə suyun-antihəlledicinin təsiri də öyrənilib, müəyyən edilib ki, furfurolda suyun olması onun seçmə qabiliyyətinə təsir etmədiyi halda onun həlletmə qabiliyyətini xeyli pisləşdirir. Fenola isə su əlavə etməklə onun həlletmə qabiliyyətini tənzimləmək olur. Müəyyən edilmişdir ki, ekstraksiya prosesinin temperaturunun azalması fenolla təmizləmədə texnoloji nöqteyi-nəzərdən fenola suyun əlavə edilməsindən daha səmərəlidir [54]. Məlumdur ki, həlledicinin xammala olan nisbətinin alınan rafinatın keyfiyyətinə böyük təsiri var. Məsələn, fenolun xammala olan nisbəti sabit saxlandıqda rafinatın çıxımı ekstraksiyanın temperatur fərqi (ΔT), yəni kritik həllolma temperaturu ilə ekstraksiya temperaturu arasındakı fərqdən asılıdır, fərq artdıqca çıxım artır. Ekstraksiyanın temperatur qradienti 15-20° olmalıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, fenolla təmizləmədə suyun miqdarı 5-6%-dən çox olmamalı, su ekstraksiya zonasına verilməlidir. ΔT artması fenola su verməklə tam həllolma temperaturunun azalması hesabına olmalıdır. Bakı

parafinli neftlərinin yağ fraksiyasının tərkibində 3% su olan fenolla təmizlənməsi göstərmişdir ki, özlülük indeksi 85-dən yuxarı olan yağ almaq üçün onu 200% fenolla və ya 400% furfurolla təmizləmək lazımdır. Deasfaltizatdan qalıq yağı aldıqda isə eyni özlülük indeksinə malik olan yağ almaq üçün onu bərabər miqdar furfurool və ya fenolla (300%) təmizləmək olur. Lakin onların təmizləmə temperaturu müxtəlif olur. Fenolla təmizləməni nisbətən aşağı temperaturda aparırlar ki, bu da prosesə sərf olunan enerjinin xeyli az olmasını təmin edir. Qeyd etmək lazımdır ki, yağ fraksiyalarının qaynama temperaturunun artması həlledicinin xammala olan nisbətinin və ekstraksiya temperaturunun artmasına gətirib çıxarır. Fenolla təmizləmədə kalonun yuxarısının temperaturu kritik həllolma temperaturundan 10° , furfurolla təmizləmədə $15-20^{\circ}$ aşağı olmalıdır. Çünki yağ fraksiyalarının fenolda kritik həllolma temperaturu xeyli aşağıdır. Yağ fraksiyalarının həlledicidə həll olmasından asılı olaraq, ekstraksiya kalonunun temperatur qradienti müəyyənləşdirilir. Belə ki, fenolla təmizləmədə qradienti $15-20^{\circ}$, furfurolla təmizləmədə isə $20-30^{\circ}$ olur.

Ekstraksiya kalonunun yuxarısının temperaturu rafinatın keyfiyyətini, aşağısındakı temperatur isə onun çıxımını tənzimləyir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınmasında həlledicinin miqdarının artması, prosesin temperaturunun artırılmasından əlverişli hesab olunur. Yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınması xammalın keyfiyyətindən, həlledicinin kimyəvi quruluşu və miqdarından, eləcə də prosesin temperaturunun seçilməsindən asılıdır.

Seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesində yağ fraksiyalarının istənilən komponentlərinin ekstraktla itməsinin qarşısını almaq məqsədilə fazalararası müvazinətin pozulmasını təmin edən resirkulyasiyadan istifadə edilir. Resirkulyat kimi adətən müəyyən temperatura qədər soyudulmuş ekstrakt məhlulundan istifadə olunur. Bu da kalonun aşağısında temperaturun azalmasına səbəb olur. Nəticədə həlledicinin həlletmə qabiliyyəti azalır, ekstraktdan qiymətli komponentlərin ayrılması baş verir, rafinatın çıxımı artır. Fenolla təmizləmədə bu məqsəd üçün fenollu sudan istifadə edilir. Fenollu su ekstraksiya kalonunun aşağısına verilir. Resirkulyasiyanın hədsiz dərəcədə artırılması

kalonun işinin pozulması və prosesin səmərəsinin azalmasına səbəb olur.

Yağ fraksiyalarının təmizlənməsində istifadə olunan yeni həlledicilər

Hazırda seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsini artırmaq məqsədilə yeni həlledicilərin seçilib, istifadəyə verilməsi istiqamətində böyük tədqiqatlar aparılır. Bu tədqiqatlardan məqsəd prosesdə həlledicinin xammala olan nisbətini azaltmaq, çıxımı artırmaq, rafinatın keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq və enerji sərfini azaltmaqdır.

Ədəbiyyatda olan məlumatın analizi göstərmişdir ki, hazırda yağ fraksiyalarının təmizlənməsinə aid olan tədqiqatların əsas hissəsi N-metil-2-pirrolidonun həlledici kimi istifadə olunmasına həsr edilmişdir. 1979-cu ilin sentyabrında Buxarestdə keçirilən X beynəlxalq konqresdə [55] təqdim olunan məruzədə yeni «Exo-N-ekstraksiya» prosesi haqda məlumat dərc edilmişdi. Bu prosesdə həlledici kimi N-metil-2-pirrolidondan istifadə edilir. Məruzədə göstərilmişdir ki, N-metil-2-pirrolidon furfurola nisbətən istər kimyəvi, istər termiki nöqteyi-nəzərdən sabit, fenola nisbətən az zərərliyə malikdir. Seçmə qabiliyyətinə görə isə furfuroldan fenoldan yaxşıdır. Bu həlledicinin sənaye miqyasında sınaqdan keçirilməsi göstərmişdi ki, o, fenola nisbətən rafinatın çıxımını 3-5%, qurğunun məhsuldarlığını 25% artırır, enerji sərfini isə 20-30% azaldır.

Müəyyən edilmişdir ki az özlülüklü yağ fraksiyalarının təmizlənməsindən alınan rafinatın çıxımı 65%, deasfaltizatın təmizlənməsindən alınan rafinatın çıxımı 72%-dir. Həlledicinin xammala olan nisbəti isə dəyişmir. Müəlliflər qeyd edirlər ki, parafinli yağ fraksiyalarını təmizlədikdə qurğunun işə salınması fenola nisbətən asan olur. Başqa müəlliflərin [56] apardığı tədqiqatlar göstərmişdir ki, N-metil-2-pirrolidon fenol və furfuroldan bir o qədər də fərqlənmir, əksinə, neft turşularının yağ fraksiyalarının tərkibindən çox pis çıxarır, yəni çox zəif həll edir. Məhz buna görə transformator yağı distillatlarını təmizləmədən əvvəl qələvi ilə işləmək lazımdır. Buna əsaslanaraq demək lazımdır ki, az parafinli Bakı neftlərinin

neft turşuları ilə zəngin olan yağ distillatları N-metil-2 pirrolidon ilə təmizlənməsindən əvvəl qələvi ilə işlənməlidir. Bu həlledicinin seçmə qabiliyyəti çox da yüksək olmadığından onu su və ya daha yüksək seçmə qabiliyyətinə malik olan əlavələrlə qarışdırmaq tələb olunur ki, bu da onun əsas nöqsanlarından biri sayılır. Yağ fraksiyalarını təmizləmək üçün ilk dəfə epixlorhidridən istifadə edilmişdir [57].

Aparılan tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyalarını bu həlledici ilə təmizlədikdə daha yaxşı nəticələr əldə etmək mümkün olur. epixlorhidrinin seçmə qabiliyyəti furfurola nisbətən daha yaxşıdır. Bundan əlavə epixlorhidrin furfuroldan sıxlığının yüksək olması, nisbətən aşağı qaynama temperaturuna malik olması, suda az həll olması və metalları nisbətən az korroziya etməsi ilə fərqlənir.

Distillat və qalıq yağ fraksiyalarının fasiləsiz işləyən təmizləmə qurğusunda təmizlənməsinin nəticələri göstərmişdir ki, epixlorhidrin furfurola nisbətən daha yaxşı həlletmə qabiliyyətinə malik olduğundan, eyni keyfiyyətdə yağ aldığında həlledicinin xammala olan nisbətini iki dəfə azaltmağa imkan yaradır. Bu halı 17-ci cədvəldə göstərilən məlumatdan aydın görmək olur.

Məlumdur ki, yağ fraksiyalarının furfurolla təmizlənməsində, temperaturun təsirindən furfuro polimerləşməyə məruz qaldığından qətranlı birləşmələr əmələ gətirir ki, bu da ekstraksiya prosesinin səmərəsinin azalmasına, rafinatın keyfiyyətinin pisləşməsinə çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Furfurolla təmizləmə prosesinin səmərəsini artırmaq üçün, son zamanlar onu müxtəlif həlledicilərlə və ya əlavələrlə qarışdırırlar. Furfurolun qətranlaşmasının qarşısını almaq məqsədilə bəzən onu 0,0001-10% amin birləşməsi [58], propan və ya fenolla birlikdə istifadə edirlər [59].

Aparılan tədqiqatlar [60] göstərmişdir ki, furfurolla fenolu 1:1 nisbətində qarışdırdıqda qarışığın seçmə qabiliyyəti xeyli artır. Həlletmə xassəsi fenola nisbətən azalır, rafinatın çıxımı və furfurokun oksidləşməyə qarşı davamlılığı artır. Furfurolla epixlorhidrinin qarışığından istifadə etdikdə isə daha yaxşı nəticə əldə edilir [61, 62]. Ən yaxşı nəticə furfurokun epixlorhidrinə olan nisbəti 1:1 olduqda alınır. Bu halda həlledicinin xammala olan nisbəti distillat

Cədvəl 17. Bakı parafinli neftlərinin yağ fraksiyalarının müxtəlif həlledicilərlə təmizlənmə prosesinin texnoloji göstəriciləri

Keyfiyyət göstəriciləri	Distillat						deasfatizat			
	epixlorhidrin	Epixlorhidrin-furful	fenol	furful		epixlorhidrin	Epixlorhidrin-furful	fenol	furful	
Həlledicinin xammala olan nisbəti, %-lə	200	200	400	200	200	250	300	300		
Kritik həllolma temperaturu, °C	62	105	96	134	134	93	120	125	56	
Ekstraksiya kalonunda temperatur, °C-lə	52	85	76	114	114	83	101	105	136	
Yuxarıda	40	55	50	74	74	70	80	70	96	
Həlledicidə suyun miqdarı, %-lə	yoxdur	yoxdur	3			yoxdur		3	yoxdur	
Rafinat və ekstrakt məhlullarının faza tərkibi, %-lə										
Rafinat məhlulu	88,2	90,7	93,6	89	89	86,1	13,1	12,7	11,2	
Ekstrakt məhlulu	11,8	9,3	6,4	11	11	13,9	13,1	12,7	11,2	
Ekstrakt məhlulu	11,6	10,9	11,6	6	6	11,7	11,3	9,3	7,6	
Həlledici	88,4	89,1	85,8	94	94	88,3	88,7	88,6	92,4	
Xammala görə çıxım, %-lə	75,0	76,6	73,5	75,0	75,0	76,0	76,0	74,0	76,0	
Rafinat	25,0	23,4	26,5	25,0	25,0	24,0	24,0	26,0	24,0	
Ekstrakt										

yağ fraksiyalarını təmizlədikdə 2, deasfaltizatları təmizlədikdə 1,5 dəfə azalır, rafinatın çıxımı bir qədər artır. Epixlorhidrinin furfurola əlavə edilməsi onun oksidləşməsinin də qarşısını xeyli alır. Göstərilən həlledicilərin 1:1 nisbətində qarışığının termiki sabitliyinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, qarışığın 5 sutka müddətində Sokslet aparatında qızdırılıb, sirkulə edilməsi oksidləşmə (polimerləşmə və kondensləşmə) məhsullarının (çöküntünün) miqdarının 14 mq/q-dan 8,5mq/q-a qədər azalmağa imkan yaradır. 17-ci cədvəldə müxtəlif həlledicilərlə təmizlənmiş yağ fraksiyalarının texnoloji göstəriciləri verilmişdir.

Parafinli neftlərin yağ fraksiyalarının dimetilformamid və dimetilatsetamidlə təmizlənməsinin nəticələri [63] göstərmişdir ki, bu həlledicilərin furfurola nisbətən heç bir üstün cəhəti yoxdur, dimetilatsetamidin xüsusi çəkisi nisbətən aşağı olduğundan (940 kg/m^3) onunla yalnız distillat yağ fraksiyalarının təmizlənməsi mümkündür. Deasfaltizatları təmizlədikdə xammalla həlledicinin xüsusi çəkiləri arasında fərq az olduğundan ekstrakt fazasının rafinat fazasından ayrılması mümkün olmur. 18-ci cədvəldə dimetilformamid və dimetilasetamidlə təmizlənmənin nəticələri verilmişdir.

Qeyd etməliyik ki, bəzi nöqsanlarına baxmayaraq hazırda N-metil-2-pirrolidona olan maraq artmaqdadır. Bu həlledici yağ fraksiyalarını təmizləmək üçün ən perspektiv həlledici sayılır. Əsasən onun fenola nisbətən üstünlüyü rafinatın daha yüksək çıxımını təmin etməkdir [64].

19-cu cədvəldə Tümen neftindən N-metil-2-pirrolidonla təmizləmədən alınan distillat və qalıq yağlarının keyfiyyəti və kimyəvi tərkibi verilmişdir.

Bəzi xarici firmalar fenolla işləyən təmizləmə qurğularında fenolu metil-2-pirrolidonla əvəz edirlər. 1979-cu ildə məhsuldarlığı 5,5 mln t. olan 6 qurğu N-metil-2-pirrolidonla işləyirdi. Hazırda Azərbaycan alimləri də bu istiqamətdə tədqiqatlar aparırlar.

Cədvəl 18. Müxtəlif həlledicilərlə təmizlənmədən alınan rafinatların keyfiyyət göstəriciləri

Həlledici	Həlledicinin miqdarı, %-lə	Çıxım, %-lə	Sıxlıq, kq/m ³ , 20°C	Özlülük, mm ² /s, 100°C	Kokslasma, %-lə	Turşu ədədi, mq KON-la	Rəng, NPA marka ilə
Distillat rafinatları							
Epixlorhidrin	- 200	- 75,0	901,8 886,8	5,96 5,56	0,12 0,03	0,36 0,02	8 4,5
Dimetilformamid	400	71,7	883,0	5,62	0,01	0,01	2,5
Dimetilsülsedamid	400	60,0	881,4	5,62	0,03	0,06	3
Fenol	200	73,5	881,8	5,53	0,04	0,04	3,5
Furfurol	400	75,0	877,0	5,37	0,02	0,02	3,5
Qalıq rafinatları							
Epixlorhidrin	- 200	- 76,0	913,0 899,8	20,33 17,73	0,65 0,31	0,06 0,01	8 5+
Dimetilformamid	400	85,0	897,8	17,16	0,28	0,01	4+
Fenol	300	75,3	896,0	18,2	0,25	0,01	5
Furfurol	300	77,3	894,1	17,36	0,22	0,05	4

Mövcud proseslərin təkmilləşdirmə yolları

Sürtgü yağlarının keyfiyyətinə olan tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsinin artırılması ümdə məsələlərdən biri sayılır. Bu son zamanlar yağ fraksiyalarının dərin təmizləməsi ilə əlaqədar olaraq, qurğuların məhsuldarlığının xeyli düşməsindən irəli gəlir. Çünki dərin təmizləmə nəticəsində rafinatların çıxımı hədsiz dərəcədə azalır. Bununla əlaqədar olaraq, yeni daha səmərəli həlledicilərin istifadə olunması ilə yanaşı mövcud texnoloji qurğuların ekstraksiya hissəsinin təkmilləşdirilməsi vacibdir.

Cədvəl 19. N-metilpirrolidon və fenolla təmizlənmiş yağların keyfiyyət göstəriciləri [77]

Keyfiyyət göstəriciləri	Distillatdan		Deasfaltizadan	
	NMP	Fenol	NMP	Fenol
Sıxlıq, 20°C-də, kg/sm^3	887,1	891,0	001,1	899,5
Özlülük, mm^2/s				
50°C	33,78	35,89	156,7	154,3
100°C	7,37	7,74	21,7	21,24
Şüasındırma əmsali n_{20}^d	1,4780	1,4790	1,4845	1,4835
Donma temperaturu, °C	-12	-11	-12	-12
Kükürdün miqdarı, %-lə				
ümumi	0,98	1,10	1,20	1,15
sulfidlər	0,36	0,40	0,63	0,40
Özlülük indeksi	102,7	100,7	93,0	91,0
Termiki oksidləşməyə olan davamlılıq (Papok üsulu), dəqiqə ilə	14	35	37	41
Kokslaşma, %-lə	-		0,40	0,58
Karbohidrogen tərkibi, %-lə metan-naften karbohidrogenləri, n_d^{20} 1,4900-ə qədər	54,5	60,2	52,0	55,2
Aromatik karbohidrogenlər n_d^{20} 1,5100-ə qədər	14,5	13,7	18,6	2,7
n_d^{20} 1,5300-ə qədər	27,4	10,3	23,4	19,5
n_d^{20} =1,5300-dən yuxarı	2,7	13,6	4,8	9,2
Qətranlı birləşmələr	0,9	2,2	1,2	3,0

Bununla əlaqədar olaraq, son zamanlar tədqiqatçılar seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsini artırmaq məqsədilə xammalın bir neçə pillədə təmizlənməsindən istifadə edirlər [65-74]. Asfaltsızlaşdırma və parafinsizləşdirmə proseslərinin bir neçə pillədə aparılması istehsalatda tətbiq olunub. Yağ fraksiyalarının da bir neçə pillədə təmizlənməsi alimlərin diqqət mərkəzində olub və onların əsərlərində şərh edilib. Pilləli təmizləmə prosesinin müxtəlif yolları mövcuddur [75-82]. Əvvəllər pilləli prosesdən əsasən xammaldan iki növ yağ məhsulu almaq üçün istifadə edilirdi. Onlar həlledicinin miqdarını azaltmaq və rafinatın çıxımını artırmaq nöqteyi-nəzərdən qiymətləndirilmirdi.

Pilləli sxemlərin birində [75] təmizləmənin birinci pilləsindən alınan ekstrakt məhlulu ikinci pillədə həlledici kimi istifadə edilib. Bu sxemdə 2-ci pillədə həlledici kimi nisbətən pis ekstraksiya etmə qabiliyyətinə malik olan həlledici (ekstrakt məhlulu) istifadə edildiyindən və əks axın prinsipinə riayət olunmadığından fazaların bir-birindən ayrılması çətinləşir. Bəzən 2-ci pillədə xammal kimi birinci pillənin ekstraktı ilə aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan başqa bir xammalın qarışığından [76] və eləcə də birinci pillənin ekstraktından ayrılmış aralıq rafinatdan da istifadə edilir [77, 78]. Bu sxemlərdə rafinatın çıxımının artması, onun keyfiyyətinin pisləşməsi ilə nəticələndiyindən onlar əlverişli və səmərəli olmurlar.

İkipilləli ekstraksiya proseslərində ikinci kalonun xammalı kimi rafinat məhlulu ilə yanaşı rafinatdan da istifadə edilir və hər iki pilləli ekstraksiya təmiz həll edici ilə aparılır [76, 79]. Birinci pillədə həlledici kimi ikinci pillənin ekstrakt məhlulu və ya ikinci pillədə birinci kalondan alınan ekstrakt məhlulunun bir hissəsi də istifadə olunur [80].

Xammalın həlledicilə ardıcıl ekstraksiyası həlledicinin miqdarının bir qədər azalması və rafinatın çıxımının artmasını təmin edə bilmişdir [81]. Lakin bu zaman üç məhsul almaq mümkün olmuşdur.

Aparılan tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, Bakı parafinli neftlərindən özlülük indeksi 85-dən yuxarı distillat yağı almaq üçün distillat 400, qalıq yağı almaq üçün deasfaltizat 300% furfurolla təmizləməlidir. Bu işə təmizləmədə həlledicinin çox olması ilə əlaqədar olaraq qurğuların

məhsuldarlığının xeyli düşməsinə səbəb olurdu. Ona görə seçici həlledicilərlə təmizlənmə prosesinin səmərəsini artırmaq üçün iki kalonlu prosesin sxemi hazırlanıb, öyrənilmişdir [82]. Təklif edilən sxem həlledicinin miqdarını birkalonlu sxemə görə xeyli azaltmağa imkan yaratmışdır. Bu halda rafinatların çıxımının da artması müşahidə olunmuşdur (20-ci cədvəl).

Müəlliflərin [83, 84] sonrakı tədqiqatları yüksək keyfiyyətli ekstraksiya aparatlarının tətbiqinə həsr edilmişdir. Bu məqsədlə ikikalonlu sxemdə doldurma tipli ekstraksiya kalonları injektorlu kalonlarla əvəz edilmişdir. Injektorlu kalonlar quruluşca sadə olduqlarından, onların məhsuldarlığı çox olub, kalonun hündürlüyündən asılı deyil. Injektorlu kalonların ikikalonlu sxemdə istifadə edilməsi, həlledicinin miqdarının 1,5-2,0 dəfə azalmasına, çıxımın isə xeyli artmasına imkan yaradır.

Distillatın və deasfaltizatın bir və ikikalonlu sxemdə və eləcə də injektorlu kalonu olan ikipilləli qurğuda furfurolla təmizlənməsinin nəticələri 20-ci cədvəldə verilmişdir.

Furfurolla təmizləmə qurğularında doldurma tipli kalonlar əvəzinə rotorlu-diskli kontaktlardan (RDK) istifadə edilir. Sənaye qurğularında RDK istifadə edilməsi xammalla həlledici arasındakı kontaktı artırdığından kiçik özlülük indeksinə malik olan komponentlərin, qətranlı və kükürlü birləşmələrin xammaldan ayrılmasını tam təmin edir. Fazaların bir-birindən ayrılma sərhədi furfuroulun kalona daxil olduğu sahədən yuxarıda olduğundan RDK ekstraksiya prosesinin daha səmərəli olmasını, yəni onların bir-birindən daha yaxşı ayrılmasını təmin edir.

Rotorlu-diskli kontaktorlar doldurma və boşqablı kalonlara nisbətən daha məhsuldar olurlar. Fenolla təmizləmədə belə kalonların istifadə edilməsi yağ-fenol-su sistemində emulsiyaların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Fenolla təmizləmədə mərkəzdənqaçma qüvvəsi ilə işləyən ekstraktorlar daha səmərəli hesab olunur. Bu ekstraktorlar bəzi xarici firmalar tərəfindən istifadə olunur.

Mərkəzdənqaçma ekstraktoru Yeni Kuybişev Neftayırma Zavodunda da sınaqdan keçirilib. Bu ekstraktorların əsas mənfi cəhəti ağır fraksiyaların təmizlənməsində səmərəli olmasıdır. Bu həlledici ilə xammalın xüsusi çəkiliəri arasında fərqlin az olması fazaların bir-birindən ayrılmasını çətinləşdirir.

Cədvəl 20. Distillat və deasfaltizatın müxtəlif ekstraksiya sistemlərində təmizlənməsinin nəticələri

Ekstraksiya sistemi	Yağın keyfiyyəti								
	Furfurölün miqdarı %-lə	Rafinatın çıxımı, %-lə	ρ_4^{20} , kq/m ³	ν 100, mm ² /s	Öi	Koklaşma, %-lə	Türşü ədədi, mq KON	Rəng, markalarla	İqtisadi səmərə, mln. manatla
Distillat									
Birkalonlu, doldurma kalonlu	400	75,0	884	6,47	87	0,03	0,04	3,5	-
İkikalonlu, doldurma kalonlu	250	78,3	884	6,42	89	0,02	0,05	3,5	1,00
İkikalonlu, injektorlu kalonlu	250	80,6	881	6,24	89	0,02	0,05	3+	0,89
Deasfaltizat									
Birkalonlu, doldurma kalonlu	300	77,3	897	21,74	84	0,23	0,06	6-	-
İkikalonlu, doldurma kalonlu	200	78,6	896	21,78	85	0,26	0,06	6	1,12
İkikalonlu, injektorlu kalonlu	200	80,5	896	21,9	84	0,27	0,06	6	1,02

Ekstraksiya aparatlarının səmərəsinin artırılması mövcud kalonlarda mexaniki enerjiden və eləcə də təsirsiz qazlardan istifadə etməklə mümkündür. Göründüyü kimi, ekstraksiya aparatının quruluşunun seçici həlledicilərlə təmizləməyə təsiri böyükdür. Ekstraksiya aparatlarının səmərəsini təyin etmək üçün kontakt pillələrinin sayı (KPS), səmərəlilik faktoru və nəzəri boşqabların sayı (NBS) anlayışlarından istifadə olunması təklif edilir [85-88]. KPS laboratoriya şəraitində eyni keyfiyyətə malik olan rafinat almaq üçün lazım olan ekstraksiya pillələrinin sayına deyilir. Nəzəri boşqabların sayı isə xammalın və laboratoriya şəraitində alınmış rafinatın şüasındırma əmsalı və ya sıxlığın ondan asılılıq əyrisindən təyin edilir.

Səmərəlilik faktorunu $F = \frac{Kl}{Kz}$ nisbətilə təyin edirlər. Burada Kl-laboratoriya şəraitində istənilən keyfiyyətdə rafinat almaq üçün lazım olan həlledicinin miqdarı, Kz-zavod şəraitində istənilən keyfiyyətdə rafinatın alınmasını təmin edən həlledicinin miqdarıdır.

Səmərəlilik faktorunu $F = \frac{Wc}{BNPEH}$ nisbətilə də təyin etmək olar. Burada Wc-aparatın ümumi məhsuldarlığıdır, $m^3 / (m_2 \cdot \text{saat})$. BNPEH-bir nəzəri pilləyə ekvivalent olan hündürlükdür, onu $BNPEH = \frac{Nr}{p}$ ilə təyin edirlər.

Burada Nr-aparatın işçi hündürlüyü, m, n-nəzəri pillələrin sayıdır (NPS).

Qoşalaşmış proseslər

Texniki tərəqqinin əsas istiqamətlərindən biri də neft emalında qoşalaşmış proseslərdən istifadə olunmasıdır. Bir qurğuda qoşalaşmış iki proses iqtisadi nöqteyi-nəzərdən daha əlverişlidir [165]. Belə qurğularda iqtisadi səmərə kapital qoyuluşunun azalması, istehsal xərclərinin qənaəti, əməyin məhsuldarlığının artması və qurğunun tutduğu sahənin xeyli azalması hesabına olur.

Qoşalaşmış qurğuların iqtisadi səmərə verməsi eyni zamanda:

- tikinti-montaj işlərinin və bununla əlaqədar olaraq qurğunun tikilmə

müddətinin azalması;

- bahalı kommunikasiyaların-kabel, borular və s. az və eləcə də kanalizasiya və s. tikilməsinə sərf edilən vəsaitin az tələb olunması;
- bütün texnoloji proseslərin idarəsinin bir mərkəzdə toplanması və eyni adlı avadanlığın xüsusi örtüklərdə yerləşdirilməsi ilə əlaqədar olur.

Bunu nəzərə alaraq son zamanlar neftayırma zavodlarında kombine edilmiş yağ istehsalı blokları (KM-1, KM-2, KM-3 və KM-4) tikilib istifadəyə verilmişdir. Bu sxemlərdə ayrı-ayrı qurğular, məsələn, deasfaltizasiya, seçici həlledicilərlə təmizləmə, parafinsizləşdirmə, hidrogenləşdirmə və s. bir blokda birləşdirir.

Qoşalaşmış proseslər isə kombine edilmiş proseslərdən fərqlənir və iqtisadi səmərəsinə görə onlardan yaxşı hesab olunurlar. Belə proseslər də neft emalı zavodlarında çoxdan tətbiq olunub. Proseslərin qoşalaşmasının əsas şərtlərindən biri onlarda oxşar cəhətlərin olmasıdır. Qoşalaşan proseslərdə eyni həlledicinin işlədilməsi də əsas şərtlərdəndir.

İlk dəfə istehsalata tətbiq edilən qoşalaşmış proses «duasol proses» adlanır [90, 91]. Bu proses qalıq yağların istehsalında istifadə olunur. Prosesdə asfaltsızlaşdırma və seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesləri qoşalaşdırılmışdır. Həlledici kimi prosesdə bir-birində az həll olan propan, fenol və krezolların qarışığından istifadə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu həlledicilər müxtəlif seçicilik qabiliyyətinə malikdirlər. Belə ki, propan molekulların dispers qüvvələri hesabına qeyri-polyar və zəif polyarlığa malik olan karbohidrogenləri özündə həll edərək, məhluldan asfalt-qətran birləşmələrini və çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenləri çökdürür. Bu birləşmələr isə dispers və polyar qüvvələr hesabına fenol və krezolların qarışığında həll olurlar. Krezollar çox yaxşı həlletmə qabiliyyətinə malik olmalarına baxmayaraq, aşağı kritik həllolma temperaturu ilə fərqləndiklərindən onları təmiz halda prosesdə istifadə etmək çətinlik törədir. Krezola fenol əlavə etməklə onun kritik həllolma temperaturunu artırmaq olur. Fenol-krezol qarışığının tərkibi istifadə olunan xammalın tərkibindən asılıdır. Adətən krezolun miqdarı qarışıqda 60-45% olur. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan xammalı təmizlədikdə qarışıqda krezolun miqdarını fenoldan çox,

parafin-naften əsaslı neftlərdən alınan deasfaltizatların təmizlənməsində isə fenolun miqdarını çox götürürlər və prosesi 44-55°C, həlledicinin xammala böyük nisbətində (propanın 400%, selektonun yəni fenol-krezol qarışığının 600%miqdarında) aparırlar. Qoşa həlledicilərin iştirakı ilə aparılan proseslərdə rafinatın kokslaşması az, çıxımı isə ayrılıqda aparılan proseslərə nisbətən çox olur. Bir çox neftayırma zavodlarında qalıq yağ «duasol-proses»-in iştirakı ilə alınır [92, 93].

Aparılan tədqiqatlar [94, 95] göstərmişdir ki, deasfaltizasiya və seçici həlledicilərlə təmizləmə proseslərinin qoşalaşması xammaldan istənilən komponentlərin çıxarılmasını ayrılıqda istismar olunan qurğulara nisbətən 14,2-23,2% çox təmin edir, ekstraktla itən qiymətli komponentləri 7,6 dəfə azaldır. Proses əks axında ekstraksiya vasitəsilə horizontal aparatlarda aparılır. Qurğu çox böyük olduğundan və tikilməsinə sərf olunan vəsaitin çoxluğu ilə əlaqədar olaraq, iqtisadi səmərəsi az olur. prosesin nöqsanlarının çoxluğundan alimlər onun təkmilləşdirilməsi istiqamətində tədqiqatlar aparmışlar. Bu məqsədlə onlar müxtəlif qoşalaşmış həlledicilərdən istifadə edərək, propan-fenol-krezol qarışığını propan-furfurol, propan-fenol, izobutan-fenol [92, 93, 96] kimi həlledicilərlə əvəz etmiş və bu həlledicilərin pis olmadığını sübuta yetirmişlər. Bununla yanaşı tədqiqatçılar [97] prosesdə müxtəlif quruluşlu ekstraksiya aparatlarının istifadə olunması ilə prosesin səmərəsini artırmaq istiqamətində də iş aparmışlar. Qurğunun işini sadələşdirmək məqsədilə onlar horizontal ekstraktorları kalon tipli ekstraktorlarla əvəz etmişlər. Horizontal ekstraktor əvəzinə rotorlu-diskli kontaktorun istifadə edilməsi həlledici ilə xammal arasında daha yaxşı kontaktın yaranmasını təmin etmiş, fenol-krezol qarışığının miqdarını 250-dən 310%-ə qədər azaltmağa, rafinatın çıxımını isə 1%-ə qədər artırmağa imkan yaratmışdır [98]. Həlledicinin regenerasiya blokunda vakuumdan istifadə olunması isə onun itgisini 24%-ə qədər azaltmışdır. Hazırda bu proses xammalın çox da dərin olmayan deasfaltizasiyasından sonra aparılır.

Xammalın keyfiyyətindən asılı olaraq, ilkin deasfaltizasiya prosesi qurğuda həlledici qarışığını 15%-ə qədər azaldıb, məhsuldarlığın 10-15%-ə qədər artmasına imkan yaradır. İlkin deasfaltizasiya və qoşa həlledicilərin

iştirakı ilə aparılan proseslə ayrılıqda deasfaltizasiya olunmuş və seçici həlledicilərlə təmizlənmiş proseslərin rafinatlarının müqayisəsi birinci sxemin daha əlverişli olduğunu sübut edir, bu da qoşalaşmış prosesdə propan-fenol-krezol qarışığının ayrılıqda istifadə olunan propan və fenoldan daha yüksək seçicilik qabiliyyətinə malik olduğunu göstərir.

Ədəbiyyatda seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin başqa proseslərlə qoşalaşması haqda məlumat çox azdır. Bir neçə patentdə seçici həlledici ilə təmizləmə prosesi qoşalaşdırılmışdır [99,100]. Proseslərin qoşalaşdırılmasından məqsəd aşağı temperaturda donmayan yağların alınma texnologiyasını sadələşdirmək olub.

Seçici həlledicilərlə təmizləmə və parafinsizləşdirmə proseslərinin qoşalaşması ABŞ patentində [99] şərh edilib. Proses çoxpilləli və mürəkkəbdir. Prosesdə müxtəlif həlledicilər və eləcə də onların qarışığından, soyuducu və kristallizatorlardan istifadə olunur. Proses aşağı temperaturda aparıldığından külli miqdarda soyuqluq tələb edir ki, bu da onun iqtisadi cəhətdən səmərəli olmadığını bir daha sübut edir.

Ədəbiyyatda [100] seçici həlledicilərlə təmizləmədən alınan məhsulun həlledici qovulmadan parafinsizləşdirilməsindən də danışılır. Lakin bu proseslərin qoşalaşması haqda məlumat verilmir.

Azərbaycan EA Neft və Kimya Prosesləri İnstitutunda müəllifin rəhbərliyi ilə yeni qoşalaşmış prosesin texnologiyası hazırlanıb. Qoşalaşmış prosesdə distillat yağ fraksiyası seçici həlledici ilə təmizləmədən əvvəl karbamidlə parafinsizləşdirilir, yəni karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesi seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesi ilə qoşalaşdırılır. Prosesdə aşağı temperaturda donmayan (mənfi 50-70°C-yə qədər) yağla yanaşı təmizlənmiş parafin də alınır. Yağın və parafinin çıxımı ayrılıqda aparılan proseslərdə olduğundan bir qədər çox, yağın donma temperaturu isə xeyli aşağı olur.

Texniki-iqtisadi hesablamalar göstərmişdir ki, proseslərin qoşalaşması kapital qoyuluşunu 20%, işçilərin sayını isə 10 nəfər azaltmağa imkan yaradır. Istismar xərcləri 24,2% azaldığından məhsulun maya dəyəri 13,3% ucuz olur, əmək məhsuldarlığı 19,2% artır. Nəticədə böyük iqtisadi səmərənin əmələ gəlməsinə imkan yaranır. Beləliklə, yağ istehsalında qoşalaşmış proseslərin

tətbiqinin iqtisadi nöqteyi-nəzərdən daha əlverişli olması təsdiq edilir.

Qalıq yağın alınmasında deasfaltizasiya prosesindən alınan asfaltsızlaşdırılmış məhsulun (propanı qovmadan) ekstraksiya kalonunda fenolla təmizlənməsi lazım olan fenolun miqdarını 2 dəfə azaldır. Demək, fenolla təmizləmə və propanla deasfaltizasiya proseslərinin qoşalaşması yağ istehsalı prosesinin səmərəsini xeyli artırır.

Cədvəl 21. Xammalın qoşalaşmış proseslə təmizlənməsinin nəticələri [36]

Göstəricilər	Yağ fraksiyasının rafinatı		Hidrogenlə zənginləşmiş yağ fraksiyası		
	240	180	240	180	150
Fenolun miqdarı, %-lə	240	180	240	180	150
Sıxlıq, kq/m ³ , 20°C-də	884,0	889,7	883,2	886,9	888,6
Özlülük, mm ² /s					
50°C-də	36,10	39,88	31,17	32,40	33,68
100°C-də	7,46	7,84	6,93	6,96	7,09
Şüasındırma əmsalı n_d^{20}	1,4902	1,4969	1,4854	1,4880	1,4906
Özlülük indeksi	91	84	100	92	90
Kükürdün miqdarı, %-lə	0,64	0,86	0,02	0,09	0,09
Donma temperaturu, °C-lə	-17	-17	-17	-17	-17
Distillata görə çıxım, %-lə	34,4	43,0	39,8	43,5	46,3

Hazırda seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsini artırmaq məqsədilə xammalı əvvəlcədən hidrogenlə zənginləşdirirlər. Bu iki prosesin qoşalaşması alınan yağın özlülük indeksini və çıxımını artırır, sərf olunan həlledicinin miqdarını azaltmağa imkan yaradır (21-ci cədvəl).

III FƏSİL

YAĞ FRAKSIYALARI KOMPONENTLƏRİNİN POLYAR VƏ QEYRİ-POLYAR HƏLLEDİCİLƏRDƏ KRİSTALLAŞMASI

Aşağı donma temperaturuna malik olan yağlar almaq üçün onların alınma texnologiyasına deparafinizasiya prosesi də əlavə edilir. Deparafinizasiyadan məqsəd yağ fraksiyalarından sülb karbohidrogenləri çıxarmaqdır.

Sülb karbohidrogenlər dedikdə, otaq temperaturunda kristallik quruluşda olan karbohidrogenlər nəzərdə tutulur. Bu qrup karbohidrogenlər aşağı temperaturda kristallaşib, özlərində maye karbohidrogenləri saxlayan struktur sistem əmələ gətirirlər. Sülb karbohidrogenləri də yağ fraksiyalarının maye komponentləri kimi çox komponentli qarışıqdan ibarət olub, quruluşu və karbon atomlarının sayına görə fərqli, birdən üçə qədər həlqəsi olan, uzun yan zəncirli (izo- və normal quruluşlu) sülb naften, aromatik, naften-aromatik karbohidrogenlərindən ibarətdir. Yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca onlarda sülb parafin karbohidrogenlərinin miqdarı azalır, sülb aromatik və naften karbohidrogenlərinin miqdarı isə çoxalır.

Mazutun qalığı qudronda sülb karbohidrogenlər-serezinlər əsasən sülb naftenlərin qarışığından qismən sülb parafin və sülb aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olur. Serezinlərdə izoparafin karbohidrogenlərinin miqdarı çox az olur.

Yuxarıda dediyimiz kimi, sülb karbohidrogenlər (parafin və serezinlərdən) xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində qiymətli xammal kimi işlənir. Onların istehsalı üçün yağsızlaşdırma prosesindən istifadə edilir.

Deparafinizasiya və yağsızlaşdırma prosesindən ən geniş yayılan seçici həlledicilərin iştirakı ilə aparılan və müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyaları üçün istifadə olunan proseslərdir. Bu proseslərin səmərəli olmasını sülb fazanın maye fazadan ayrılma sürəti, parafinsizləşdirilmiş yağın

çıxımı, alınan parafin və serezinəki yağın miqdarı və s. ilə təyin edirlər. Bunlar da öz növbəsində sülb karbohidrogenlərin kristallarının quruluşu, ölçüsü və aqreqasiya olunma xassəsindən asılıdır.

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin nəzəri əsasları

Kristallaşma prosesi doymuş məhlullardan kristallaşmış kiçik hissəciklərin ayrılması ilə başlanır. Bu hissəciklər artıb böyümə qabiliyyətinə malikdirlər. Mikrofotoqrafiyada (hədsiz böyüdükdə) parafin kristallarının spiral şəkildə olması müşahidə olunur.

Normal parafin karbohidrogenləri izomorf maddələrə aid edilir. Onlar birlikdə kristallaşdıqda bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Aşağı temperaturlarda ilk növbədə yüksək ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlər kristallaşır. Sonra isə onların kristallik çərçivəsində nisbətən az ərimə temperaturuna malik olan az karbonlu karbohidrogenlər kristallaşır. Sülb karbohidrogenlər çoxkomponentli olduqlarından onların kristallik quruluşunu təyin etmək çox çətinidir. Son zamanlar ancaq quruluşca sadə olan normal parafinlərin quruluşlarının təyini mümkün olub.

Karbohidrogenlərin maye haldan sülb hala (kristallaşma) və əksinə keçməsi (əriməsi) molekullararası təsir qüvvələrinin xarakterindən asılıdır. Uzun yan zəncirli karbohidrogenlər, yəni normal və zəif şaxəli parafin, naften və aromatik karbohidrogenlər qeyri-polyar və ya zəif polyar olduqlarından onların molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir additiv dispers təsir qüvvələrinin hesabına mövcud olur. Uzun zəncirli karbohidrogenlər qarşılıqlı təsir qüvvələrinin qeyri-bərabər paylanması ilə fərqlənilir. Belə karbohidrogenlərdə dispers qüvvələr daha güclü olur. Bu qüvvələr normal quruluşda olan zəncirlərə perpendikulyar olur. Temperaturun, molekulların istilik hərəkətinin azalması onların bir-birinə yaxınlaşmasını təmin edir.

Karbohidrogenlər maye haldan sülb hala və əksinə keçdikdə yan zəncirin en kəsiyinin sahəsi dəyişir. Karbohidrogenlər əridikdə en kəsiyin sahəsinin artması onların C-C birləşməsi ətrafında fırlanması ilə əlaqədardır. Bu halda

molekulun həcmi böyüyür. Molekulun effektiv en kəsiyi molekullararası qüvvələrin yaratdığı en kəsiyi sahəsindən böyük olduqda isə maddə əriyir.

Karbon atomlarının eyni sayında normal parafin karbohidrogenləri ən yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər. Çünki bu karbohidrogenlərin qonşu molekulların bütün karbon atomları ilə dispersiya qüvvələri hesabına qarşılıqlı təsirdə olmağa imkanları var. Molekulda yan zəncirin və ya həlqənin olması bu qüvvələrin oriyentasiyasını dəyişir. Bu halda molekullararası təsir qüvvələri yan zəncirdə olduğundan ərimə temperaturunun kəskin sürətdə düşməsinə səbəb olur.

Karbohidrogen molekuları sülb halında olduqda müxtəlif quruluşlu kristallar əmələ gətirir. Molekulda karbon atomlarının sayından və kristallaşma temperaturundan asılı olaraq normal parafinlər- polimorf birləşmələr 4 quruluşda kristallaşırlar: heksoqonal, ortarombik, monoklin və triklin (α , β , γ , δ).

Normal parafin karbohidrogenlərinin kristallarının bir quruluşdan başqa quruluşa keçməsi temperaturunda onların istilik-fiziki-optik, fiziki mexaniki və s. xassələri dəyişdiyindən işlədilmə sahələrinə böyük təsiri olur. N.İ. Çernojukovun [11] apardığı tədqiqatlar göstərmişdir ki, bütün homoloji sıraya malik olan karbohidrogenlər qeyri-polyar həlledicilərdə və eləcə də neft fraksiyalarında kristallaşdıqda ortarombik quruluşda kristallar əmələ gətirirlər. Bu kristallar laylardan ibarət olur, yəni hər yeni lay əvvəlki layın üzərində kristallaşır və paralel rombik lay və ya müstəvilərdən ibarət piramida əmələ gətirir.

Müxtəlif homoloji sıraya mənsub olan, karbohidrogenlər bir-birindən kristalların ölçüsü və layların yaranma dərəcəsi ilə fərqlənilirlər. Ən iri kristallar və ən çox rombik layların sayına normal parafin karbohidrogenləri malikdirlər. Naften və aromatik karbohidrogenlər isə kristallarının xırdalığı və nisbətən az lay əmələ gətirmələri ilə fərqlənilirlər. Göstərilən karbohidrogenlər birlikdə kristallaşdıqda kristalların quruluşu onların tərkibində olan tsiklik karbohidrogenlərin miqdarından asılı olaraq dəyişir. Qarışıqda tsiklik karbohidrogenlərin miqdarı artdıqca kristalların ölçüsü kiçilir, kristallaşan layların sayı azalır.

Sülb karbohidrogenlərin polyar həlledicilərdə kristallaşması daha maraqlıdır. Bu həlledicilərdən hazırda yağların parafinsizləşdirilməsi, parafin və serezinlərin yağsızlaşdırılması proseslərində geniş istifadə edilir.

Parafin karbohidrogenləri polyar həlledicilərdə kristallaşdıqda ortarombik quruluş əmələ gətirir. Tsiklik karbohidrogenlər də bu quruluşda kristallaşır. Lakin onlardan fərqli olaraq itibucaqlı rombik müstəvilərdən ibarət olurlar. Qarışıq karbohidrogenlərin kristalları da bu quruluşda olur. Qarışıqda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 5%-ə qədər olduqda kristalların ölçüsü xeyli azalır. Az həlqəli, qısa yan zəncirli maye aromatik karbohidrogenlər parafinlərin tərkibində olduqda kristalların quruluşu və ölçüsü dəyişmir. Onların miqdarı artdıqca kristalların ölçüsü artır. Qarışıqda çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 25%-ə qədər olduqda parafin kristallarının ölçüsü azalır ki, bu da məhlulun özlülüyünü artırır.

Sülb karbohidrogenlərin polyar və qeyri-polyar həlledicilərdə kristallaşması monokristalların əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunur. Bu halda əmələ gələn kristallar ayrı-ayrı və ya çərçivə şəklində olur. Kristal özəklərinin əmələ gəlməsi xammalın tərkibi və kristallaşma şəraitindən asılıdır. Sülb fazanın məhluldan ayrılması mühitin özlülüyü, karbohidrogen molekulunun kristallaşma mərkəzinə diffuziya yolunun uzunluğu, sülb karbohidrogenlərin, molekulunun orta radiusu, məhlulun qatılığı və kristallaşma temperaturunda sülb fazanın həll olması arasındakı fərqdən asılıdır.

Sülb karbohidrogenlərin kristallarının quruluşuna təbii səthi aktiv maddələrin-qətranlı birləşmələrin və asfaltənlərin böyük təsiri var. Bu birləşmələrin sülb karbohidrogenlərin kristalları səthində adsorbsiyası və eləcə də kristalların deformasiyası onların quruluşunu dəyişir. Qətranlı birləşmələrin məhlulda miqdarı artdıqca kristalların böyümə sürəti azalır. Qətranlı birləşmələrin tərkibindən asılı olaraq, sülb karbohidrogenlərin səthində kristallaşma mərkəzləri yaranır.

Yağ fraksiyalarında qətranlı birləşmələrin molekullarının quruluşu müxtəlif olur. Onların molekulları naften, aromatik və alifatik quruluşlu birləşmələrdən ibarətdir. Bu birləşmələr alifatik zəncirin uzunluğu və şaxəli olması ilə fərqlənə bilər. Bununla bərabər qətranlı birləşmələrin tərkibində S,

O və N də olur. qətranlı birləşmələr polyar və az polyar olmaqları ilə əlaqədar olaraq dendrit və ya aqreqat kristallaşma təmin edə bilirlər.

Dendrit kristallaşma məhluldan ayrılan monokristallar deyil, müxtəlif kristallaşma mərkəzindən ayrılan və inkişaf tapmayan monokristalların alınması ilə xarakterizə olunur. Bu halda xammalda olan qətranlı birləşmələr ya parafinin kristallik çərçivəsində düzülür, ya da onun kristallarının səthində adsorbsiya olunur.

Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların (qudronların) sülb karbohidrogenləri kristallarının kiçik olması ilə fərqlənərək, aqreqat formada kristallaşırlar. Aqreqatın əmələ gəlməsinə xırda monokristallar üzərində adsorbsiya olunan qətranlı birləşmələr səbəb olur ki, bu da onların yüksək polyarlığı ilə izah edilə bilər.

Bəzi aqreqat-dendrit quruluşlu kristallaşma da baş verə bilər. Bu halda monokristalların deyil, dendritlərin kristallaşması olur. Bu şəkildə kristallaşma qətranlı birləşmələrlə zəngin olan yüksək özlülüklü yağ fraksiyalarının sülb karbohidrogenlərində müşahidə edilir. Belə hal parafinləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərində sülb karbohidrogenlərin kristallarının quruluşunu dəyişmək məqsədilə istifadə edilən əlavələrin iştirakı ilə kristallaşma apardıqda da olur.

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinə təsir edən amillər

Bu proseslərin səmərəsi müxtəlif amillərdən asılıdır ki, onların birlikdə təsiri ilə yağ fraksiyalarının tərkibində olan sülb karbohidrogenlərin kristallaşma dərəcəsi və bu proseslərin əsas göstəriciləri müəyyənləşdirilir. Əsas amillər: xammalın keyfiyyəti, həlledicinin təbiəti, tərkibi və xammala olan nisbəti, məhlulun soyudulma sürətidir.

Xammalın keyfiyyəti parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinə təsir edən əsas amillərdən biri olub, parafinin məhluldan tam ayrılmasına və ayrılma sürətinə böyük təsir göstərir.

Sülb karbohidrogenlərin əsas hissəsi izomorf birləşmələri olduğundan

kristallaşma zamanı qarışıq kristallar əmələ gətirirlər ki, bu kristallar məhluldan ayrılma şəraitindən asılı olaraq, müxtəlif quruluş və ölçüdə olurlar. Kristalların quruluşuna xammalın qaynama hədlərinin böyük təsiri vardır. Xammalın qaynama temperaturu artdıqca kristalların məhluldan ayrılması çətinləşir. Bu, sülb karbohidrogenlərin xammalda çox olması və onların quruluşlarının müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Sülb karbohidrogenlərlə zəngin olan xammalın həlledicidə məhlulunu soyutduqda kristallaşmanın ilk mərhələsində kristal özləkləri yaranır ki, sonrakı soyutma mərhələlərində onların ətrafında məhluldan ayrılan sülb karbohidrogenlər kristallaşır. Nəticədə xırda kristallar əmələ gəlir, suspenziyanın süzülmə sürəti və məhsulun çıxımı azalır. Kristalların böyüməsi ayrılan özəyin tərkibində olan sülb karbohidrogenlərin quruluşundan asılıdır.

Qaynama hədləri geniş olan xammaldan ayrılan karbohidrogenlər qarışıq kristallar əmələ gətirməklə bərabər ayrı-ayrı karbohidrogen qruplarının inkişaf etməyən kristalları ilə evtetik qarışıq əmələ gətirirlər ki, bu da sülb karbohidrogenlərin məhluldan ayrılmasını çətinləşdirməklə yanaşı prosesin başqa göstəricilərinə də pis təsir edir. Məsələn, yağ fraksiyalarında 500°-dən yuxarıda qaynayan komponentlərin olması izoquruluşlu sülb karbohidrogenlərin miqdarını artırır. Nəticədə məhlullar soyuduqda xırda qarışıq kristalların və evtektik qarışığın əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Xammalın qaynama hədlərinin parafinsizləşdirmə prosesinin göstəricilərinə təsirini aşağıdakı misaldan aydın görmək olur.

	Rafinat	
	350-475°C	400-475°C
Həlledici		Aseton-toluol
parafinsizləşdirmənin son temperaturu, °C	-25	-25
100 ml suspenziyanın süzülmə müddəti, saniyə	110	59
Çıxım, %	79	80
Yağın donma temperaturu, °C	-15	-15
Qacda yağın miqdarı, %-lə	25	18

Xammalın qaynama hədlərinin alınan parafinin keyfiyyətinə də böyük təsiri var. Belə ki, yağsızlaşma çətinləşir, istənilən keyfiyyətdə parafin almaq üçün qacın əlavə distilləsi tələb olunur ki, bu da parafin istehsalının iqtisadi səmərəsini azaldır. Qaynama hədlərinin artması xammalın özlülüyünü artırdığından sülb karbohidrogenlərin məhlulda kristallaşma mərkəzinə diffuziyasını çətinləşdirir. Nəticədə əlavə kristallaşma mərkəzləri yaranır ki, bu da kristalların xırdalanmasına səbəb olub, istənilən keyfiyyətdə yağ və parafin almağa mane olur.

Məhdudlaşmış qaynama hədlərinə malik olan xammal onu təşkil edən karbohidrogenlərin quruluşca və kristallaşma sürətinə görə yaxın olduqlarından proses də sülb fazanın maye fazadan tam ayrılmasını təmin edir, keyfiyyətli yağ və qac almağa imkan yaradır.

Sülb karbohidrogenlərin parafinsizləşdirmə zamanı kristallaşması rafinatların təmizlənmə dərəcəsindən, onların tərkibində olan çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin və qətranlı birləşmələrin miqdarından asılıdır.

Qalıq yağların qətranlı birləşmələri distillatların qətranlarına nisbətən parafinsizləşdirmə prosesinə (onların eyni miqdarında) daha pis təsir göstərir və neftin mənşəyindən asılı olmur. Qətranlı birləşmələrin miqdarı az olduqda da onlar kristallaşma özləklərinin əmələ gəlməsini çətinləşdirir, lakin əmələ gəlmiş ortarombik kristalların böyüməsinə təsir göstərmirlər. Nəticədə kristal özləklərinin sayının azalması ilə əlaqədar olaraq, nisbətən iri ölçülü kristalların əmələ gəlməsinə səbəb olurlar.

Aparılan tədqiqatlar [36] göstərmişdir ki, Qərbi Sibir neftinin qalıq rafinatında 2% qətran olduqda suspenziyanın süzülmə sürəti ən az, çıxımı isə ən çox, 4% olduqda isə çıxım az, süzülmə müddəti çox olur. Tuymazı neftinin qalıq rafinatının parafinsizləşdirilməsində suspenziyanın süzülməsinin optimal müddəti onun tərkibində 1% qətranlı birləşmələr olduqda təmin edilir. Demək, hər xammal üçün təmizlənmə dərəcəsi müəyyən edilməlidir ki, rafinatda qalan birləşmələr parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin səmərəsini azalda bilməsin.

Həllədicinin təbiəti, tərkibi və xammala nisbəti də əsas amillərdəndir.

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərində sülb

karbohidrogenlərin yağ fraksiyalarında və həlledicilərdə həll olması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu proseslərdə istifadə edilmək üçün yüzrlə həlledici və onların qarışığı təklif edilib. Lakin onlardan yalnız bir neçəsi sənayedə işlədilir. Məlumdur ki, sülb karbohidrogenlərin polyar və qeyri-polyar həlledici məhlullarından ayrılması müxtəlifdir. Qeyri-polyar həlledicilərdə (maye propan, nafta və s) sülb karbohidrogenlər öz ərimə temperaturlarında tam həll olurlar, həll olmaları isə həlledicinin sıxlığı artdıqca azalır. Bununla əlaqədar olaraq yağ fraksiyalarının sülb karbohidrogenləri qeyri-polyar həlledici məhlulundan nisbətən aşağı temperaturlarda ayrılırlar. Bu həlledicilərdə onların tam həll olmaları ilə əlaqədar olaraq, onların məhluldan ayrılması daha dərin soyutma tələb edir və böyük temperatur qradiyentində (15-25°) getdiyindən prosesin səmərəsi (dərin soyuma tələb etdiyindən) azalır.

Doymuş qaz karbohidrogenlərinin molekul kütləsi artdıqca sülb karbohidrogenlərin onlarda həll olması artır, pentandan başlayaraq isə azalır. Bununla əlaqədar olaraq, propanda temperatur qradiyenti naftanın temperatur qradiyentindən az olur. Bununla yanaşı, qeyri-polyar həlledicilərin nöqsanı: onların seçmə qabiliyyətinin aşağı olması ilə əlaqədar olaraq alınan sülb fazada yağın çox qalması, kiçik soyudulma sürətinin labüdlüyü nəticəsində qurğunun məhsuldarlığının az olması, maye qazlardan istifadə olunduqda qurğunun bəzi aparatlarının yüksək təzyiq altında işlənməsi və sairədir.

Polyar həlledicilərdə sülb karbohidrogenlər yuxarı temperaturlarda həll olurlar. Aşağı temperaturlarda polyar həlledicilər sülb karbohidrogenlərlə yanaşı maye karbohidrogenlərin də məhluldan ayrılmasına səbəb olub, parafin və serezinlərin keyfiyyətinə mənfi təsir göstərilir. Məhz buna görə parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərində adətən həlledici qarışığından istifadə edirlər. Qarışığın komponentlərindən biri sülb karbohidrogenləri çökdürmə, digəri isə yağ fraksiyalarının maye karbohidrogenlərini həll etmək məqsədilə işlədilir.

Neft emalı zavodlarında adətən kiçik molekullu ketonların (aseton, metiletilketon) aromatik həlledicilərlə (benzol, toluol) qarışığından, son zamanlar yalnız toluolla qarışığından istifadə edilir. Qarışıqda aromatik həlledicilərinin miqdarı artdıqda çıxımın artması ilə yanaşı, süzülmə sürəti

prosesin temperatur qradienti və alınan yağın donma temperaturu da artır. Çıxımın eyni miqdarında (məsələn, 65%) metiletilketon (MEK): toluol nisbəti az süzülmə müddəti və kiçik temperatur qradientində donma temperaturu daha aşağı olan yağ almağa imkan yaradır. Qarışıqda toluolun miqdarı da nisbətən az tələb olunur. Bu hal metiletilketonun yüksək dispersiya qabiliyyətinə malik olması ilə izah olunur.

Ketonun həlletmə qabiliyyəti onun radikalında karbon atomlarının sayı artdıqca artır. Məhz buna görə xaricdə parafinsizləşdirmə prosesində yüksək molekullu ketonlardan istifadə olunur. Bu ketonlar başqa həlledicilərə nisbətən suspenziyanın daha yüksək süzülmə sürətini və nisbətən kiçik temperatur qradientini təmin edirlər. Metiletilketon və n-metilpropilketon sülb karbohidrogenləri pis, yağ karbohidrogenlərini yaxşı həll etdiklərindən yüksək molekullu ketonların və onların aseton və MEK qarışıqlarının həlletmə qabiliyyətini qarışığa su əlavə etməklə tənzimləmək olur. Bu ketonların əsas nöqsanı onların baha olmasıdır. Molekulunda 7 və daha çox karbon atomu olan ketonların aşağı temperaturda özlülüklərinin çox olmasına və yüksək qaynama temperaturuna malik olduqlarına görə parafinsizləşdirmə prosesində onlardan istifadə etmirlər.

Həlledici kimi dixloretan metiləniloridin (bu proses xaricdə Di-Me adlanır) qarışığından, ketonların propan və propilenlə qarışığından, xloroform, CCl_4 , piridin, nitro- və xlornitroalkanların, N-metilpirrolidonla və MEK-toluolla qarışığından istifadə etmək haqda məlumatlar dərc olunub. Lakin bu həlledicilər çox az istehsal olunur, zəhərlidirlər, qurğunun avadanlığını korroziyaya uğradırlar [7, 17, 36].

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərində həlledicinin xammala olan nisbəti, xammalın tərkibi, özlülüyü, həlledicinin təbiəti və prosesin dərinliyindən asılı olaraq seçilir. Nisbət az olduqda, məhlulun özlülüyü artdığından sülb karbohidrogenlərin kristallaşma mərkəzinə hərəkəti çətinləşir, yeni kristallaşma mərkəzləri əmələ gəldiyindən kristalların ölçüsü kiçilir. Nisbət çox olduqda karbohidrogenlərin məhlulda qatılığı (konsentrasiyası) azalır, suspenziya çətin süzülür. Xırda dispers çöküntü əmələ gəldiyindən kristallaşma mərkəzinin sayı artır, kristalların ölçüsü isə kiçilir, sülb

karbohidrogenlərin diffuziya yolu uzanır. Nəticədə prosesin səmərəsi azalır, yağ karbohidrogenlərinin həlledicidə həll olması artır.

Xammalın qaynama temperaturu artdıqca həlledicinin ona olan nisbəti artmalıdır. Soyudulma temperaturu azaldıqda mühitin özlülüyü artdığından nisbət çoxalmalıdır.

Soyudulma sürəti göstərilən proseslərə təsir edən əsas amillərdəndir. Aparılan tədqiqatların nəticələri [101] göstərmişdir ki, parafinsizləşdirmədə iri kristallar əmələ gəldikdə sülb fazanın maye fazadan ayrılması asanlaşır. Hələ L.Q. Qurviç apardığı müşahidədən aydın etmişdir ki, soyudulma sürəti artdıqda parafinsizləşdirilmiş yağın donma temperaturu artır. Soyudulma sürətinin artması kristallaşma mərkəzlərinin artmasına səbəb olduğundan xırda kristallar əmələ gəlir ki, bu da yağın çıxımını azaldır və süzülməsini çətinləşdirir, sülb fazada yağın miqdarının artmasına gətirib çıxarır (22-ci cədvəl).

Cədvəl 22. Soyudulma sürətinin parafinsizləşdirmə prosesinin göstəricilərinə təsiri

Soyudulma sürəti, dərəcə/saat	Yağın çıxımı, %-lə	Süzülmə sürəti, Kq/ (m ² saat)	Yağın donma temperaturu, °C
Distillat rafinatı			
30	80,0	70,0	-28
125	79,2	70	-25
250	68,0	68,3	-25
300	64,0	67,9	-23
Qalıq rafinatı			
30	66,0	180	-15
125	59,0	145	-15
250	57,0	140	-15
300	56,0	100	-15

Soyudulma sürətinin azalması suspenziyanın süzülmə sürətini artırır. Qalıq rafinatların parafinsizləşdirilməsində kip kristallik quruluş əmələ gəlir. Ona görə onların həlledicidə məhlulunun soyudulma sürəti distillat rafinatlarının soyudulma sürətindən az olmalıdır. Sülb karbohidrogenlər qeyri-polyar həlledicilərdə daha yaxşı həll olduqlarından onların ayrılması kiçik

soyudulma sürətində mümkündür. Nafta (benzin fraksiyası) məhlulunda parafinsizləşdirilən rafinatın soyudulma sürəti 4-5°C/saat olduğu halda, keton-aromatik qarışığında sürət 100-200°C/saata qədər ola bilər. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sürət soyudulmanın ilk mərhələsində kristallaşma mərkəzlərinin əmələ gəlməsinə böyük təsir göstərir. Sonrakı mərhələlərdə o, artırıla bilər. Rejimin belə seçilməsi proseslərdə sülb və maye fazaların ayrılmasını daha səmərəli edir.

Fazaların ayrılmasına məhlulun termiki işlənməsi, yəni isidilməsi böyük təsir göstərir. Məhlul isidildikdə xırda kristalların əmələ gəlməsinin qarşısı alınır. Demək, parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin şəraiti göstərilən amillərin təyininə asılı olaraq seçilməlidir.

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma Proseslərinin intensivləşdirilməsi yolları

Dərin tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, bu proseslər ən baha başa gələn proseslərdir. Parafinsizləşdirmə prosesi yağ istehsalında alınan yağın qiymətinin 50%-ni, parafin istehsalında yağsızlaşdırma onun qiymətinin 60%-ni təşkil edir. Məhz buna görə parafin və yağ istehsalında bu proseslərin intensivləşdirilməsi ən ümdə məsələlərdən hesab olunur. Neft emalı zavodlarında tətbiq olunan intensivləşdirmə yollarından aşağıdakıları göstərmək olar:

- həlledicinin prosesdə hissə-hissə (porsiyalarla) verilməsi və onun tərkibinin dəyişdirilməsi,
- iki pilləli və qoşalaşmış proseslərin tətbiqi,
- ultrasəsin istifadə olunması,
- inert qaz mühitində kristallaşma,
- yeni texnoloji proseslərin tətbiqi və ya məlum sxemlərin təkmilləşdirilməsi,
- səthi aktiv maddələrdən istifadə olunması,
- elektrik sahəsindən istifadə olunması,
- mikrobioloji parafinsizləşdirmə.

Aşağıda göstərilən əməliyyatların parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinə təsiri təhlil ediləcək.

Sülb karbohidrogenlərin kristallaşması pillələrlə getdiyindən məhlulun soyudulma müddətində həlledicinin hissə-hissə verilməsi yuxarı və aşağı ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlərin ayrılmasına daha yaxşı imkan yaradır. Xammalın həlledicidə həll olmasının ilk mərhələsində həlledicinin miqdarı elə seçilir ki, bu vaxt yalnız yuxarı ərimə temperaturuna malik olan sülb karbohidrogenlər, sonrakı mərhələlərində aşağı ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlər ayrılır. Həlledicinin hissələrlə verilməsi distillat xammalı üçün daha əlverişlidir. Məhdud temperatur hədlərinə malik olan distillat və qalıq yağı rafinatları üçün bu üsul səmərəli olmur. Bu distillat rafinatlarında olan sülb karbohidrogenlərin bircinsli olması, qalıq yağ rafinatlarında isə parafin karbohidrogenlərinin az olması ilə əlaqədardır. Qalıq rafinatın tərkibində olan sülb tsiklik karbohidrogenlər qarışıq tipli xırda kristallar əmələ gətirir. Ayrılan tədqiqatlar [17] göstərmişdir ki, həlledici hissələrlə verildikdə suspenziyanın struktur özlülüyü dəyişir. Bu, kristallaşmanın ilk mərhələsində məhlulun bir qədər doymuş olması ilə əlaqədar olaraq kristallaşma mərkəzlərində kristalların böyüməsi ilə izah edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu halda suspenziyanın özlülüyü dəyişmir. Sonrakı mərhələdə temperaturun azalması nəticəsində kristal yığımlarının əmələ gəlməsi və onların maye faza ilə birlikdə fəza sistemi yaratması baş verir. Bu halda həlledicinin qalan hissəsinin sistemə verilməsinin ayrı-ayrı kristal yığımının ayrılmasına səbəb olur. Bunu nəzərə alaraq bəzi zavodlarda qalıq rafinatlarının parafinsizləşdirilməsində həlledicinin hissələrlə verilməsi tətbiq olunub. Həlledici qarışığının tərkibində ketonun miqdarının artırılması sülb karbohidrogenlərin ayrılmasını asanlaşdırır.

Yüngül distillat rafinatları üçün asetonun miqdarı 55-60%-ə qədər artırıla bilər. Ketonun miqdarının artırılması sülb fazanın maye fazadan ayrılmasını nisbətən yuxarı temperaturlarda aparmağa imkan yaradır. Bu halda maye karbohidrogenlərin həlledici qarışığında tam həll olması təmin edilməlidir. Əks halda 2-ci yağ fazasının əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq sülb fazada

yağın miqdarı çoxalır.

Prosesin səmərəsinin artırılması ilk soyudulma mərhələlərində istifadə olunan həlledicinin tərkibində ketonun miqdarının, son mərhələdə isə aromatik həlledicinin çoxaldılması ilə əldə edilə bilər. Ketonun miqdarının artması yüksək ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlərin ayrılmasını, nisbətən iri ölçülü kristalların alınmasını təmin edir ki, bu da öz növbəsində suspenziyanın süzülmə sürətini artırır. Parafinsizləşdirmənin son mərhələsində sülb fazanı yumaq üçün istifadə olunan həlledici qarışığında ketonun miqdarını azaltmaqla yağın çıxımını artırmaq, sülb fazada olan yağın miqdarını azaltmaq olar. Tərkibi dəyişilən həlledicinin işlədilməsi texnoloji nöqtəyi-nəzərdən çətinlik yaratmır, çünki həlledicinin regenerasiyası zamanı ilk mərhələdə onun buxarında ketonun miqdarı çox olur. Sonrakı buxarlanmadan alınan həlledicidə aromatik komponentin payı artır. Göstərilən həlledici axınlarının qarışdırılması ilə sənayedə həlledicinin tərkibi tənzimlənir.

Əvvəllər sülb karbohidrogenlərinin rafinatlardan ayrılmasını birpilləli parafinsizləşdirmə qurğularında aparırdılar. Nəticədə çıxımı çox olmayan yağ, tərkibində çoxlu miqdarda yağ qalan parafin və serezin alırdılar. Bu yuxarı və aşağı ərimə temperaturuna malik olan sülb karbohidrogenlərin birlikdə kristallaşmasından olurdu. Göstərilən halın qarşısını almaq məqsədilə sülb karbohidrogenlərin ayrılıqda kristallaşmasını təmin edən ikipilləli parafinsizləşdirmə qurğularından istifadə olunmağa başlandı. Son illər bir sıra ölkələrdə yağ və parafin almaq üçün qoşalaşmış parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərindən geniş istifadə olunur. Bu proseslərdə sülb karbohidrogenlər yağdan seçici həlledicilərin iştirakı ilə soyudulma və sonrakı süzülmə vasitəsilə ayrılır. Nəticədə aşağı temperaturda donan və iki növ (bərk və yumşaq) parafin alınır. Bu sxemlərdə parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma prosesləri qoşalaşmış olduğundan hazır parafin (əmtəə şəklində) almaq mümkün olur. Bu, əsasən, göstərilən proseslərin oxşarlığı ilə əlaqədardır. Qoşalaşmış proseslər iki, üç və dörd pillədə aparıla bilər. İkipilləli proseslərdə parafinsizləşdirilmiş yağla bərabər nisbətən yağsızlaşdırılmış parafin, üçpilləlidə isə parafinsizləşdirilmiş yağ və hazır (əmtəə) parafin alınır.

Sənayedə bir neçə qoşalaşmış proses və ya sxem mövcuddur. Bu sxemlərin biri digərindən alınan parafinlərin yağsızlaşdırma dərəcəsi və suspenziyanın səlis ayrılması ilə fərqlənilir. Sxemlərin birində [102, 103] 3 pillədə aparılan proses nəticəsində parafinsizləşdirilmiş yağla yanaşı bir növ əmtəə parafini və aşağı temperaturda əriyən parafin (slopvoks) alınır.

Qroznı Elmi-Tədqiqat İnstitutunun [104] birləşmiş (kombinə edilmiş) sxemi də maraqlıdır. Bu sxemdə parafinsizləşdirilmiş yağın yüksək çıxımını təmin etmək məqsədilə 320-440 və 440-500°C-də qaynayan rafinatları iki pillədə soyudub süzməklə 2-ci pillənin filtratı birinci pillədən öncə yağın həll edilməsi üçün işlədilir. 320-440°C-də qaynayan rafinatın qacını 2-ci pillədə, 440-500°C-də qaynayan rafinatın yağsızlaşdırılması isə 3-cü pillədə aparılır.

Ən səmərəli sxem Neft Emalı Sənayesi Ümumittifaq Elmi-Tədqiqat İnstitutunun təklif etdiyi sxemdir. Bu sxem suspenziyanın ayrılmasını daha dəqiq təmin etməklə bərabər, nəinki tam yağsızlaşdırılmış bərk, eləcə də yumşaq parafin alınmasını təmin edir [105]. Sxemdə əks axınlı tam həllolma nəzərdə tutulduğundan xammalın sülb karbohidrogenləri ikipilləli süzülmədən keçir ki, bu da bərk və yumşaq parafinlərin tam yağsızlaşdırılmasını təmin etməklə parafinsizləşdirilmiş yağın çıxımını artırır. Göstərilən qoşalaşmış proses ayrılıqda aparılan parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinə nisbətən daha yüksək iqtisadi səmərəyə malikdir.

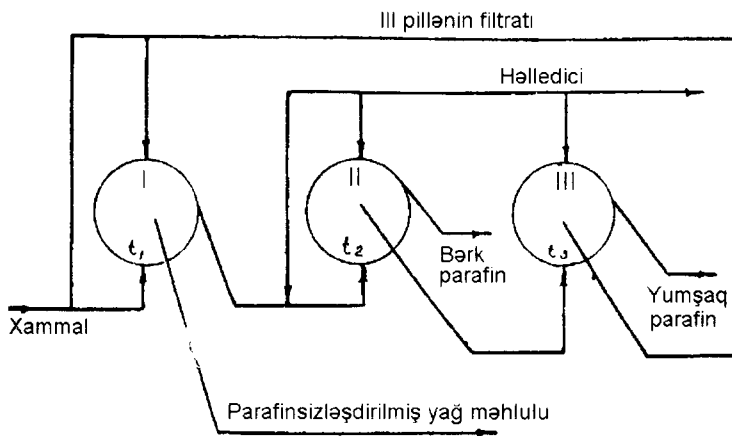
	Distillat rafinatı		Qalıq rafinatı	
	prosesdən əvvəl	prosesdən sonra	prosesdən əvvəl	prosesdən sonra
Sıxlıq, kg/m^3 , 20°C-də	881,0	882,1	897,0	902,3
Özlülük, mm^2/s , 100°C-də	5,35	5,80	18,7	22,1
Özlülük indeksi	-	89	-	78
Donma temperaturu, °C	+26	-15	+53	-15
Alışma temperaturu, °C	200	202	267	270
Rəng, NPA markası ilə	2,5	3,5	6	7
Qac və petrolatum				
Ərimə temperaturu, °C	-	51	-	67
Yağın miqdarı, %-lə		13,4	-	20

2 və 3 pilləli qoşalaşmış proseslərin Azərbaycan neftlərindən alınan rafinatlar üçün də səmərəli olması [7] təsdiq edilmişdir.

2 pilləli prosesdə xammal kimi Səngəçal dəniz neftindən alınan distillat və qalıq rafinatlarından istifadə olunub. Proses 3-cü şəkildə göstərilən sxem üzrə aparılıb. 1-ci pillədə proses minus 25°C-də, 2-cidə isə 10°C-də aparılıb. Həllədiçi qarışığında (aseton-toluol) asetonun miqdarı distillat rafinatı üçün 25, qalıq rafinatı üçün 35% götürülüb. Qalıq rafinatın parafinsizləşdirilməsində istifadə olunan həllədicidə asetonun 25% olması onların aromatik həllədicidə (toluolda) pis həll olmaları ilə əlaqədardır. Distillat rafinatında asetonun daha çox olması (35%) isə onun tərkibində aşağı molekullu parafin karbohidrogenlərinin ketonu az olan həllədiçi qarışığında yaxşı həll olmaları ilə izah edilir.

Asetonu metiletilketonla əvəz etdikdə həllədiçi qarışığında distillat rafinatı üçün 50%, qalıq rafinatı üçün 40% metiletilketonunun olması təklif edilib. Bu halda həllədicinin xammala olan nisbəti distillat rafinatı üçün 3:1, qalıq rafinatı üçün 4:1 olaraq qalır.

İkipilləli prosesdə alınan qac yağsızlaşdıqdan sonra bərk parafin, petrolatum isə serezin almaq üçün istifadə oluna bilər. Qac hidroizomerləşmə, krekinq və s. proseslərdə xammal kimi istifadə edilə bilər. İkipilləli parafinsizləşdirmə prosesindən alınan məhsulların keyfiyyəti aşağıda verilib.



Şəkil 3. Qoşalaşmış parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma prosesinin prinsipial sxemi.

3-cü şəkildə 3 pilləli prosesin sxemi verilmişdir. Bu sxem Neft Emalı Sənayesində Ümumittifaq Elmi-Tədqiqat İnstitutunun qoşalaşmış prosesinin sxemidir. Göstərilən sxemdən istifadə edərək Səngəçal dəniz neftinin rafinatının parafinsizləşdirilməsi aparılmışdır. Nəticədə birinci pillədə donma temperaturu mənfi 15 olan motor yağı komponenti, o biri iki pillədə tərkibində 1%-ə qədər yağ olan bərk parafin və 5%-ə qədər yağ olan yumşaq parafin alınmışdır. Həllədicisi kimi MEK: toluol və aseton-toluoldan istifadə edilib. MEK: toluol qarışığında MEK-in miqdarı 50%, aseton-toluol qarışığında asetonun miqdarı 35% təşkil edib. Həllədicinin ümumi miqdarı 520%-dir. MEK: toluolun iştirakı ilə aparılan prosesdə I və III pillələrdə temperatur mənfi 25°, II pillədə isə 0° saxlanılır. Bu halda parafinsiz yağın çıxımı 83%, bərk və yumşaq parafinlərin çıxımı uyğun olaraq 12 və 5% olub.

MEK: toluolun əvəzinə aseton-toluoldan istifadə edildikdə alınan yağın və yumşaq parafinin keyfiyyəti və çıxımı (23-cü cədvəl) MEK: toluolun təmin etdiyi göstəricilərə uyğun olur. Lakin həllədicinin eyni miqdarında tərkibində 1%-ə qədər yağ olan bərk parafin almaq mümkün olmur, parafində yağın miqdarı 2,1-2,3%-ə çatır. Bu hal həllədicisi qarışığında olan ketonların təbiətinin müxtəlif olması ilə aydınlaşdırıla bilər.

İntensivləşdirmə yollarından biri də inert qaz mühitində kristallaşmadan istifadə olunmasıdır. Inert qaz kimi adətən azot və ya karbon qazından istifadə olunur. Bu üsulun əsasını hərəkət edən kristallaşma mərkəzlərinin-qaz qabarcıqlarının əmələ gəlməsi təşkil edir. Qaz qabarcıqlarının səthində xammalda olan qətranlı birləşmələrin bir hissəsi sorbsiya olunur. Bu halda sülb karbohidrogenləri molekulunun kristallaşma mərkəzinə diffuziya müddəti azalır. Nəticədə iri tamamlanmayan kristallar yığnağı (aqreqatlar) əmələ gəlir ki, bunlar da məhluldan asan ayrılırlar.

Təsirsiz qazlardan istifadə olunması suspenziyanın süzülmə sürətini 1,4-2,0 dəfə, qacda olan yağın miqdarını 40-60%-ə qədər azalda bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu üsuldan da hələ geniş istifadə olunmur.

Xarici firmalar parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin intensivləşdirilməsi məqsədilə səthi aktiv maddələrdən istifadə edirlər. Demək olar ki, bütün məlum aşqarlar səthi aktiv maddə olduqlarından onları bu

məqsəd üçün istifadə etmək olar. Səthi aktiv maddələr göstərilən proseslərdə, fazalararası sahədə nazik adsorbsiya təbəqəsi əmələ gətirir ki, bu da səthlərin təbiəti və xassəsini kəskin dəyişə bilər. Demək, səthi aktiv maddələri sistemə əlavə etməklə proseslərin gedişini və fazaların qarşılıqlı təsirini dəyişmək olar. Bu məqsəd üçün, yəni maye fazanı sülb fazadan ayırmaq üçün depressatorlardan istifadə edilib. İlk dəfə paraflou, sonra isə AFK, B-167, B-526 kimi aşqarlardan istifadə olunub [107-113].

Cədvəl 23. Qoşalaşmış üç pilləli prosesin məhsullarının keyfiyyəti

Keyfiyyət göstəriciləri	MEK: toluol			Aseton-toluol		
	Yağ	Sülb parafin	Yumşaq parafin	Yağ	Sülb parafin	Yumşaq parafin
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Sıxlıq, kg/m^3 20°C-də,	882,2	-	-	878,5	-	-
70°C-də	-	769,4	763,9	-	765,8	-
Özlülük, mm^2/s , 100°C-də	24,9	-	-	24,6	-	-
50°C-də	5,82	3,97	3,85	5,76	3,97	3,82
Özlülük indeksi	93	-	-	92	-	-
Donma temperaturu, °C	-15	-	-	-16	-	-
Ərimə temperaturu, °C	-	55	39	-	52-54	39-41
Yağın miqdarı, %-lə	-	1,0	5,0	-	5,2-3	4,8-5
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Molekul kütləsi	360	456	385	355	410	342
Xammala görə çıxım, %-lə	83	12	5	85,7	9	4,3
Rəng, NPA markası ilə	4,5	-	5	4,5	8	6
Məhsulun fraksiya tərkibi, °C-də						
q.b.	-	354	375	-	352	373
10%	-	410	-	-	411	-
50%	-	462	395	-	463	396
90%	-	497	-	-	499	-
95%	-	502	472	-	500	475
8% qovulur	-	400-ə	-	-	-	-

Rafinatların parafinsizləşdirilməsində əlavələr sülb karbohidrogenlərlə birlikdə kristallaşaraq, ayrı-ayrı kristal yığımları əmələ gətirir ki, bu da süzülməni sürətləndirir, çıxımı artırır, petrolatum və qacda yağın miqdarını azaldır. Müəyyən edilmişdir ki, polimer əlavələrin təsiri parafinsizləşdirmədə temperaturun aşağı salınması qədər səmərəlidir [114]. Polimer əlavələri təsirinə görə 3 qrupa bölürlər:

- kip kristallar əmələ gətirib, süzülməyə təsir etməyən polimerlər (etilenin sopolimeri, polimetakrilat, paraflou),
- süzülməni sürətləndirib, kristalların quruluşunu dəyişməyən və ya az dəyişən polimerlər (alfa-olefin və etilenin sopolimerləri),
- kip kristallar əmələ gətirən və süzülməni sürətləndirən polimerlər (etilen və olefinlərin sopolimerləri, paraflou).

Parafinsizləşdirmənin səmərəsini artırmaq məqsədilə [115] xlorparafinlərlə aromatik karbohidrogenlərin qarışığından istifadə edilib. Bu birləşmələrdən 0,16 və 0,24% istifadə edildikdə suspenziyanın süzülməsini uyğun olaraq 139 və 160%-ə qədər sürətləndirmək mümkün olur.

Etilen və vinilasetatin sopolimerlərindən (26,4:73,6 nisbətində) distillat rafinatlarının parafinsizləşdirilməsində (0,05%) istifadə olunması süzülmə sürətini kəskin sürətdə dəyişir [116].

«Paragel», «Nitrec-603» «Viskopleks» və başqa depresatorlardan da əlavə kimi istifadə olunması haqda məlumat var [117, 118]. ABŞ [120-122] və Fransanın [123] patentlərində də distillat və qalıq rafinatların parafinsizləşdirilməsində əlavələrin istifadə olunmasından bəhs olunur. Ölkəmizdə də bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılıb [17, 36, 38]. Bu məqsəd üçün müxtəlif aşqarların səmərəli olması müəyyənləşdirilib [17, 124-126]. Parafinsizləşdirmədə sintetik yağlı turşuların kubda distilləsindən alınan və turşu ədədi 86 mq/KON olan qalıqdan bu məqsəd üçün istifadə etdikdə (1%) qalıq rafinatu suspenziyasının süzülmə sürəti üç dəfə, çıxımı isə 10% artmışdır [127]. Aparılan tədqiqatlara baxmayaraq, əlavələr vasitəsilə parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərini intensivləşdirilməsində və yağsızlaşdırma proseslərinin intensivləşdirilməsində çox az istifadə edilir. Yeni Ufa Neftayırma zavodunda əlavələrlə parafinsizləşdirmə prosesi sənaye

miqyasında sınıanıb, lakin istehsalata tətbiq olunmayıb [118]. Sübut edilib ki, qalıq rafinatu əlavənin iştirakı ilə parafinsizləşdirdikdə yağın çıxımı 3-4% artır, petrolatuma yağın miqdarı 2 dəfə azalır. Nəticədə bir qurğuda xeyli gəlir əldə etməyə imkan yaranır. Xarici firmalar bu üsuldan geniş miqyasda istifadə edirlər. ABŞ zavodlarının birində 0,1% aktiv əlavədən istifadə olunması metiletilketon-benzol-toluol qarışığı ilə işləyən qurğunun məhsuldarlığının 550-dən 627 t/sutkaya, yağın çıxımını isə 67,5%-dən 73,5%-ə qədər artırmağa imkan yaradır.

Azərbaycan parafinli neftlərindən alınan qalıq rafinatların suspenziyaları distillat rafinatları suspenziyalarına nisbətən pis süzüldüklərindən, yəni süzülmə müddətinin çox olması ilə əlaqədar olaraq, onların parafinsizləşdirilməsi əlavələrin iştirakı ilə aparılıb [7]. Əlavə kimi depresatordan (AzNİİ), BFK aşqarından və neft turşularının distilləsindən alınan qalıqdan istifadə edilib. Nəticədə əlavələrin optimal miqdarında suspenziyanın süzülmə sürətini 2-3 dəfə, yağın çıxımını 3%-ə qədər artırmaq, petrolatuma yağın miqdarını 2-3 dəfə azaltmaq mümkün olmuşdur. Buna oxşar nəticələrə başqa alimlər də nail olmuşlar [129].

Intensivləşdirmə yollarından biri də texnoloji prosesin təkmilləşdirilməsidir. Bəzi xarici firmalar aşağı donma temperaturuna malik olan yağlar almaq üçün «Dilchill» adlanan prosesdən istifadə edirlər [130]. Bu prosesdə parafinin kristallaşması soyuq həlledicinin qızdırılmamış xammala qarşılıqlı təsirindən intensive qarışdırıcı mexanizmi olan kristallizatorada birbaşa əldə edilir. Bu halda bir-birindən müəyyən məsafədə olan kip kristal yığnaqları əmələ gəlir ki, bunlar da böyük süzülmə sürəti və yağın yüksək çıxımını təmin edirlər. Sonra kürəkli kristallizatorlarda alınan suspenziyanın temperaturunu onun süzülmə temperaturuna qədər azaldıb, bir və ya bir neçə pillədə süzülür. Pillələrin sayı parafində tələb olunan yağın miqdarı ilə müəyyənləşdirilir. Qurğunun aparatlarında buzun əmələ gəlməsinin qarşısını almaq məqsədilə həlledicinin qurudulması sistemindən istifadə edilir. Prosesdə həlledici kimi metiletilketon, metilizobutylketon və ya onların toluolla qarışığından istifadə olunur. «Dilchill» prosesindən istənilən xammalı parafinsizləşdirmək və aşağı temperaturda donmayan müxtəlif çeşidli yağlar

almaq üçün istifadə etmək olar. Bu prosesdə mövcud proseslərdən fərqli olaraq, suspenziyanın süzülmə sürəti 40-50% artıq, qacda yağın miqdarı 2-15% az olur. Prosesdə ikipilləli süzülmədən istifadə olunursa, parafində yağın miqdarını 0,5%-ə qədər azaltmaq mümkün olur.

«Dilchill» prosesi prinsipində işləyən, yəni ona oxşar proses Qroznı Elmi-Tədqiqat İnstitutunda hazırlanmış yağsızlaşdırma prosesidir [131]. Bu üsulda parafin məhlulunu soyutmaq məqsədilə kürəkli kristallizator əvəzinə bir neçə seksiyadan ibarət olan şaquli aparatdan istifadə edilir. Bu aparatın aşağı hissəsində də eləcə də seksiyalarda qacla soyuq həlledici görüşür. Soyuq həlledici ilə qac arasında kontakt xüsusi qarışdırıcı vasitəsilə əldə edilir. Suspenziya kalonun yuxarisından süzgəçlə verilir. Nəticədə bir-birindən ayrı olan sferik kristallar əmələ gəlir. Kristalların mərkəzində yüksək ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlər, ətrafında isə tez əriyə bilən komponentlər yığışır ki, bunlar da asanlıqla həlledici ilə yuyulurlar.

Fiziki amillərin təsiri ilə aparılan proseslər

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin intensivləşdirilməsini təmin etmək məqsədilə alimlər fiziki proseslərin (elektrik və elektromaqnit sahələrinin) təsirindən istifadə etmişlər. Prosesin elektrik sahəsində aparılması buna misal ola bilər. Ədəbiyyatda parafinin sabit və dəyişən cərəyanlı elektrik sahəsində neft məhsullarının tərkibindən çıxarılması haqda məlumata rast gəlmək olur [132-134]. Maraqlı tədqiqat istiqamətlərindən biri sülb karbohidrogenlərin elektrik sahəsində çökdürülməsidir. Elektrik sahəsində prosesin necə getməsi bəzi müəlliflərin tədqiqat işlərində aydın şərh edilir. Məsələn, müəlliflərin [135, 163] işində sabit və bircinsli elektrik sahəsinin sülb karbohidrogenlərin üzvi həlledicilərdə suspenziyasına təsiri öyrənilmişdir. Dispers faza kimi distillat və qalıq rafinatlarının sülb karbohidrogenləri, dispers mühit kimi isə müxtəlif polyarlığa malik olan alifatik və aromatik karbohidrogenlər, ketonlar istifadə edilmişdir.

Suspenziyanın elektrik sahəsində özünü necə aparmasını öyrənmək məqsədilə sülb karbohidrogenlərin qarışıqının həlledicidə elə həll edirlər ki,

suspenziya əmələ gəlsin. Suspenziyanın həlledicidə tam həll olmasını təmin etdikdən sonra onu 20°C-yə qədər soyudub, diametri 12 mm, uzunluğu isə 60 mm olan şüşə boruya yerləşdirirlər. Boruya yuxarı və aşağı hissələrdən tıxaclar vasitəsilə diametri borunun diametrinə yaxın olan yastı nikel elektrodlar daxil edilir. Boruda gərginlik 12,5 kv/sm-ə qədər saxlanılır.

Dispers faza kimi alifatik həlledicidən (heksan, heptan, izooktan) istifadə edildikdə, sülb karbohidrogenlərin katoda doğru hərəkəti, anodda isə dispers mühit təbəqəsinin yığılması müşahidə edilir. Mühit aromatik həlledicidən ibarət olduqda (benzol, toluol) isə sülb karbohidrogenlər anodda yığılır. Katodda isə dispers mühit təbəqəsi və fazaların dəqiq ayrılması görünür. Buna elektroforez halı deyilir.

Aromatik karbohidrogenlərdən və qətrandan təmizlənmiş dispers sistemdə ikili elektroforez halı, sülb hissəciklərin həm mənfi, həm də müsbət yüklənmiş elektrodlara hərəkəti müşahidə olunur. Dispers faza polyar həlledicilərdən ibarət olduqda (metiletilketin, aseton və s.) sistemdə gərginliyin artması elektroforezi azaldır. Bu halda dispers hissəciklərin elektrodlararası sahədə sirkulyasiyası baş verir. Nəticədə hissəciklərin aqreqasiyası, yəni kristal yığımlarının əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

Dispers fazanın hissəciklərinin elektrik yüklənməsini təmin etmək məqsədilə (termiki işləmədən əvvəl) sülb karbohidrogenlərin həlledicidə qarışığına səthi aktiv maddələr əlavə etməklə tədqiqatçılar prosesi sürətləndirməyə nail olmuşlar [137]. Sülb karbohidrogenlərin dispers sistemlərinin bircinsli olmayan elektrik sahəsində xassələri çox az öyrənilib. Bu istiqamətdə tədqiqat aparmaq üçün [38] petrolatomun n-heptanda suspenziyasını hazırlamış, tam həllolmanı təmin edən termiki işləmədən sonra məhlulu +22°C-yə qədər soyutmuşlar. Bu mühidə dispers faza hissəciklərinin mənfi yüklə yüklənməsini elektroforez metodu ilə təyin etmişlər. Bircinsli olmayan elektrik sahəsini müəlliflər xarici diametri 20 mm, daxili diametri 3 mm olan koaksil (bir-birinin içində yerləşən) silindirlər vasitəsilə yaratmışlar. Müəyyən edilmişdir ki, gərginlik 2 kV/sm-ə qədər olduqda sülb karbohidrogenlərin suspenziyadan çökməsi mümkün olmur. Sahənin gərginliyi 44 kV/sm-ə qədər artırıldıqda daxili və xarici elektrodlarda sülb

karbohidrogenlərin yığılması müşahidə olunur. Gərginliyi artırdıqca xarici elektroddə çöküntü artır, daxili elektroddə isə azalır. Gərginlik 45 kV/sm-dən çox olduqda çöküntü yalnız xarici elektroddə əmələ gəlir, 52 kV/sm gərginlikdə sülb karbohidrogenlərin ayrılması artır və çıxımı potensiala bərabər olur. Gərginliyin sonrakı artımı heç bir nəticə vermir, çünki bu halda mühitin nüfuzluğu hissəciklərin dielektrik sabitindən çox olur. Demək, bircinsli olmayan elektrik sahəsində daxili elektrodun müsbət polyarlığında qüvvələr müxtəlif istiqamətdə təsir edildiyindən petrolatunun tam ayrılması mümkün olmur. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların analizi parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin elektrik sahəsində 2 istiqamətdə aparılmasının zəruri olduğunu müəyyənləşdirmişdir. Bunlardan biri – sülb fazanın məhluldan ayrılmasının məlum üsullarının, yəni süzmə və mərkəzdənqaçma qüvvələrinin ayrılmasının elektroforez halı ilə əvəz edilməsi, ikinci sülb fazanın suspenziyadan ayrılmasını elektrik sahəsində (elektrodlararası sahədə sirkulyasiyadan istifadə edərək) elektrokoagulyasiya ilə təmin etməkdir. Yuxarıda deyilənlərə yekun vuraraq demək olar ki, elektrik sahəsində sülb karbohidrogenlərin çökdürülərək ayrılması üsulu istiqamətində tədqiqatların dərinləşdirilməsi aşağı donma temperaturuna malik olan yağlar, parafin və serezin almaq üçün imkan yarada bilər.

Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin göstəricilərini yaxınlaşdırmaq məqsədilə ultrasəsdən də istifadə olunur. Distillat rafinatlarının (parafinsizləşdirmədə) suspenziyanın ultrasəslə 3-15 dəqiqə müddətində təsir etdikdə (kristallaşma başlanan temperaturdan 8-10° aşağı temperaturda) sülb fazanın ayrılması sürəti 1,5-2,0 dəfə artır, yağın qacda miqdarı 2-4 dəfə azalır [106]. Bu halda ultrasəsin intensivliyi 1,2-3,5 Vt/sm² olmalıdır.

Ultrasəs mövcud parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin hamısına müsbət təsir göstərir. Bu məqsəd üçün ultrasəs kameralarından istifadə edilir ki, onlar da generatordan ultrasəsin alınmasını təmin edirlər. Aparılan [107] tədqiqatlar göstərmişdir ki, ultrasəs suspenziyalara təsir etdikdə kristallar arasındakı rabitə pozulduğundan onların əmələ gətirdiyi fəza qurğuları pozulur, sonrakı soyudulma mərhələlərində kristallik sistemlər

əvvəlki vəziyyətinə qayıtmır, parafin kristalları isə dağılmır. Nəticədə sistemin özlülüyü azalır, kristalların böyüməsi üçün imkan yaranır. Bu isə öz növbəsində suspenziyanın süzülmə sürətinin və yağın çıxımının artmasına səbəb olur. Sülb fazada yağın miqdarı azalır, yəni ultrasəs yağsızlaşdırma imkanı yaradır. Ultrasəslə işləyən sxemlərin fərqi ultrasəs sisteminin olması ilə fərqlənir. Ultrasəs sistemləri adətən 1-ci və ya 2-ci kristallizatorlardan sonra sxemə qoşulur.

Ultrasəs mənbəyi kimi hidrodinamik rotorlu şualandırıcılardan (izluçateldən) istifadə edilir. Bunlar yüksək səmərəyə malik olub, həm ucuz həm də işə davamlıdır, sənaye miqyasında da istifadə oluna bilirlər. Aparılan tədqiqatlar [106] göstərmişdir ki, ultrasəsin bu proseslərdə istifadə olunması iqtisadi nöqteyi-nəzərdən də əlverişlidir. Lakin deyilənlərə baxmayaraq, bu üsul laboratoriyadan kənara çıxmayıb yəni sənaye miqyasında tətbiq olunmayıb.

Mikrobioloji deparafinizasiya

Mikrobiologiya elminin yaşı 100 ildən az olmasına baxmayaraq, bu müddətdə karbohidrogenlərlə qidalanan yüzlərlə mikroorqanizm aşkar edilib və öyrənilib. Təbiətdə 150 mindən çox mikroorqanizmə rast olunsa da, onlardan yalnız 200-ə qədəri neft karbohidrogenlərini oksidləşdirməyə qadirdir.

Mikroorqanizmlərin hamısı demək olar ki, aktivdir. Onlar yaşadıkları mühitə böyük təsir göstərirlər. Mühitə uyğunlaşdıqda isə özlərinə əvvəlcədən məxsus olmayan, katalitik proseslər yaradan yeni fermentlər istehsal edirlər. Bəzi sənaye proseslərində də mikroorqanizmlərin işlənməsi onların məhz bu xassələrinə əsaslanmışdır. Bunlardan neft məhsullarının kükürddən təmizlənməsi, neft ayırma zavodlarının işlənmiş sularının təmizlənməsi, zülallı vitaminlərin istehsalı və s. göstərmək olar. Bu proseslər mikroorqanizmlərin təsirindən neft və neft məhsullarının dəyişilməsinə əsaslanıb və istehsalata tətbiq edilib. Neft məhsullarının mikrobioloji deparafinizasiyası da bu qəbil proseslərdəndir.

Mikrobioloji deparafinizasiya bəzi mikroorqanizmlərin neft

məhsullarının tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin əsasən normal quruluşlu parafinlərin selektiv oksidləşməsinə əsaslanıb. Bu prosesdə karbohidrogenlər mikroorqanizmlərin hüceyrələrinə daxil olaraq oksidləşmənin ilk mərhələsində onlarla qidalanır. Parafin karbohidrogenlərinin oksidləşməsi nəticəsində əmələ gələn mikroorqanizm kütləsi prosesin əlavə məhsulu hesab edilir və zülallı yem kimi istifadə olunur. Mikrobioloji deparafinizasiya zamanı neft məhsulu mineral su mühitində mikrob mayası, duz məhlulu və işlənmiş su ilə tutumda hava vasitəsilə qarışdırılır. Hər bir m³ mühitə saatda 70-100 m³ hava verilir. Prosesi 16-24 saat müddətində, 28-32°C-də aparırlar. Əmələ gələn emulsiya, mikrob qarışığı və su ilə birlikdə çökdürücüyə verilir. Çökdürücüdə qarışıq 1-1,5 saat müddətində saxlanıldıqdan sonra emulsiya və suya ayrılır. Qatılaşdırılmış emulsiya ASK-2 (kalsiumlu soda və ammoniyakın 10%-li sulu məhlulu) ilə pH-ı 9-10 olan mühitdə işlənir və sonra ayırıcıya göndərilir. Ayırıcıda parafinsizləşdirilmiş məhsul yuyulmaq üçün çökdürücüyə verilir və sudan (60-80°C) ayrılır. Parafinsizləşdirilmiş məhsul yuyulmaq üçün çökdürücüyə verilir və oradan hazır məhsul kimi götürülür. Biokütləni təmizləyib qurutduqdan sonra xüsusi tutumda saxlayırlar.

Yuxarıda deyilənləri yekunlaşdıraraq qeyd etmək olar ki, mikrobioloji parafinsizləşdirmənin təmizləmə üsulları ilə birlikdə istifadə olunması aşağı donma temperaturuna (minus 30-70°C) malik olan yanacaq və az özlülüklü yağların alınmasını təmin edə bilər.

IV FƏSİL

YAĞ FRAKSIYALARININ ADSORBENTLƏRLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Mayelərin fazadan ayrılıb (qaz və ya məhluldan), fazalararası səthdə (adsorbentdə) yığılmasına adsorbsiya deyilir. Proses adsorbentlə onun səthində yığılan birləşmələrin molekulunu arasındakı qarşılıqlı təsirdən yaranır. Heterogen sistemdə kimyəvi dəyişiklik olmur, maddə və ya birləşmə bir fazadan digərinə keçir. Proses fiziki adsorbsiya adlanır və Van-der-Vaals qüvvələrinin təsirindən yaranır. Fiziki adsorbsiya polyar və qeyri-polyar adsorbentlərin iştirakı ilə aparıla bilər. polyar adsorbentlərin səthində induksiya və orientasiya qüvvələri əsas rol oynayır.

Adsorbsiya qüvvələrinin təbiəti haqda ilk mülahizələri L.Q. Qurviç apardığı tədqiqatlar nəticəsində söyləmişdir [31]. O, bəzi birləşmələrin adsorbsiya olunma qabiliyyəti ilə islatma istiliyi, səthi gərginlik və həllolma arasında müəyyən uyğunluğun olduğunu sübut etmişdir.

Proses döən olduğundan maddələrin heterogen sistemdə fazalar arasında müvazinətli paylanmasını təmin edir. Kimyəvi adsorbsiya prosesində isə fazaların qarşılıqlı təsiri nəticəsində onların kimyəvi tərkibi dəyişir ki, bu da ion və kovalent rabitə yaranması ilə əlaqədar olduğundan proses dönməyən olur.

Yağ fraksiyalarının adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi fiziki adsorbsiyaya əsaslanır. Fiziki adsorbsiya prosesinin nəzəri əsasları görkəmli alimlərin əsərlərində şərh edildiyindən bu bölmədə o haqda danışılmayacaq. Yağ fraksiyalarının polyar adsorbentlərlə təmizlənməsi prosesinin əsasını onların komponentlərinin müxtəlif adsorbsiya qabiliyyətinə malik olması təşkil edir. Polyar adsorbentlərin səthində polyar qüvvələr dispers qüvvələrdən çox olduğundan molekulaların dipol momenti artdıqca onların adsorbsiya olunma qabiliyyəti artır. Qeyri-polyar birləşmələrin, yəni karbohidrogenlərin adsorbsiya olunma qabiliyyəti onların molekulunda dipol momentinin

yarınması ilə əlaqədardır. Molekulların adsorbsiya olunma qabiliyyəti onların quruluşundan asılı olduğundan adsorbsiya prosesi seçmədir. Adsorbsiya prosesi ilə təmizləmədə yağ fraksiyalarının polyar və səthiaktiv komponentləri – qətranlı, oksigenli və kükürlü birləşmələr, çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlər adsorbentın səthində yığılır. Polyar komponentlərin adsorbent tərəfindən udulması onun səthindəki aktiv mərkəzlərin orientasiya və induksiya qüvvələri ilə xammalın polyar və polyarizasiya olunan komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsirdən əmələ gəlir.

L.Q. Qurviçə görə neft fraksiyalarının komponentlərini alyumo-silikat adsorbentlərdə adsorbsiya olunma qabiliyyətinə görə aşağıdakı kimi yerləşdirmək olar: asfalt qətran birləşmələri – aromatik karbohidrogenlər – naften karbohidrogenləri – parafin karbohidrogenləri. Doymamış karbohidrogenlər və diolefinlər bütün karbohidrogenlər və qətranlara nisbətən daha yüksək adsorbsiya olunma qabiliyyətinə malikdirlər.

Yağ fraksiyaları komponentlərinin adsorbent tərəfindən cəzb olunma qüvvəsini onların kontaktı zamanı əmələ gələn istiliklə ölçmək olar. Müəyyən edilmişdir ki, ən çox istilik molekulunda iki qat rabitə, oksigen və azot atomları olan birləşmələrin adsorbsiyası zamanı hasil olur. Ən az istilik isə naften və parafin karbohidrogenlərinin adsorbsiyasından alınır. Asfalt-qətran birləşmələrinin yüksək adsorbsiya olunma qabiliyyəti onların yüksək polyarlığa malik olmaları və molekulalarında kondensləşmiş aromatik həlqələrin, oksigenin, azotun olması ilə əlaqədardır.

Aromatik karbohidrogenlər əsasən polyar deyillər. Onların adsorbentın səthində yığılması adsorbentın elektrostatik sahəsinin təsirindən molekulalarında dipol momentinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Aromatik karbohidrogenlərin molekulunda həlqələrin ümumi sayı, eləcə də naften həlqələrinin sayı və yan zəncirin uzunluğu artdıqca onların adsorbsiya olunma qabiliyyəti artır. Qeyri-polyar adsorbentlərin səthində yağ fraksiyaları komponentlərinin adsorbsiyası polyar adsorbentlərin səthindəki adsorbsiyadan xeyli fərqlənir. Məsələn, olefinlər qeyri-polyar adsorbentlərin (aktivləşdirilmiş kömürün) səthində çox az adsorbsiya olunur. Aktivləşdirilmiş kömürün səthində ən yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə normal parafinlər, ən kiçik

adsorbsiya qabiliyyətinə izo-parafinlər malikdirlər. Uzun yan zəncirli aromatik və naften karbohidrogenləri də kömürdə adsorbsiya olunur. Beş karbonlu naftenlər altı karbonlu naftenlərdən daha yaxşı adsorbsiya olunur. Demək, aktivləşdirilmiş kömürdə karbohidrogenləri homoloji sıraya görə yox, molekulların quruluşuna görə fraksiyalara ayırmaq olur. Qeyd etmək lazımdır ki, kömürün səthi qeyri-polyar olub, elektroneytral atomlardan əmələ gəldiyindən adsorbsiya zamanı qarşılıqlı təsir dispersiya qüvvələri hesabına olur. Uzun yan zəncirli naftenləri və izoparafin karbohidrogenlərini n-parafinlərdən ayırmaq çətin olduğundan bu karbohidrogenlərin yalnız dar fraksiyalarını almaq mümkün olur. Hazırda BAU markalı aktivləşdirilmiş kömürdən daha geniş istifadə olunur.

S.E. Kreyn və V.L. Valdman [11] kömürdə naftenləri parafin-naften karbohidrogenləri qarışığından ayırmış, onların keyfiyyətcə fərqli olduğunu müəyyən etmişlər. Aşağıda Balaxanı yağlı və Binəqədi neftlərindən kömürlə ayrılan karbohidrogen fraksiyalarının keyfiyyəti verilmişdir.

	Balaxanı yağlı nefti		Binəqədi nefti	
	Naften və parafinlərin qarışığı	Naftenlər	Naften və parafinlərin qarışığı	Naftenlər
Sıxlıq, kg/m^3 , 20°C -də	886,7	889,8	882,5	884,4
Şüasındırma əmsalı, n_D^{20}	1,4870	1,4865	1,4828	1,4840
Molekul kütləsi	458	451	514	533
Donma temperaturu, $^\circ\text{C}$	-6	-38	+4	-34
Çıxım, %-lə	100,0	47,2	100,0	57,0

Başqa müəlliflər [36] aktivləşdirilmiş kömürdən n-parafinləri naftenlərdən və eləcə də fərdi aromatik karbohidrogenləri (izopropilbenzol və α -metilnaftalin) qarışıqdan ayırmışlar. Qeyd etmək lazımdır ki, aktivləşdirilmiş kömürdən hazırda bu məqsəd üçün istifadə etmirlər. E.M. Breşenko [140] göstərmişdir ki, polyar adsorbentlər əsasən yağ fraksiyalarının

dearomatizasiyasını, qeyri-polyar adsorbentlər isə deparafinizasiyasını təmin edirlər. Demək, L.Q. Qurviçin polyar adsorbentlər üçün müəyyənləşdirdiyi qanunauyğunluqlar qeyri-polyar adsorbentlər üçün yararlı deyil. L.Q. Qurviçə görə adsorbsiya prosesinin səmərəsi yalnız maddənin və ya birləşmələrin təbiətindən deyil, prosesdə istifadə olunan həlledicinin xassələrindən də asılıdır. Həlledicinin iştirakı ilə aparılan prosesə adsorbsiya sahəsilə yanaşı həlledicinin molekulyar sahəsinin də böyük təsiri var.

Yağların təmizlənməsindən əlavə onların qrup analizində adsorbsiya (xromatoqrafiya) üsulundan geniş istifadə olunur. Adsorbsiya üsulu ilə neft, o cümlədən yağ fraksiyalarının karbohidrogen tərkibini ilk dəfə A.S. Velikovski və S.N. Pavlova öyrənmişlər [141].

Məlumdur ki, yağ istehsalı proseslərinin son mərhələsi adsorbentlə, əsasən, ağardıcı gillərlə təmizləmədir. Bu proses indi də neft emalı zavodlarında geniş istifadə olunur. Ağardıcı gillə təmizləmədə yağın rənginin yaxşılaşması onun bəzi komponentlərinin adsorbentin aktiv səthində yığılmasından olur. Demək, proses maye-bərk maddə arasındakı sahədə olan adsorbsiya qanunlarına tabe olmalıdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur artdıqca adsorbsiya azalır [142]. Buna baxmayaraq, yağların ağardıcı gillərlə təmizlənməsi yüksək temperaturda (bəzən 250-350°C) aparılır. Bəzi alimlər bunu yağın yüksək temperaturda özlülüyünün azalması, onun adsorbentin məsamələrinə diffuziyasının asanlaşması ilə aydınlaşdırırlar [38, 143]. Təcrübədə isə bu təsdiq olunmur. D.O. Qoldberq [17] temperatur artdıqca prosesin səmərəsinin artmasını adsorbentin məsamələrinin diametri ilə yağdan ayrılan birləşmələrin hissəciklərinin uyğun olması ilə izah edir.

Kontakt üsulu ilə təmizləmədə qətranlı birləşmələr yağda assosiyatlar şəklində olduğundan prosesdə onların həcmnin artması adsorbsiyanı çətinləşdirir. Temperaturun artması assosiyatların pozulması, onların adsorbentin məsamələrinə daxil olmasını asanlaşdırır. Bu hal təcrübədə də təsdiq olunur. Qətranlı birləşmələrin molekul kütləsi artdıqca onların assosiyatlar əmələ gətirmə xassəsi artır. Məhz buna görə də qalıq yağların təmizlənməsində assosiyatların parçalanmasını təmin etmək üçün onları adsorbentlə (distillat yağlara nisbətən) daha yüksək temperaturda

təmizləyirlər.

Adsorbentin məsələlərinin diametri azaldıqca qətranlı birləşmələrin assosiyatlarını parçalamaq üçün temperatur daha yüksək olmalıdır. Ona görə hər bir adsorbent və ya ağardıcı gil üçün təmizləmədə optimal temperatur müəyyənləşdirilməlidir. Lakin temperaturun artması, təmizləmədə yağın parçalanmasını artırır. Bu zaman olefinlərin əmələ gəlməsilə əlaqədar olaraq, yağın yod ədədinin artması və onun rənginin pisləşməsi müşahidə olunur.

Aktivliyindən asılı olaraq adsorbentlərin təmizləmədə səmərəsi və sərfi müəyyənləşdirilir və seçilir. Təbii adsorbentlərdən montmorillonit və kaolinit tipli gillərdən daha çox istifadə olunur. Adsorbentlərin aktivliyi onların prosesə hazırlanmasından və tərkibindəki suyun miqdarından asılıdır. Məlumdur ki, su adsorbentdə sərbəst (konstitutsion) və bağlı (kristallaşma suyu) şəkildə ola bilər. Sərbəst sudan adsorbenti 200-225°C-yə qədər qızdırmaqla azad olmaq olar. Kristallaşma suyunu isə adsorbentdən çıxarmaq üçün onu 1000°C-ə qədər qızdırmaq lazım gəlir.

Kontakt təmizləmədə adsorbent proses zamanı suyunu itirdiyindən onun ilkin termiki aktivləşdirilməsi tələb olunmur. Adsorbentin termiki aktivləşməsi adsorbsiya prosesini nisbətən aşağı temperaturda apardıqda tələb olunur. Susuzlaşdırılmış adsorbent kontakt təmizləmədə yağı pis təmizləyir. Ümumiyyətlə, kontakt təmizləmədə adsorbentin tərkibində 12%-dən az su olarsa onun aktivliyi düşür.

Kontakt təmizləmədə naften turşuları adsorbent tərəfindən pis udulduğuna və eləcə də qətranlı maddələrin adsorbsiyasını çətinləşdirdiyinə görə neft turşuları ilə zəngin olan yağ fraksiyası adsorbentlə təmizləmədən əvvəl qələvi ilə işlənməlidir. Qeyd etmək lazımdır ki, adsorbentin hissəciklərinin ölçüsü də təmizləmədə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, adsorbentin hissəciklərinin hədsiz dərəcədə xırda, eləcə də iri olması təmizləməni çətinləşdirir. Kontakt təmizləmədə adsorbentin ölçüsü elə olmalıdır ki, onun 90%-i hər kvadrat santimetrində 6400 deşik olan ələkdən keçsin.

Yağ fraksiyalarının fasiləsiz adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi

Kontakt üsulu ilə təmizləmədən fərqli olaraq fasiləsiz adsorbsiya prosesi aşağı temperaturda, yüksək aktivliyə malik olan adsorbentin böyük miqdarında aparılır. Bu şəraitdə adsorbsiya prosesi bərk maddə və məhlullararsı sahədəki adsorbsiya qanunlarına tabe olur. Fasiləsiz adsorbsiya prosesinin texnologiyası müxtəlif ölkə alimləri tərəfindən işlənilib, istehsalata tətbiq edilmişdir [144-146].

Fasiləsiz adsorbsiya prosesinin başqa təmizləmə proseslərindən əlverişli olması görkəmli tədqiqat mərkəzlərində [16, 7, 147] öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, adsorbsiya üsulunu yanacaq və yağ fraksiyalarının, parafin və serezinlərin təmizlənməsində istifadə etmək olar. Bu prosesin əsasını xammalla həlledici qarışığının adsorbentlə reaktorda kontaktı, rafinat məhlulunun işlənmiş adsorbentdən ayrılması və adsorbentin reaktorda yandırılıb, yenidən prosesə qaytarılması təşkil edir.

Fasiləsiz adsorbsiya proseslərindən ən geniş yayılanları M. Qubkin adına Moskva Neft İnstitutu, Ümumittifaq Neft Emalı Sənayesinin Elmi-Tədqiqat İnstitutu və Vakuum Oyl Limited firmasının prosesləridir. Birinci iki prosesin texnoloji sxemləri bir-birindən az fərqlənir. Vakuum Oyl Limited firmasının sxemində yağ fraksiyalarının təmizlənməsi nisbətən yüksək temperaturda (104-177°C) aparılır.

Moskva Neft İnstitutunun prosesində adsorbentin regenerasiyasını ekstraksiya və ya isti hava vasitəsilə yandırmaqla aparmaq mümkün olduğu halda, Vakuum Oyl Limited firmasının prosesində adsorbent liqroin fraksiyası ilə yuyulur, termofor peçində qurudulduqdan sonra yandırılır. Regenerasiya zamanı əmələ gələn istilik əridilmiş duzlar vasitəsilə götürülür. Adsorbent birinci sxemdə olduğu kimi elevatorla nəql edilir.

Ən əlverişli sxem Ümumittifaq Neftayırma Sənayesinin Elmi-Tədqiqat İnstitutunun işləyib təklif etdiyi sxemdir. Bu sxemdə əvvəlki iki sxemdən fərqli olaraq regenerə olunmuş adsorbent regeneratordan reaktora soyuq hava, işlənmiş adsorbent isə reaktordan regeneratora həlledicinin qızmış buxarları

hesabına nəql edilir.

Prosesin əsas işçi agentı adsorbentdir. Adsorbent kimi mikrosferik və ya 0,25-0,80 mm-ə qədər (80%-dən çoxu) üyüdülmüş sintetik alyumosilikatdan istifadə edilir. Adsorbentin aktivliyi, miqdarı və ölçüsü bu prosesdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Prosesdə adsorbsiya olunan birləşmələrin molekulunun ölçüsü adsorbentin məsamələrinin ölçüsünə uyğun olduqda daha səmərəli olur. Məsamələrin diametri artdıqca xammalın həlledicidə məhlulu ilə adsorbent arasında müvazinətin yaranması tez başa gəlir.

Adsorbentin aktivliyi onun kimyəvi tərkibindən asılıdır. Məsələn, alüminium oksidinin miqdarı adsorbentdə 2-5% olduqda onun aktivliyi daha yaxşı olur. Prosesin səmərəsi adsorbentin tutum çəkisindən də asılıdır. Adətən, tutum çəkisi çox olan adsorbent bu prosesdə daha yaxşı nəticə əldə etməyə imkan yaradır. Adsorbent mexaniki nöqtəyi-nəzərdən sabit və möhkəm olmalıdır ki, çoxpilləli regenerasiya prosesinə davam gətirə bilsin. Bu cəhətdən alümosilikat adsorbentləri daha əlverişli olub, təbii adsorbentlərdən möhkəm və davamlı olur.

Adsorbsiya üsulu ilə təmizləmədə əsas texnoloji mərhələlər, yəni adsorbsiya və desorbsiya maye fazada həlledicinin iştirakı ilə aparılır, yəni həlledici həm xammalı həll etmək məqsədilə, həm də desorbent kimi istifadə edilir. Adsorbsiya mərhələsində həlledici xammalın özlülüyünü aşağı salır və sorbsiya olunan molekulların əks axınlı maddələr mübadiləsində adsorbentin məsamələrinə diffuziyasını təmin edir. Həlledicidə xammalın qatılığı azaldıqca adsorbsiyanın seçiciliyi artır. Həlledicinin miqdarının hədsiz artması onun regenerasiyasına sərf olunan enerjini artırır. Ən əlverişli miqdar xammalın həlledicidəki məhlulunun özlülüyü 50°C-də 2-2,5 mm² saniyə olduqda təmin edilir. Desorbsiya mərhələsində həlledici işlənmiş və ya doymuş adsorbentin yuyulmasını təmin edir, yəni desorbent rolunu oynayır.

Desorbsiya prosesi 70-80°C-də aparıldığından naften və parafin əsaslı neftlərdən alınmış benzin fraksiyalarından istifadə edilir ki, bu benzinlərin qaynama başlangıcı desorbsiya temperaturundan yuxarı olmalıdır.

Bəzi həlledici özü də adsorbentin səthində adsorbsiya olunur ki, bu da xammalın komponentlərinin adsorbent tərəfindən udulmasının qarşısını alır.

Ona görə polyar adsorbentlərlə təmizləmədə qeyri-polyar həlledicilərdən, əsasən, qaloş benzinindən, alkilatdan, izobutandan və ya tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 2-5%-dən çox olmayan benzindən istifadə edilir.

Az özlülüklü yağ fraksiyalarını həlledicisiz nisbətən yüksək temperaturda təmizləmək mümkündür. Lakin bu halda itgi çox olur. Adsorbsiya prosesi ekzotermik olduğundan təmizləmə aşağı temperaturda daha səmərəli gedir. Ümumiyyətlə, yağ fraksiyaları və onların rafinatlarını 30-40°C-də təmizləyirlər. Xammal kimi deasfaltizatlardan və eləcə də hidrogenləşmə məhsullarından, parafin və serezinlərdən də istifadə edilir. Yağ fraksiyalarının özlülüüyü artdıqca onların tərkibində qətranlı birləşmələrin, çoxhəşqəli naften və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artdığından təmizlənmədə daha çox adsorbent lazım olur.

Desorbsiya zamanı əsasən rafinatdan tərkibcə fərqlənən 2-ci rafinat da alınır. İkinci rafinat əsasən aromatik karbohidrogenlər və qətranlı birləşmələrdən ibarət olub, keyfiyyəti xammalın tərkibi, təmizlənmə dərinliyi və desorbsiya prosesinin şəraitindən asılıdır (24-cü cədvəl).

Cədvəl 24. Adsorbsiya prosesinin xammalı və ondan müxtəlif mərhələlərdə alınan məhsullar

Xammal	Özlülük, mm ² /s, 100°C-də	Koksləşmə, %-lə	Donma temperaturu, °C	Rəng, NPA markası ilə
Təmizləmə				
Distillat	7,5	0,5	36	>8
Rafinat I	6,5	0,02	38	2
Rafinat II	12,5	0,90	30	7
Deasfaltizat	24,2	0,60	42	>8
Rafinat I	23,2	0,36	45	5
Rafinat II	50,2	2,80	38	>8
Son mərhələdə təmizləmə				
Parafinsizləşdirilmiş distillat yağı	7,7	0,2	-18	6
Rafinat I	6,0	0,1	-18	2
Rafinat II	9,5	0,6	-15	7
Parafinsizləşdirilmiş qalıq yağı	18,0	0,4	-14	7
Rafinat I	16,0	0,2	-	
Rafinat II	35,0	2,0	-10	>8

II rafinatdan müxtəlif məqsədlər üçün istifadə edilə bilər. O, asan sulfolaşdığı üçün ondan deemulqator, sulfokrezollar almaq üçün istifadə etmək olar. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan II rafinat rezin və kauçuk istehsalında da işlənir. Demək, adsorbsiya üsulu ilə təmizləmə prosesinin hər iki məhsulu qiymətlidir.

Adsorbsiya üsulu ilə alınan yağların aşqarı qəbuletmə xassəsi də yüksək olur. Yağın xassələrinin yaxşılaşması onun kimyəvi tərkibinin dəyişməsi ilə əlqədar olur. Aşağıda rafinatın son mərhələdə adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi nəticəsində kimyəvi tərkibinin dəyişməsinə misal verilir.

Tərkib, %-lə	Rafinat 100-10,7, mm ² /s	Adsorbsiya üsulu ilə təmizlədikdən sonra
Naften-izoparafin karbohidrogenləri	51,7	54,5
Aromatik karbohidrogenlər yüksək özlülük indeksli	13,8	16,4
Müsbət "-"	17,2	19,9
Mənfi "-"	12,9	7,9
Qətranlı birləşmələr	4,4	1,3

Tədqiqatçılar [6, 7] adsorbsiya üsulunun ikipilləli asfaltsızlaşdırma prosesinin məhsullarının, eləcə də az özlülüklü yağ fraksiyalarının təmizlənməsində daha səmərəli olmasını sübut edərək keyfiyyətli kabel, transformator, turbin və ağ yağların alınmasının mümkün olmasını göstərmişlər. 25-29-cu cədvəllərdə adsorbsiya üsulu ilə alınan yağların keyfiyyəti göstəriciləri verilmişdir.

Təmizləmə zamanı adsorbent tərəfindən udulmuş üzvi birləşmələr, çoxhəlqəli kondensləşmiş naften və aromatik, eləcə də hibrid karbohidrogenləri və qətranlı birləşmələrdən ibarətdirlər ki, bunlar da qeyri-polyar həlledici olan benzinlə desorbsiya olunmur. Ona görə də onları adsorbentin tərkibindən 625-650⁰C havanın oksigeni ilə yandırmaqla çıxarırlar. Müəyyən edilmişdir ki, bu üsulla təmizləmədə alınan yağın çıxımı daha yüksək olur, yağ isə istismar xassələrinə görə başqa üsullarla alınan yağlara nisbətən daha yaxşı olur (26, 29-cu cədvəllər).

Cədvəl 25. İkipilləli deasfaltizasiya prosesinin deasfaltizatlarının adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsinin nəticələri

Adsorbentin miqdarı, %-lə	Çıxım, %-lə	Sıxlıq, kg/m^3 , 20°C-də	Özlülük, mm^2/s , 100°C-də	Özlülük indeksi	Kokslasma, %-lə	NRA, markası ilə rəng	Kimyəvi tərkib, %-lə					Qatımlı birləşmələr
							Metan-naftən k/h-ləri	Aromatik k/h-lər			fraksiyalar	
								yüngül	orta	ağır		
Deasfaltizat II												
-	-	391,3	36,8	-	2,60	-	50,4	16,6	17,8	-	15,2	
200	82,0	909,6	29,3	79	0,85	5+	57,0	21,1	17,6	-	4,3	
300	75,5	905,6	27,8	81	0,54	4,5	59,6	23,3	13,3	-	3,8	
400	74,5	903,7	26,4	86	0,40	3+	60,1	24,5	13,2	-	2,2	
Deasfaltizat I												
-	-	909,5	24,2	-	0,90	-	59,1	15,1	11,2	5,4	9,2	
50	89,1	901,5	23,8	80	0,36	3,5	70,5	15,3	10,5	0,7	3,0	
100	87,8	897,4	22,6	81	0,20	2,5	71,6	17,5	8,4	-	2,5	

Cədvəl 26. Qum adası neftindən müxtəlif üsullarla alınmış qalq yağların keyfiyyət göstəriciləri

Təmizləmə üsulu	Neftə görə çıxım, %-lə	Xüsusi çəki, kg/m^3 , 100°C-də	Özlülük, mm^2/s , 100°C-də	Özlülük indeksi	Koklaşma, %-lə	Rəng, NRA markası ilə	Korroziya, q/m^3	DK-2 aparılan stabillik		İP 48/57 metodu ilə stabillik	
								Özlülük artımı, %-lə	Çöküntü, %-lə	Oksid və təzə yağların özlülük nisbəti	Oksidlənmiş və təzə yağların koklaşma fərqi
I pillənin deasfaltizatundan											
Turşu-kontakt	9,0	902,7	22,2	80	0,60	5	3,3	11,1	3,6	-	-
Selektiv-kontakt	10,2	903,6	22,7	80	0,42	8	10,9	18,7	4,6	-	-
Selektiv təmizləmə və hidrogenləşmə	10,5	901,5	22,1	81	0,38	6	0,0	17,3	6,7	-	-
Adsorbsiya	11,1	898,0	22,5	80	0,31	4	0,3	11,7	1,5	-	-
II pillənin deasfaltizatundan											
Selektiv-kontakt	1,0	919,1	43,7	76	1,60	>8	-	-	-	1,41	3,4
Selektiv təmizləmə və hidrogenləşmə	1,1	914,8	29,8	78	0,78	8	-	-	-	1,60	2,1
Adsorbsiya	1,3	910,2	30,0	78	0,66	5	-	-	-	1,30	1,9

Cədvəl 27. Səngəçal dəniz neftindən müxtəlif üsullarla alınmış turbin-22 yağının keyfiyyət göstəriciləri

Keyfiyyət göstəriciləri	Təmizləmə üsulu		
	Adsorbsiya	Selektiv-kontakt	Selektiv-hidrogenləşmə
Baza yağı sıxlıq, kg/m^3 , 20°C-də	888,9	881,6	860,0
Özlülük, mm^2/s , 50°C-də	21,4	22,0	23,8
Deemulsasiya ədədi, dəq.	1'30''	1'	1'50''
Yağın rəngi, NPA markası ilə	1+	4-	2-
Şüasındırma əmsali n_D^{20}	1,4906	1,4874	1,4848
120°C-də 50 saat oksidləşdikdən sonra (DÜST 11257-65) turşu ədədi, mQ KON	0,071	0,166	0,149
Yağın rəngi NRA markası ilə	3,5	4,5	7+
Baza yağı+aşqar kompozisiyası termiki sabillik: oksidləşmədən sonrakı turşu ədədi, mQ KON	1,94	0,89	1,61
Oksidləşmiş yağda Çöküntünün miqdarı, %-lə	0,78	0,61	0,43
Deemulsasiya ədədi, dəq.	1'	1'35''	1'30''
Korroziya, bal.	1	0	1-2

Deasfaltizasiya və adsorbsiya ilə təmizləmə proseslərinin birlikdə istifadə olunması çox qətranlı qudronlardan yüksək keyfiyyətli qalıq yağı almağa imkan yaradır [148].

Kükürlü neftlərdən alınan qalıq yağın yüksək çıxımını təmin etmək üçün adsorbsiya və ekstraksiya üsullarının birlikdə istifadə olunması yüksək koklaşmaya (2%-ə qədər) malik olan deasfaltizatlardan istifadə olunmasının mümkünlüyünü sübut etmişdir [149]. Müəyyən edilmişdir ki, bu halda alınan yağın çıxımı 6%-ə qədər artır.

Cədvəl 28. Adsorbentin miqdarının Neft Daşları neftindən alınmış transformator yağının keyfiyyəti və kimyəvi tərkibinə təsiri

Adsorbentin xammala olan nisbəti	Çıxım, %-lə	NPA markası ilə rəngi	Şüasındırma əmsali n_D^{20}	Sıxlıq, kq/m ³	Özlülük, mm ² /san, 50°C-də	Metan-naftən karbohidrogenləri	Kimyəvi tərkib, %-lə				
							Aromatik k/h-lər				Qətranlı birləşmələr
							yüngül	yüngül	yüngül	yüngül	
							fraksiyalar				
Distillat	-	4,5	1,4984	898,9	8,6	65,8	12,3	10,6	9,5	1,8	
1:1	89,2	0+	1,4910	889,4	8,6	67,7	13,8	11,0	5,3	0,2	
1:2	93,3	0+	1,4940	893,2	8,5	68,3	13,0	10,7	7,7	0,3	
1:3	94,7	1	1,4952	895,1	8,6	68,3	12,8	10,6	7,9	0,4	

Cədvəl 29. Müxtəlif təmizləmə üsulları ilə alınmış transformator yağının 660 saat müddətində oksidləşməsindən sonra keyfiyyət göstəriciləri

Yağın adı	Təmizləmə üsulu	Yağın rəngi (NRA)	Turşu ədədi, mq KON	Suda həll olan turşuların miqdarı, mq KON	Şlam	Ayrılan
Anastasiya neftindən	Turşu-qələvi	5	0,19	0,025	yoxdur	çox turş
Emba neftindən	"-	4	0,20	0,025	yoxdur	turş
Kükürtlü neftlərin qarışığından	Seçici həlledicilərlə	5+	0,17	0,030	az miqdar	turş
" —	Hidrogenləşmə	4	0,12	0,015	az miqdar	zəif turş
" —	adsorbsiya*	4	0,12	0,015	az miqdar	zəif turş
Neft daşları neftindən	adsorbsiya	3	0,09	0,01	yoxdur	zəif turş

*0,2% toponolla

Adsorbsiya üsulu ilə təmizləmə prosesini yağ istehsalı sxemində seçici həlledicilərlə təmizləmə və parafinsizləşdirmə prosesləri arasında yerləşdirdikdə parafinsizləşdirmədə suspenziyanın süzülmə sürətini 30-50% artırır, açıq rəngli petrolatı almaq mümkün olur [150]. Yeni tikilən zavodlarda bu üsul maya dəyəri aşağı olan keyfiyyətli yağın alınmasını təmin etdiyindən seçici həlledicilərlə təmizləməni əvəz etmək üçün də təklif olunmuşdur. Hazırda bu üsulla işləyən qurğular Moskva, Batumi və Ufa neftayırma zavodlarında transformator yağı və parafin almaq üçün tikilib istifadəyə verilmişdir [15].

Seolitlərdə adsorbsiya

Seolitlər və ya molekulyar ələklər neftayırma və neft-kimya sənayesində yüksək səmərəyə malik olan adsorbent kimi geniş miqyasda istifadə edilir. Onlar özlərinə məxsus kristallik quruluşları və bircinsli məsamələri olan, kation dəyişməsinə təmin edən və suyu saxlamağa qadir olan minerallardır.

Seolitlər məsaməli birləşmələr olduğundan müəyyən ölçülü və quruluşlu üzvi və qeyri-üzvü birləşmələrin molekullarını adsorbsiya etmə, yəni udma qabiliyyətinə malikdirlər. Onların bu xassəsindən qazları CO_2 , H_2S və başqa kükrüdlü birləşmələrdən təmizləmək və eləcə də neft fraksiyalarını təmizləmək və komponentlərə ayırmaq üçün istifadə edirlər. Neft məhsullarından normal quruluşlu parafin karbohidrogenlərini çıxarmaq üçün seolitdən daha geniş istifadə edilir. Təbii seolitlərdən şabazit molekulyar ələk kimi hələ 1925-ci ildən məlumdur. Bu qəbildən foyazit, modernit, qmelinit və s. göstərmək olar.

Bütün təbii seolitlər alyumosilikatlardan ibarətdirlər. Bunların tərkibində dəyişən kation əsasən Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , bəzən Pb^+ və Cs^+ -dir. Seolitlər SiO_4^{4-} və AlO_4^{5-} tetraedrlərindən ibarətdirlər ki, bu tetraedrlər bir-biri ilə məsamələrlə birləşirlər.

Seolitlərin ümumi düsturu: $(\text{Me}.\text{Me}_2) \text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$. Burada Me_2 -birvalentli, Me -ikivalentli kationitdir.

Sənayedə təbii minerallar az tapıldığından sintetik seolitlərdən daha

geniş miqyasda istifadə edilir. İlk dəfə sintetik seolit xaricdə 1948-ci ildə istehsal edilib. Keçmiş SSRİ-də seolitlərin alınması 1959-cu ildə təşkil edilib.

İon dəyişilməsi ilə müxtəlif ölçülü və kation yüklü seolitlər almaq olur. Hazırda müxtəlif seolitlər məlumdur. Bunlardan NaA və CaX seolitlərini göstərmək olar. Göstərilən seolitlərdə A və X seolitinin quruluşunu göstərir. Ondan əvvəl isə seolitinin tərkibində ən çox miqdarda olan və tetraedrin mənfəi yükünü tarazlayan kationun kimyəvi simvolu göstərilir. Xarici ölkələrdə isə seolitinin tipinin göstəricisindən əvvəl onun səthində adsorbsiya oluna bilən molekulun kritik diametri 3A, 4A, 10X, 13X və s. qeyd edilir. A tipli seolitlərdə $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (n) 1,8-2, X tipli seolitlərdə 2,3-3 olur. n-isə sabit ədəd olmayıb, dəyişə bilər. Son illərdə istifadə olunan seolitlərdə $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nisbəti daha çox olur.

Seolitlər yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, çox qiymətli adsorbentlərdir. Onların ən böyük müsbət cəhəti az miqdar qalıqda yüksək adsorbsiya etmə qabiliyyətinə malik olmalarıdır ki, bu da qazların və qeyri-polyar məhlulların təmizlənməsi və qurudulmasında istifadə edilir. Suyu çox həssasdırlar. Nəmliyi az olan seolitlərdə onların tutumu silikagel və aktivləşdirilmiş alyüminium oksidindən 6-10 dəfə çoxdur. 75-100°C-də seolitlər suyu intensiv olaraq udduğu halda, silikagel və Al_2O_3 öz aktivliyini itirirlər. Seolitdən suyu çıxardıqda onun məsamələrinin ölçüsünə uyğun olan başqa maddələri adsorbsiya edə bilər. Onların məhz bu xassələrinə əsaslanaraq karbohidrogen qarışığını təmizləmək, qurutmaq və komponentlərə ayırmaq olur. Normal parafin karbohidrogenlərinin molekulunun kritik diametri $4,9 \text{ m}^{-10}$ olduğundan onlar asanlıqla seolitinin məsamələrinə daxil ola bilirlər. Bu məsamələrin ölçüsünün nisbətən çox -5 m^{-10} olması ilə əlaqədardır. Molekulunun ölçüsü 5 m^{-10} -dan çox olan karbohidrogenlər, yəni izo- və tsiklik quruluşlu karbohidrogenlər seolitdə adsorbsiya olunmurlar.

Normal parafin karbohidrogenlərini neft fraksiyalarının tərkibindən çıxarmaq üçün CaA tipli seolitdən istifadə edilir. Sənaye miqyasında benzin, kerosin və qazoyl fraksiyalarından n. parafinləri çıxarmaq üçün müxtəlif proseslər mövcuddur ki, bu proseslərdə seolitdə adsorbsiyadan istifadə edilir. Bu proseslərdən «İzosiv», «Pareks», TSF, «Moleks» və s. göstərmək olar

[180-182]. Normal parafin karbohidrogenlərinin seolitdə adsorbsiyası prosesləri geniş surətdə ABŞ və AFR-də yayılmışdır [183-184].

Neft fraksiyalarının seolitdə adsorbsiyası yüksək temperaturda aparılır ($300-370^{\circ}\text{C}$) və əsasən nisbətən kiçik molekullu (C_{18} qədər, bəzən $\text{C}_{20}-\text{C}_{22}$) n. parafinləri çıxarmaq məqsədilə istifadə edilir. Yüksək temperaturdan istifadə edilməsindən məqsəd normal parafin karbohidrogenlərinin seolitdə kinetik adsorbsiya faktorunu təmin etməkdir. Normal parafinlərin adsorbsiya sürəti prosesin temperaturu artdıqca, xüsusən həlledicinin kritik temperaturuna yaxınlaşdıqca artır.

Həlledicinin kritik temperaturundan yuxarı həddə çatdıqda n. parafin karbohidrogenləri molekulları arasındakı cazibə qüvvəsi azalır, onların həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsiri buxar fazadakı adsorbsiya şəraitinə yaxın şəraitdə maye fazada seolitdə adsorbsiyanı təmin edir. Yüksək temperatur zəncirinin uzunluğundan asılı olmayaraq, bütün homoloqların seolitdə adsorbsiyasını təmin etdiyi halda, aşağı temperaturda müxtəlif molekul kütləsinə malik olan n. parafinlər adsorbsiya olunma sürətinə görə bir-birindən xeyli fərqlənirlər. Ən böyük adsorbsiya sürətinə kiçik molekullu parafin karbohidrogenləri malikdirlər.

Normal parafin karbohidrogenlərini seolitdən çıxarmaq, yəni desorbsiya etmək üçün həlledicidən, məsələn, n. heptan və s. istifadə edərək, prosesi 300°C -də aparırlar.

Yağ fraksiyalarının seolitlərdə adsorbsiyası maye fazada həlledicinin iştirakı ilə aparılır. Bundan məqsəd onların seolitdə termiki çevrilməsinin qarşısını almaqdır. Həlledici eyni zamanda xammalın özlülüyünü azaldıb, adsorbentlə kontaktı yaxşılaşdırır, yüksək molekullu parafin karbohidrogenlərinin maye fazada adsorbsiyasını buxar fazada adsorbsiya şəraitinə uyğunlaşdırır. Ədəbiyyatda bu mövzuya aid məlumat azdır.

Yağ fraksiyalarının seolitdə adsorbsiyası fərdi karbohidrogenlərin adsorbsiyasından asılı olaraq müəyyən edilib [185]. Yağ fraksiyalarının aromatik karbohidrogenləri və qətranlı birləşmələri n. parafinlərin seolitdə adsorbsiya sürətini azaldır. Bu göstərilən birləşmələrin seolit səthində adsorbsiya sürətinin çox olması və bu səbəbdən onun məsələlərinin tutulması

ilə izah edilə bilər. M.İ. Falkoviç, N.İ. Çernojukov və b. apardığı tədqiqatlara görə [186] seolitdə 150-190°C-də 6 saatdan sonra n. parafinlərin adsorbsiyası çətinləşir. 240-300°C-də isə polyar komponentlərin adsorbsiyasının pisləşməsi ilə əlaqədar olaraq, n. parafinlərin məsələlərinə diffuziyası sürətlənir, nəticədə parafinsizləşmə prosesinin səmərəsi artır. Aşağıdakı misaldan bunu aydın müşahidə etmək olur.

Fraksiyanın qaynama həddi, °C	Adsorbsiyadan əvvəl	Donma temperaturu, °C seolitdə adsorbsiya- dan sonra	
		150°C	300°C
327-343	3	2	-29
356-360	13,5	8,5	-14
365-369	15,5	12,0	-10

Göründüyü kimi, 300°C-dən, yəni həlledicinin böhran temperaturundan yuxarı temperaturda n. parafinlərin adsorbsiyası sürətlənir ki, bu da yuxarıda izah edildiyi kimi yağ fraksiyasının həlledici buxarlarında seolitdə adsorbsiyasının buxar fazada adsorbsiyaya yaxınlaşmasını göstərir.

M.İ. Falkoviç [185] yağ fraksiyalarının seolitdə parafinsizləşdirilməsini tədqiq edib, prosesin parametrlərini-temperaturu, adsorbsiya müddətini, həlledicinin prosesin gedişində hissə-hissə reaksiya zonasına verilməsini, adsorbentin və həlledicinin xammala olan nisbətini müəyyənləşdirib. Aparılan tədqiqatların nəticələrini nəzərə alaraq, müəllif yağ rafinatlarının avtoklavda parafinsizləşdirmə rejimini aşağıdakı kimi təklif etmişdir: adsorbsiya temperaturu 240-300°C, adsorbsiya müddəti 0,5-2 saat, seolitə xammala olan nisbəti 8:1, həlledicinin (izooktanın) xammala nisbəti 2-4:1, avtoklavda 300°C-də təzyiqi 2,4MPa.

30-cu cədvəldə yağ fraksiyalarının seolitdə parafinsizləşməsindən alınan yağın və parafinin keyfiyyət göstəriciləri verilmişdir. Cədvəldə müqayisə məqsədilə karbamidlə və seçici həlledicilərlə həmin yağ fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsinin nəticələri də göstərilmişdir.

Cədvəl 30. Yağ rafinatlarının seolitdə adsorbsiyasının nəticələri

Keyfiyyət göstəriciləri	Seolitdə parafinsizləşdirmə			Karbamidə parafinsizləşdirmə			Seçici həlledicilərlə parafinsizləşdirmə
	300-325	375-400	280-460	300-325	375-400	280-460	
Yağ fraksiyalarının qaynama həddi, °C							
Yağ							
Sıxlıq, 20°C-də, kg/m^3	865,3	854,0	858,2	871,0	858,5	859,6	856,2
Özlülük, 20°C-də, mm^2/s	11,7	32,2	30,9	11,8	36,6	40,5	37,2
Şüasındırma əmsali, n_D^{20}	1,4802	1,4731	1,4750	1,4843	1,4768	1,760	1,748
Donma temperaturu, °C	-52	-18	-6	64	-22	-18	-19
Kimyəvi tərkib, %-lə: Metan-naftən karbohidrogenləri	73,6	76,4		65,7	74,6	78,3	79,5
Aromatik karbohidrogenlər							
yüngül fraksiya	11,5	15,8		16,0	17,2	15,4	16,0
ağır fraksiya	14,9	7,8		18,3	8,2	5,7	4,0
Qatranlı birləşmələr	-	-	-	-	-	0,6	0,5
Ərimə temperaturu, °C	14-17	40-42	36-38	21-24,5	38,5-41	41-46	44,6-47,4
Şüasındırma əmsali, n_D^{20}	1,4500	1,4435	1,4508	1,4318	1,4450	1,4395	1,4373
Molekul kütləsi, M	242	338	345	262	320	336	-
Çıxım, %-lə	19,0	23,0	23,0	19,0	29,0	24,6	24,0

Cədvəldən görünür ki, seolitdə yalnız n.parafinlər adsorbsiya olunduğundan karbamidlə deparafinizasiya daha səmərəli hesab oluna bilər. Çünki karbamid n.parafinlərlə yanaşı başqa karbohidrogenlərlə də kompleks əmələ gətirir. Bununla əlaqədar olaraq seolitdə adsorbsiyadan yağ fraksiyalarından yalnız sülb halında olan normal parafin karbohidrogenlərini ayırmaq üçün istifadə edilmişdir. H.H. Haşimov öz əməkdaşları ilə birlikdə yağ fraksiyalarının normal parafin karbohidrogenlərinin seolitdə adsorbsiyasını öyrənmiş və laboratoriya şəraitində işləmək üçün yeni üsul təklif etmişdir [186]. Bu üsul neftlərin tədqiqi üçün tərtib edilmiş ümumiləşdirilmiş proqrama daxil edilmişdir. Üsulda xammal silikageldə qətranlı birləşmələrdən təmizləndikdən sonra izooktanda 1:1 nisbətində həll edilir. Seolitin aktivliyindən və xammalda olan parafin karbohidrogenlərinin miqdarından asılı olaraq analizdə hər 100 q seolitə 10-50 q yağ fraksiyası götürülür. Normal parafin karbohidrogenlərinin yağ fraksiyalarından ayrılması, yəni seolitdə adsorbsiyası və eləcə də desorbsiyası 270°C-də atmosfer təzyiqində aparılır. Seolit izooktanla yuyulur və 450°C-də regenerasiya edilir. 1,33-3,99 rPa-da yanma məhsulları 30 dəqiqə müddətində qovulur.

CaA seolitinin n. alkanları seçmə qabiliyyəti çox yüksəkdir. Lakin tərkibində 10-dan çox karbon atomu olan n. parafin karbohidrogenlərinin adsorbsiya istiliyi yüksək olduğundan (45 kDj/-də mol) onların desorbsiyasını təmin etmək üçün həlledicidən (etil spirtindən) istifadə edilir, desorbsiya 270°C-də aparılır. Adsorberə xammalın həlledicidə məhlulu 2,5 saat⁻¹, desorbsiyada etil spirti 0,5 saat⁻¹ həcmi sürətində verilir. Məhlulda izooktanın xammala nisbəti 1:1, yuyulmada 5:1 kimi olur. n.parafin karbohidrogenlərinin seolitdə tam adsorbsiya olunaraq ayrılması potensiala görə 98-99% olur (31-ci cədvəl).

Göstərilən üsullarda n. parafinlərin yağ fraksiyalarında miqdarı $X=100$ A/m düsturu ilə təyin edilir. Burada A parafinin qramla miqdarı, m- yağ fraksiyası nümunəsinin qramlarla çəkisidir.

Cədvəl 31. Dar yağ fraksiyalarından n. parafinlərin seolitdə adsorbsiyasının nəticələri

Fraksiyanın qaynama həddi °C	n. parafinlərin çıxımı, %-lə	Şüasındırma əmsalı n_D^{20}	n. parafinlərin ərimə tem. °C	Potensiala, görə çıxım, %-lə
350-375	5,9	1,4320	40	99,0
375-400	6,7	1,4330	41,2	98,5
400-425	6,85	1,4345	44,0	98,0
425-450	7,25	1,4350	50,5	98,5
450-475	8,90	1,4355	56,2	98,0
475-500	9,40	1,4360	60,5	98,0

Beləliklə, yağ fraksiyalarında n. parafin karbohidrogenlərinin miqdarını sadə və az vaxt tələb edən üsulla təyin etmək olur, normal parafinlərin təmizliyi istənilən tələbatı ödəyir. Paralel təcrübələr arasındakı fərq 0,5%-dən çox olmur.

V FƏSİL

YAĞ FRAKSİYALARI KARBOHİDROGENLƏRİNİN KARBAMİDLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİ

1940-cı ildə Benqen karbamidlə normal parafin karbohidrogenlərinin kompleks əmələgətirmə reaksiyasını açmışdır. Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, otaq temperaturu və normal təzyiqdə karbamid molekulunda 6 karbon atomundan az olmayan karbohidrogenlərlə kompleks əmələ gətirir. Molekulunda 3-5 karbon atomu olan karbohidrogenlərlə karbamidin kompleksini əldə etmək üçün reaksiyanın temperaturunu kəskin sürətdə azaltmaq, təzyiqi isə çoxaltmaq lazımdır ki, molekulunda 6-55 karbon atomu olan normal parafin karbohidrogenləri karbamidlə kompleks əmələ gətirsin. Şaxəli karbohidrogenlərlə karbamidin kompleks verməsi üçün yan zəncirdə karbon atomunun sayı 2-dən çox olmamalıdır. Yan zəncirdə bir metil qrupu olduqda əsas zəncirdə karbon atomlarının sayı 10-dan az olmamalıdır. Sülb naften və aromatik karbohidrogenlər yan zəncirdə karbon atomlarının sayı 24-dən az olmadıqda (bir həlqə) karbamidlə kompleks əmələ gətirirlər.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərib ki, kompleksin əmələ gəlməsi zamanı karbamid normal parafin karbohidrogenləri molekulu ətrafında spiral şəklində yerləşir. Bu halda əmələ gələn kristal özəyi heksaqonal olub, hidrogen rabitəsilə birləşən, bir-birinə 120° çevrilmiş 6 molekul karbamiddən ibarət olur. Nəticədə özəyin içində heksaqonal formada kanallar əmələ gəlir ki, bu kanallara karbohidrogen zəncirləri daxil olurlar. Kanalın dar hissədə diametri $5\text{\AA}$, gen hissədə $6\text{\AA}$ -dən çox olmur. Demək, kanallara en kəsiyi bu ölçüdə olan molekullar daxil ola bilər. qeyd etmək lazımdır ki, normal parafin karbohidrogenlərinin ölçüsü $3,8-4,2\text{\AA}$ olur.

Karbamidlə kompleks əmələ gətirən molekullar kanallarda Van-der-Vaals qüvvələri hesabına qalırlar. Nüvə maqnit rezonansı üsulu ilə müəyyən edilib ki, karbohidrogen molekulları kanalda ona paralel ox ətrafında sərbəst fırlana bilər. Demək, proses fiziki olduğundan kompleks də kimyəvi deyil.

Kompleks əmələ gəlmə prosesinə dönən proses kimi də baxmaq olar. Belə ki, kompleks $\rightleftharpoons$ karbohidrogen + m karbamid. Burada m-1 mol karbohidrogenin payına düşən karbamidin mol sayıdır. Normal karbohidrogenlər üçün $m=0,683n+1,51$, n-normal parafində olan karbon atomlarının sayıdır.

Kompleksin əmələ gəlməsi ekzotermik prosesdir. Kompleksin əmələ gəlmə istiliyinin normal parafin molekulunda olan karbon atomlarının sayına olan nisbəti 1,6 kkal olub, onun ərimə istiliyindən çox aşağıdır. Yuxarıda deyiləndən belə nəticə çıxarmaq olar ki, kompleks əmələ gətirmənin istilik effekti ekzotermik adsorbsiya və karbamidin kompleks əmələ gətirmədə tetraqonal quruluşdan heksaqonal quruluşa keçməsinin (endotermik proses) nəticəsidir.

Kompleks əmələgətmə istiliyi 3 prosesin istiliyinin cəmidir. Bunlardan biri parafin karbohidrogenlərinin qarşılıqlı təsirini dəf etməyə sərf edilən istilik, ikincisi karbamid molekulalarının parafin karbohidrogenlərinə oriyentasiyası (ekzotermik proses) istiliyi və nəhayət, karbamidin tetraqonal quruluşdan heksaqonal quruluşa keçməsi (endotermik proses) istiliyidir.

Kompleks əmələgətirmə istiliyi və kompleksin davamlılığı parafin zəncirinin uzunluğunun artması ilə artır. Məsələn, dekanın kompleks əmələgətirmə istiliyi 14,72 kkal/mol olduğu halda, oktakazanın kompleks əmələgətirmə istiliyi 40,32 kkal/mol-dur. Karbohidrogen zəncirinin şaxələnməsi və eləcə də zəncirdə həlqənin olması kompleks əmələgətirmə istiliyini artırır. Hər bir karbohidrogen üçün karbamidlə kompleks əmələgətirmə temperaturunun yuxarı həddi müəyyən edilir ki, bu həddən yuxarı temperaturda kompleks əmələ gəlmir. Ən sabit kompleksi normal parafinlər əmələ gətirir. Az şaxəli izo-parafinlər və uzun yan zəncirli tsiklik karbohidrogenlərin karbamidlə verdiyi komplekslərin sabitliyi az olur. Sabitlik yan zəncirin uzunluğu artdıqca artır. Qeyd etmək lazımdır ki, normal parafin karbohidrogenləri qarışığında adətən yüksək molekullu karbohidrogen karbamidlə daha tez kompleks əmələ gətirir. Bu üstünlük karbohidrogenin molekul kütləsi artdıqca artır.

Reaksiyada karbamidi və ya karbohidrogeni həll edən maddənin iştirakı

müvazinəti pozur, kompleksin əmələ gəlməsi üçün digər maddənin-aktivatorun iştirakı vacib olur. Kompleks müəyyən vaxtdan-induksiya periodundan sonra əmələ gəlir. Induksiya periodunun uzunluğu parafinin quruluşu və tərkibindən asılıdır. Qətran və kükürlü birləşmələr kompleks əmələgətirmə passivliyinin passivatorları olduqları üçün onlarla zəngin olan xammalın induksiya periodu, yəni kompleks əmələ gətirməyə qədər olan müddət artır. Xammalı bu birləşmələrdən təmizlədikdə, reaksiya zamanı intensiv qarışdırmadan və aktivatordan istifadə edildikdə induksiya periodu azalır.

Aktivator kimi keton, spirt və başqa birləşmələrdən istifadə olunur. Bəzi alimlər aktivatorun rolunu maye və sülb karbohidrogenlər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsinin azalması ilə əlaqələndirirlər. Bu halda sülb karbohidrogenlər məhluldan ayrılır ki, bu da onların karbamidin ətrafında spiral şəkilli heksaqonal quruluşun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. Eyni zamanda bu hipotez həlledicilərin sülb karbohidrogenləri həll etməyib, maye karbohidrogenləri əksinə həll etməsi, eyni zamanda həm aktivator, həm də həlledici rolunu oynadığını təsdiq edir [11].

K.İ. Patrilyak [152] kompleksin əmələ gəlməsini karbamidin səthində molekulüstü quruluşların-klasterlərin əmələ gəlməsi ilə aydınlaşdırır. Aktivatorun rolunu isə klasterin böyüməsilə izah edir. Bəziləri aktivatorun mühitin homogen olmasını təmin etməsi ilə əlaqələndirir, qətranlı birləşmələrin kompleks əmələ gətirməyə təsirinin azalmasını söyləyirlər [101].

Aktivatorun qeyri-karbohidrogen birləşmələrini karbamidin səthindən çıxarması və karbohidrogen molekullarının karbamidin kanallarına girməsini təmin etdiyini söyləyənlər də var [36].

Karbamidlə kompleks əmələgətmədə aktivatorla yanaşı, mühitin özlülüyünü azaltmaq, karbamidlə n.parafinlərin qarşılıqlı təsirini asanlaşdırmaq və eləcə də əmələ gələn suspenziyanın nəqlini asanlaşdırmaq üçün həlledicidən də istifadə olunur. Prosesi həlledicinin iştirakı ilə apardıqda ayrılan n. parafinlərin təmizliyi də yüksək olur. İstifadə olunan həllediciləri 3 qrupa bölmək olar: 1) karbamidi pis, karbohidrogenləri yaxşı həll edənlər-benzin, toluol, keton, spirt və s.; 2) karbamidi yaxşı, karbohidrogenləri pis həll

edənlər-su, kiçik molekul lu spirtlər; 3) eyni zamanda karbamidi və karbohidrogenləri həll edənlər-metilizobutylketon, izopropil və izobutyl spirtləri. Bu həlledicilərdən bəziləri həm aktivator, həm də həlledici kimi istifadə edilə bilər-ketonlar, izopropil spirti, nitroalkanlar və s.

Karbamidin normal və az şaxəli parafin və eləcə də molekulunda naften və ya aromatik həlqələri olan alifatik karbohidrogenlərlə kompleks əmələgətirmə xassəsindən neft emalı sənayesində yanacaq və yağ fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsi üçün geniş istifadə edilir. Bu proses adi şəraitdə aşağı temperaturda donmayan yanacaq və yüngül yağların və eyni zamanda neft-kimya proseslərində xammal kimi istifadə edilən yumşaq parafinin alınmasını təmin edir. Bu üsulla sülb parafinlərin alınması haqda məlumat çox azdır.

Ümumiyyətlə, karbamidlə deparafinizasiya prosesi aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir: xammalın onun donma temperaturundan 5-10° yuxarı qızdırılıb, həlledici ilə qarışdırılması, aktivatorun və karbamidin sistemə əlavə olunması, suspenziyanın soyudulması, kompleksin ayrılması, komplekslərdən ayrılmış yağ məhlulundan həlledicinin qovulması, kompleksin həm həlledici ilə yuyulması və sonra parçalanması, həlledici və aktivatorun regenerasiyası.

Mövcud olan proseslər bir-birindən karbamidin aqreqat halı, həlledici və aktivatorlarına görə fərqlənirlər. Qurğuların bəzilərinə kompleksi ayırmaq üçün mərkəzdənqaçma maşınlarından (sentrifuqalardan), vakuum və ya təzyiq altında işləyən süzgəclərdən və çökdürmə üsulundan istifadə edirlər.

V.V. Usaçovun monoqrafiyasında [153] n. parafinlərin karbamidlə neft fraksiyalarından çıxarılmasını təmin edən qurğular haqda geniş məlumat verilib. Prosesin nəzəri əsasları haqqında son və geniş məlumatı isə K.İ. Patrilyakın monoqrafiyasında tapmaq olar [152].

Karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesləri karbamidin aqreqat halına görə 2 əsas qrupa bölünür. Birinci qrup proseslərdə karbamid məhlul, 2-ci qrup proseslərdə bərk halda istifadə olunur. Birinci qrupa aid edilən mövcud proseslərdən ən əlverişlisi Y. Məmmədəliyev adına Neft və Kimya Prosesləri İnstitutunun işləyib, hazırladığı prosesdir. Bu prosesdə 50°C-yə yaxın temperaturda karbamidin izopropil spirtində doymuş məhlulundan istifadə

edilir. Parafinsizləşdirmə ardıcıl qoyulmuş reaktorlarda temperaturun 30-35°C-yə qədər azalması ilə əldə edilir. Proses dizel yanacağı, yüngül yağlar və parafin (C₁₂-C₃₀) almaq üçün işlədilir. Bu prosesin karbamidin sulu məhlulu ilə işləyən «Edeleanu» (AFR) prosesindən fərqi və üstünlüyü izopropionolun doymuş məhlulunda, karbamidin klaster vəziyyətinin kompleksin bütün əmələgəlmə müddətində davam etməsidir. Izopropionolun karbamid fazasından karbohidrogen fazasına keçməsinin qarşısını almaq məqsədilə xammal əvvəlcədən spirtlə doydurulur.

İkinci qrup proseslərdə, məsələn, Qroznı Neft Elmi-Tədqiqat İnstitutunun prosesində, kristallik karbamiddən istifadə edilir. Bu proses də dizel yanacağı və yumşaq parafin almaq üçün istifadə olunur. Aktivator kimi prosesdə metanoldan, həlledici kimi benzindən istifadə edilir, parafinsizləşdirmə 25-35°C-də aparılır. Kompleksi 80-90°C-də benzinlə parçalayırlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, kristallik karbamid əsasən klasterlərdən ibarət olduğu üçün böyük aktivliyə malik olur. Lakin müəyyən vaxtdan sonra onun səthində qətranlı birləşmələr toplandığından onun aktivliyi düşür, belə halda onu təkrar kristallaşdıraraq regenerə edirlər. Yaponiyanın «Nureks» prosesi yuxarıdakı prosesə yaxın olub, həmin prinsiplə işləyir.

Ufa Neft İnstitutunun prosesində [153-154] karbamid sulu-suspenziya şəklində istifadə edilir. Prosesdə kompleksin əmələ gəlməsi karbamidin sabit doymuş məhlulunda təmin olunur, yəni bu halda karbamid termodinamiki aktiv vəziyyətdə olur.

Karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesinə təsir edən amillər

Yağların karbamidlə deparafinizasiyası hazırkı dərin soyutma və həlledicilərin iştirakı ilə aparılan deparafinizasiya prosesinə nisbətən daha səmərəli olduğundan bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılır.

Karbamidlə deparafinizasiya prosesinin səmərəsi bir neçə amildən asılıdır. Bunlardan xammalın keyfiyyətini, həlledici və aktivatorun təbiətini,

karbamidin sərfi və aqreqat halını, prosesin temperaturunu və s. göstərmək olar.

Xammalın keyfiyyəti. Məlumdur ki, karbamidlə deparafinizasiya prosesində kompleksin əmələ gəlməsi qarşılıqlı təsirdə olan molekulların reaksiya mühitindən çıxarılması nəticəsində baş verir. Ona görə qarşılıqlı təsirdə olan molekulların mühitdən çıxarılmasını asanlaşdıran hər bir amil kompleksin əmələgəlmə prosesinə və onun sürətinə təsir göstərir.

Xammalın keyfiyyəti və fraksiya tərkibi prosesin səmərəsinə böyük təsir göstərir. Qaynama həddinin artması ilə sülb parafin karbohidrogenlərinin karbamidlə kompleks əmələ gətirməsi çətinləşir ki, bu da öz növbəsində prosesin səmərəsini azaldır (32-ci cədvəl).

Cədvəl 32. Yağ fraksiyalarının qaynama həddinin və özlülüyünün onların kompleks əmələ gətirməsinə təsiri

Qaynama hədləri, °C	Donma temperaturu, °C		50°C-də özlülük, mm ² /s
	əvvəl	sonra	
320-380	-48	-56	4,1
-	-15	-50	6,4
380-425	-14	-42	15,9
425-472	+18	-30	45,6
400-500	+16	-13	113,6

Xammalın qaynama hədləri artdıqca onun tərkibində normal quruluşlu parafin və uzun yan zəncirli tsiklik karbohidrogenlərin miqdarı azalır, karbamidlə çətin kompleks verən və yan zənciri şaxəli olan tsiklik karbohidrogenlərin miqdarı artır. Bu səbəbdən karbamidlə deparafinizasiya prosesindən yuxarı qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyalarının təmizlənməsində istifadə edilmir.

Yağ fraksiyalarının qaynama hədləri artdıqca onların tərkibində qətranlı və kükürlü birləşmələrin miqdarı artdığından onların karbamidlə parafinsizləşdirilməsi çətinləşir. Çünki yuxarıda deyildiyi ki, bu birləşmələr kompleksin əmələ gəlməsinə mane olurlar. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan yağ fraksiyaları da karbamidlə çətin parafinsizləşir.

Yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının karbamidlə kompleks verməsini təmin etmək üçün onlar əvvəlcə qətranlı birləşmələrdən azad olunmalıdır. Bu halda geniş qaynama hədləri və yüksək qaynama sonu olan neft fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsində depressiyanın absolyut qiymətini 30°C-yə qədər artırır, donma temperaturu mənfi 40°C-yə yaxın məhsul almaq olur [155].

Aşağıda xammalda olan qətranlı maddələrin onun karbamidlə kompleks verməsinə və eləcə də n.parafinlərin tam ayrılmasına və alınan məhsulun donma temperaturuna təsiri göstərilmişdir.

	Xammalda qətranlı birləşmələrin miqdarı, %-lə			
	1	2	3	4
Prosesdən alınan məhsullar, %-lə				
parafinsizləşdirilmiş yağ	80	81	85	89
parafin	19	18	14	10
Yağın donma temperaturu, °C	-48	-45	-32	-23
Parafinin ərimə temperaturu, °C	20	20,5	23	23

Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyaları karbohidrogenləri daha asan kompleks əmələ gətirir və depressiyanın absolyut qiyməti fraksiyanın özlülüyü və donma temperaturu artdıqca az dəyişir (33-cü cədvəl). Bu onların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin nisbətən az olması ilə də izah edilə bilər.

Cədvəl 33. Səngəçal dəniz neftindən alınan dar yağ fraksiyalarının karbamidlə işlənməsinin nəticələri

Fraksiyanın sıra nömrəsi	Özlülük, mm ² /s, 50°C-də		Donma temperaturu		Depressiya, °C
	əvvəl	sonra	əvvəl	sonra	
5	3,24	3,83	-10	-60	50
6	3,57	3,88	-10	-60	50
7	4,02	4,36	-6	-56	50
8	4,93	5,43	-0	-52	52
9	5,38	5,86	±0	-50	50
10	6,40	7,07	-4	-44	48
11	7,59	9,05	+8	-38	46
12	9,29	10,85	+12	-36	48

Karbamiddən tərkibində 1%-ə qədər sülb parafin karbohidrogenləri olan neftlərin parafinsizləşdirilməsində də istifadə edirlər [156]. 34-cü cədvəldə neftin karbamidlə işlənməsinin nəticələri verilib. Qeyd etmək lazımdır ki, az parafinli neftlərin dar fraksiyaları karbamidlə parafinli neftlərin uyğun fraksiyalarına nisbətən daha asan kompleks əmələ gətirirlər.

Cədvəl 34. Neftin karbamidlə işlənməsinin nəticələri

Karbamid, çəki, %-lə	Temperatur, °C	Fraksiyanın donma temperaturu, °C				Qalıq ərimə temperaturu, °C
		200-380	350-420	420-460	460-500	
Neft	-	-19	28	42	49	51,5
	25	-24	-6	8	12	30
50	50	-24	2	10	18	34
	75	-20	18	25	27	32
	25	-35	-6	5	10	27,5
75	50	-28	0	10	23	30,0
	70	-31	0	8	18	23

Hidrogenlə zənginləşdirilmiş yağ fraksiyaları seçici həlledicilərlə təmizlənmiş yağ fraksiyalarından asan deparafinizasiya olunurlar və nisbətən aşağı donma temperaturuna malik olan yağların alınmasını təmin edirlər.

Yağ fraksiyalarının qaynama hədləri artdıqca karbamidin karbohidrogenlərlə kontaktı pisləşir, deparafinizasiya prosesinin səmərəsi azalır. Ona görə çox özlülüklü yağların parafinsizləşdirilməsi həlledicinin iştirakı ilə aparılır.

Aşağıdakı misaldan bunu aydın müşahidə etmək olur:

Neftin yatağı	Neftdə parafinin miqdarı, %lə	Yağ raksiyalarının özlülüüyü, mm ² /s		Donma temperaturu, °C	
		50°C	100°C	əvvəl	sonra
Neft daşları	1,0	7,1	-	-32	-52
		-	6,7	-4	-28
Səngəçal	7,2	6,8	-	-8	-48
		-	6,0	+32	-18

Həllədicilər və aktivatorlar

Homogen sistemin alınmasını təmin etmək üçün həllədiçi xammalı və karbamidi həll etməlidir. Yağ fraksiyalarının karbamidlə parafinsizləşdirilməsində həllədiçi kimi müxtəlif polyar və qeyri-polyar birləşmələr təklif edilmişdir. Bunlardan spirtləri, ketonları, üzvi xlor birləşmələrini, aromatik karbohidrogenləri (benzol, krezol), neftdən alınan həllədiciləri (benzin, liqroin, petrley efiri, izooktan) və s. göstərmək olar. Bu qədər birləşmənin həllədiçi kimi tədqiq olunmasına baxmayaraq, sənaye miqyasında bir neçə həllədicidən istifadə olunur.

Ən yaxşı nəticə polyar həllədicilərdən istifadə etdikdə əldə edilmişdir. Bunlardan metiletilketonu, metilizopropil ketonu, izopropil spirtini, xlorlu metileni, spirt qarışığını göstərmək olar. Prosesdə karbamidin aqreqat halından asılı olaraq aktivatorun rolu müəyyənləşdirilir. Belə ki, karbamidin həllədicidə (məsələn izoproponolda) məhlulundan istifadə etdikdə sistemdə aktivatorun iştirakı vacib olmadığı halda, kristallik karbamiddən istifadə etdikdə kompleksin əmələ gəlməsi aktivatorsuz mümkün deyil. Sənayedə mövcud olan proseslərin demək olar ki, əksəriyyəti aktivatorun iştirakı ilə aparılır.

Normal və izoquruluşlu spirtlər, ketonlar, xlorlu birləşmələr və s. qüvvətli aktivatorlardır. Ən geniş istifadə olunan aktivatorlardan metil spirti və asetonudur.

Aktivatorun təsir mexanizmi haqda mülahizələr müxtəlifdir. Tədqiqatlar aktivatorun karbamidi həll edərək, qeyri-karbohidrogen birləşmələrinin onun səthində adsorbsiyasına mane olmasını və kompleks əmələgətirmədə ingibitorların təsirini passivləşdirməsini söyləyirlər.

Bəzən aktivatorun karbamid molekulu ilə kompleks əmələ gətirə bilən birləşmələrin molekulları arasında bircinsli sistemin yaranmasını təmin etdiyini və bu komponentlərdən birini həll etdiyini söyləyirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, aktivatorun miqdarının prosesdə az olması ilə əlaqədar olaraq, onun homogen fazanın yaranmasını təmin edəcəyi çox az ehtimal olunur, tədqiqatçılar bu hipotez ilə razılaşırlar.

Aktivatorların polyarlığı ilə əlaqədar olaraq, onların maye

karbohidrogenləri həll edərək, maye və sülb karbohidrogenlərin qarşılıqlı təsir qüvvəsini azaltmışları da ehtimal olunur ki, bunun nəticəsində sülb karbohidrogenlərin məhluldan ayrılıb, karbamidlə kompleks əmələ gətirməsi asanlaşır. Aparılan tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, aktivatorun (etanolun) eyni miqdarında polyar həlledicilərin iştirakı ilə karbohidrogenlərin karbamidlə kompleks əmələ gətirməsi daha səmərəli olur ki, bu da olsun ki, həlledicinin molekulunun quruluşundan asılıdır [157]. Məsələn, epixlorhidrinin molekulunda mənfi yüklənmiş epoksi qrupunun və xlor atomunun olması maye karbohidrogenlərin həll olmasını, sülb və maye karbohidrogenlər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsini azaldır. Bu halda sülb karbohidrogenlər məhluldan ayrılaraq, karbamidin tetraqonal quruluşdan heksaqonal quruluşa keçməsinə təmin edərək kompleksin əmələ gəlməsini asanlaşdırır.

Eyni nəticə həlledici kimi furfuroldan istifadə etdik də əldə edilir; furfuroulun quruluşunda, furan həlqəsində mənfi yüklənmiş oksigen atomu və polyar aldehid qrupunun olması sülb karbohidrogenlərin məhluldan ayrılaraq, karbamidlə kompleksin əmələ gəlməsini asanlaşdırır. Lakin furfuroulun iştirakı ilə karbohidrogenlərin kompleks verməsi daha dərin gedir ki, bu da onun dipol momentinin (3,57 D) epixlorhidrinin dipol momentindən (1,8 D) çox olması ilə izah edilə bilər. Eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, polyar və qeyri-polyar həlledicilərin iştirakı ilə yağ fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsindən alınan parafin karbohidrogenləri tərkib və miqdarca da bir-birindən fərqlənirlər. Polyar həlledicilərin iştirakı ilə aparılan prosesdən alınan parafinin tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı nisbətən az olur. Bu da prosesin səmərəsini artırmaq üçün böyük imkanlar yarada bilər.

Prosesdə həlledicinin optimal miqdarı onun təbiəti, xammalın kimyəvi və fraksiya tərkibindən asılıdır. Xammalın özlülüyü artdıqca həlledicinin miqdarını artırmaq lazımdır. Əks halda karbohidrogenlərlə karbamidin kontaktı pisləşir. Lakin həlledicinin miqdarının hədsiz dərəcədə artırılması bəzi aktivatorların (keton və spirtlərin) səmərəsini azaldır ki, bu da öz növbəsində məhsulun tam parafinsizləşməsinə təmin edə bilmir. Bunu fazalararası (yəni aktivatorun karbamidlə və aktivatorun karbohidrogenlərlə)

müvazinətin pozulması ilə də izah edirlər. Müvazinət pozulduqda aktivatorun karbohidrogenlərlə birləşməsi ehtimalı artır, kompleksdə iştirakı isə azalır. Həllədicinin miqdarının artırılması kompleksin əmələ gəlməsinə mane olduğundan karbamidin və aktivatorun sərfini çoxaltmaq lazım gəlir ki, bu da prosesin səmərəsini azaldır.

Karbamidin sərfi və aqreqat halının deparafinizasiya prosesinə böyük təsiri olduğundan bu amillər hər bir xammal üçün təcrübi yolla müəyyənləşdirilir. Kristallik karbamiddən istifadə edildikdə onun sərfini dəyişməklə müxtəlif donma temperaturu və çıxıma malik olan yağlar almaq olur. Lakin yağ fraksiyalarının tərkibində olan və kompleks əmələ gətirə bilən karbohidrogenlərin miqdarından asılı olaraq, karbamidin sərfi müəyyən həduda kimi artır. Bu həduddan sonra prosesin məhsullarının keyfiyyət göstəriciləri dəyişir.

Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyaları üçün karbamidin sərfinin maksimal miqdarı 125%-dir. Xammalın donma temperaturu artdıqca karbamidin sərfi artır. 35-ci cədvəldə 330-400⁰C-də qaynayan və donma temperaturu +3⁰ olan yağ fraksiyasının karbamidlə deparafinizasiyasının nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 35. Karbamidin müxtəlif sərfindən alınan nəticələr [158]

Karbamid, çəki, %-lə	Aktivator (etil spirti), xammala görə çəki, %-lə	Yağın donma temperaturu, °C	Depressiyanın absolyut qiyməti, °C
20	1,5	-6	9
40	1,5	-16	19
60	1,5	-34	37
80	1,5	-36	39
100	1,5	-37	40
200	6,0	-51	54

Aktivatorun miqdarının artması karbamidin sərfinin müəyyən qədər azalması, kompleks əmələgətirmənin dərinləşməsi və prosesin sürətinin azalmasına səbəb olur ki, bu da öz növbəsində sənaye qurğularının

məhsuldarlığına əks təsir göstərir. Məhz buna görə karbamidin sərfinin aktivatorun optimal miqdarında seçilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Karbamidin sulu və ya spirtli məhlulu ilə deparafinizasiya prosesində əsas amillərdən biri isə məhlulun qatılığıdır. Prosesin istənilən dərinliyi doymuş məhlullardan istifadə etdikdə əldə edilir. Sənayedə doymuş məhlulun hazırlanması kompleks vermə temperaturundan yüksək temperaturlarda və reaktor blokunda temperaturun tədricən azalması ilə başa gəlir. Karbamidin sulu məhlulu ilə aparılan deparafinizasiya prosesinin nöqsanları induksiya periodunun, yəni kompleksin əmələ gəlməsinə qədər olan vaxtın çox olması və qarışma prosesinin hədsiz intensiv aparılmasıdır ki, bu da xammalın kimyəvi tərkibi və karbamid məhlulunun qatılığından asılıdır. Qatılıq artdıqca induksiya periodu qısalar. Prosesin sürəti və istilik effekti məhlulun müəyyən qatılığına qədər artır, sonra isə azalır. İnduksiya periodunu qısaltmaq məqsədilə səthi aktiv maddələrdən və əlavələrdən (zatrafka) istifadə edilir.

Karbamidin sulu məhlulu ilə aparılan prosesin daha bir nöqsanı vardır ki, o da məhlulun emulsiya əmələ gətirməsidir. Bunun qarşısını almaq üçün xüsusi elektrolitlərdən istifadə edilir. Karbamidin spirtli məhlulu ilə aparılan prosesdə də yuxarıda göstərilən hallar müşahidə olunur. Lakin induksiya periodu spirtin qatılığından asılı olub, başqa amillərdən asılı olmur. Kompleks çökdürmə üsulu ilə ayrılır ki, bu da prosesin əsas müsbət cəhəti hesab olunur. Prosesdə izopropil spirtinin məhlulda qatılığı 80-83% və doyma temperaturu 50-60°C olmalıdır. Demək, prosesin dərinliyi karbamidin sərfi və onun aqreqat halından asılıdır. Karbamidin aktivliyi, kristallarının ölçüsü və tərkibindəki qarışıqlar da (biruet, nitratlar, xromatlar və s.) onun keyfiyyətinə böyük təsir göstərir. Karbamidi asetonla işlədikdə onun aktivliyi artır.

Prosesin temperaturunun alınan məhsulların keyfiyyəti və çıxımına böyük təsiri var. Yağ fraksiyalarının özlülüyü artdıqca prosesin temperaturunu artırmaq lazım gəlir. Bu nöqteyi-nəzərdən kompleks vermənin yuxarı həddi müəyyən edilməlidir. Lakin proses ekzotermik olduğundan temperaturun artması kompleksin parçalanmasına səbəb ola bilər. Temperaturu azaltdıqda isə mühitin özlülüyünün artması və komponentlərin həll olmasının pisləşməsi ilə əlaqədar olaraq, kompleksin əmələ gəlməsi çətinləşir. Buna görə prosesin

optimal temperaturu xammalın keyfiyyətindən asılı olaraq, təcrübə yolla müəyyənləşdirilir. Yağ fraksiyalarının karbohidrogenlərilə karbamid 40°C-dən yuxarı temperaturda kompleks əmələ gətirir və 55°C-də yaxşı dərinlik əldə edilir.

Karbohidrogenlərin çəki kütləsi artdıqca kompleks əmələ gətirmə istiliyi və qabiliyyəti artır. Eyni zamanda məlumdur ki, yüksək temperaturda yüksək molekullu normal parafin karbohidrogenlərinin kompleks əmələgətirmə qabiliyyəti daha yaxşı olur. Karbamidlə karbohidrogenlərin kompleks əmələ gətirməsi döənən reaksiya olduğundan: karbamid+karbohidrogen $\leftrightarrow$ kompleks. Temperaturun dəyişməsi ilə bu sxemin sağ və ya sol tərəfinə olan meyil dəyişir. Bundan istifadə edərək temperaturun 80-90°C-yə qədər artması kompleksin parçalanmasına imkan yaradır. Ona görə kontaktda olan komponentlər qarışığının ilkin termiki işlənməsi vacibdir.

N.İ. Çernojukov və S.T. Kuzmin [11] ilkin termiki işləmənin yağ fraksiyalarının karbamidlə (1:1 nisbətində) izopropil spirtinin və metanolun iştirakı ilə parafinsizləşdirilməsinə təsirini öyrənmiş və aşağıdakı nəticəni əldə etmişlər.

Qarışığın ilkin temperaturu, °C	Son temperatur °C	Donma temperaturu, °C
55	25	-9
40	25	-3
25	25	+34

Beləliklə, prosesin temperaturu da onun səmərəli olmasını təmin edən amillərdən olub, xammalın karbohidrogen tərkibindən asılıdır.

Kontakt üsulu da mühüm amillərdən sayılır. Neft məhsullarının karbamidlə kontaktı əsas qarışdırma üsulu ilə aparılır, bu zaman aktivatorun köməyi ilə kompleksin əmələ gəlməsinə mane olan qətranlı və başqa karbohidrogen olmayan birləşmələrin karbamidin səthinə yığılmasının qarşısını alır. Nəticədə kompleksin əmələ gəlmə sürəti artır. Qarışdırıcının sürəti artdıqca kompleksin əmələ gəlmə müddəti azalır. Məsələn, qarışdırıcının fırlanma sürəti 60 dəq.⁻¹ olduqda kompleksin əmələ gəlməsi 30

dəqiqə müddətində başa gəlsə, 1000 dəq. ⁻¹ olduqda 15 dəqiqəyə qədər azalır. Qeyd etmək lazımdır ki, neft fraksiyalarının karbamidlə kalon aparatlarında da kontaktın mümkün olması müəyyənləşdirilmişdir. Karbamidlə xammalın kontaktını inert qazın iştirakı ilə də aparmaq olar, bu halda qarışdırıcılardan istifadə olunmur, qarışdırma inert qazla aparılır [163-164].

Karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesinin səmərələşdirmə yolları

Karbamidlə deparafinizasiya prosesinin səmərəsini qurğuların avadanlığının təkmilləşdirilməsi ilə artırmaq olar. Təkmilləşdirmə aşağıdakı istiqamətlərdə aparılır.

- xammalın karbamidlə çoxpilləli kontaktı,
- kompleksin pilləli yuyulması,
- kristallik karbamidin nəmliyinin azalması,
- kompleksin maye fazadan dəqiq ayrılmasının təmin edilməsi,
- qoşalaşmış proseslərin yaranması.

Sənaye qurğularının əsas hissəsi birpilləli sxem üzrə işləyir, yəni karbamidlə xammalın kontaktı bir dəfə aparılır. Xammalın karbamidlə iki pillədə kontaktı alınan məhsulun donma temperaturunun xeyli düşməsinə imkan yaradır. Lakin bu zaman parafinin alınmasına imkan yaranır (36-cı cədvəl).

Cədvəl 36. Kontakt pillələrinin alınan məhsulların keyfiyyətinə təsiri (hər pillədə xammala görə 50% karbamid istifadə edilir)

Pillələr	Alınan yağın donma temperaturu, °C	Parafinin	
		çıxımı, %-lə	ərimə temperaturu, °C
I	13	20,0	34
II	-9	8,5	12,4
III	-17	1,5	-5

Çoxpilləli kontakt yağ fraksiyalarının parafin karbohidrogenlərini dar fraksiyalara ayırmağa imkan yaradır. Nəticədə müxtəlif tərkibə malik olan n. parafin karbohidrogenləri almaq mümkün olur ki, onlar xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində istifadə edilə bilərlər.

Neftdən çoxpilləli prosesin köməyiylə karbamidlə kompleks verə bilən bütün n. parafin karbohidrogenlərini ayırmaq olur. Müəyyən edilmişdir ki, pillədən pilləyə keçdikcə n. parafinlərin tərkibində yüksək ərimə temperaturuna malik olan karbohidrogenlərin miqdarı azalır.

Neft məhsullarının tərkibindən n. parafin karbohidrogenlərinin çıxarılması prosesinin səmərəsini kompleksi bir neçə dəfə yumaqla da artırmaq olar. Bu əsasən parafinlərin tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarının bir neçə dəfə azalmasına və onun tərkibində karbamidlə kompleks verə bilən karbohidrogenlərin miqdarının 5-10% çoxalmasına imkan yaradır. Müəyyən edilmişdir ki, parafinin qaynama başlanğıcı ilə kompleksin yuyulmasında istifadə olunan benzinin qaynama sonu arasındakı fərq nə qədər çox olarsa (40°-dən az olmamaq şərtlə) parafində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı bir o qədər az olar.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesinin səmərəsini karbamid və kompleksdə olan nəmliyin azalması ilə də təmin etmək olar. Kompleksin əmələ gəlməsində nəmlik 0,7-1,5%, kompleksin parçalanmasında 0,1%, onun yuyulmasında 0,2-0,5% olmalıdır. Əks halda karbamid qurğunun boruları və avadanlığına yapışib, onun işini pozur. Bu halın qarşısını almaq üçün prosesdə həlledici kimi istifadə olunan benzinin regenerasiyasından sonra onu elektrik üsulu ilə çökdürərək karbamiddən ayırırlar.

Kompleksin parafinsizləşdirilmiş yağ məhlulundan ayrılması prosesin ən çətin mərhələlərindən biri olub kompleksin quruluşundan asılı olur. Kompleksin quruluşunu yaxşılaşdırıb, onun maye fazadan tam ayrılmasını təmin etmək üçün prosesin ilk mərhələsində reaksiya zonasına müxtəlif maddələr verilir. Bunlardan asetonu, suyu, polimer birləşmələri, dixloretanı və s. göstərmək olar.

Kompleksin tam ayrılmasını təmin etmək üçün müxtəlif texnoloji

məqsədlərdən də istifadə edilir. Bunlara adi metal setkalardan süzülməsi, lentvarı quruluş kompleksin ayrılması, pulsasiyanın köməyi ilə kompleksin ayrılmasının sürətləndirilməsi, qravitasiya vasitəsilə kompleksin çökdürülməsi, preslərdə sıxılması və s. aiddir. Bəzən kompleksin turbulent dekantasiyası, mərkəzdənqaçma maşınlarından istifadə olunması, təzyiq altında işləyən süzgeclərdən kompleksin süzülməsi və s. də istifadə olunur.

Qeyd edildiyi kimi, karbamidlə deparafinizasiya prosesi ekzotermik olduğundan, yəni istiliyin hasil olunması ilə getdiyindən kompleks müxtəlif həlledicilərin iştirakı ilə qızdırıldıqda reaksiya əks istiqamətdə gedir, kompleks parçalanır. Kompleksi parçalamaq üçün bir neçə üsul mövcuddur. Bunlar aşağıdakılardır:

- Yüksək temperaturda karbohidrogenləri həll edə bilən həlledici ilə (benzin, izooktan, benzol) onun kontaktı. Bu üsuldan kristallik karbamidlə parafinsizləşdirmədə istifadə edilir;
- Kompleksin müəyyən temperaturda su və ya kiçik molekullu spirtlə sulu məhlulunda karbamidlə kontaktı, bu halda həlledici ancaq karbamidi həll edir;
- Kompleksin sadəcə olaraq qızdırılması.

Kompleksin parçalanmasına müxtəlif amillər təsir göstərir. Bunlardan temperaturu, aktivatorun və suyun miqdarını, kompleksin hissə-hissə parçalanmasının mümkün olmasını, parçalanma müddətini və eləcə də qurğuların kompleksi parçalama blokunun tərtibatını göstərmək olar.

Aşağı temperaturda donmayan yağların alınmasını təmin etmək, istifadə olunan proseslərin səmərəsini artırmaq üçün karbamidlə deparafinizasiya prosesini yağ istehsalında istifadə edilən proseslərlə qoşalaşdırırlar.

Yağların seçici həlledicilərdə (aseton-toluol və ya metiletiketona) soyuğun sərfi ilə aparılan parafinsizləşdirmə prosesi ilə karbamidlə aparılan prosesin qoşalaşması ayrılıqda aparılan proseslərə nisbətən donma temperaturu aşağı olan yağın alınmasına imkan yaradır. Qoşalaşmış prosesdə seçici həlledicilərin iştirakı ilə aparılan prosesin yağ məhlulu ikinci mərhələdə karbamidlə işlənir. Birinci mərhələdə alınan sülb karbohidrogenlər (qac) yuyulduqdan sonra prosesin 2-ci mərhələsində aseton-toluol və ya

metiletilketonla qarışdırılıb, yenidən karbamidlə işlənir.

Qeyd etmək lazımdır ki, birinci mərhələdə temperatur aşağı olduqca, ikinci mərhələdən alınan yağın donma temperaturu bir o qədər aşağı olur. Birinci mərhələdən alınan yağın donma temperaturunun hədsiz aşağı olması, ikinci mərhələdə, yəni karbamidlə parafinsizləşmədə kompleks əmələ gətirə bilən karbohidrogenlərin miqdarının çox olması ilə əlaqədar olaraq, bu prosesin səmərəsinin azalmasına səbəb olur.

Müəllif öz əməkdaşları ilə birlikdə yağ fraksiyalarının karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesini, onların seçici həlledicilərlə təmizlənməsi prosesilə qoşalaşdıraraq yeni prosesin texnologiyasını işləyib hazırlamışdır [192, 193]. Karbamidlə karbohidrogenlərin kompleks əmələ gətirmə prosesinin nəzəri əsaslarına istinad edərək, proses üçün əvvəllər istifadə olunmayan elə polyar həlledici seçilmişdir ki, ondan 2-ci mərhələdə parafinsizləşdirilmiş yağ və tərkibində 1,5%-dən çox aromatik karbohidrogenlər olmayan parafin almaq mümkün olsun.

Aparılan tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, həlledicinin funksional qrupu və polyarlığından asılı olaraq, n. parafinlərin kompleks əmələ gətirməsi yağın donma temperaturu və parafindən aromatik karbohidrogenlərin miqdarı dəyişir. Kompleks əmələgətirmədə müəlliflər tərəfindən prosesin optimal həlledicisi müəyyən edilib, onun parafinsizləşdirilmiş yağın və parafinin ekstraksiyası üçün yararlı olması müəyyən edilib. Nəticədə az enerji sərfi ilə başa gələn, ekoloji nöqteyi-nəzərdən təmiz, yüksək iqtisadi səmərəyə malik olan proses hazırlanıb təcrübədən keçirilib.

Bu prosesin birinci mərhələsində karbamidlə parafinsizləşdirilmiş yağ 2-ci mərhələdə həmin həlledicinin iştirakı ilə ekstraksiya edilərək, donma temperaturu mənfi 70⁰C qədər olan yağın alınmasını təmin edir. Prosesdən alınan parafinin də həmin həlledici ilə ekstraksiyası tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 1,5%-dən çox olmayan parafinin alınmasına da imkan yaradır.

Qoşalaşmış prosesin məhsulları hidrogenləşmədən sonra transformator, kompressor, motor və s. yağlarına olan tələbatı tam ödəyirlər. Bu prosesdən alınan yağ ağ yağlar almaq üçün ən əlverişli xammaldır. Qeyd etmək lazımdır

ki, kombinə edilmiş və ya birləşmiş yağ istehsalı prosesləri də (KM) mövcuddur [165]. Bu proseslərdə karbamidlə parafinsizləşdirmə sxemin əvvəlində yerləşdirilir. Demək, proseslərin qoşalaşması və kombinə edilməsi ayrı-ayrı proseslərin səmərəsini artırmağa imkan yarada bilər [190].

Karbohidrogenlərin tiokarbamidlə kompleks əmələ gətirməsi

Tiokarbamidin karbohidrogenlərlə kompleks əmələgətirmə xassəsi karbamidin onlarla kompleks verməsinə bənzəyir. Lakin karbamidlə kompleks əmələ gətirən karbohidrogenlər tiokarbamidlə kompleks vermir. Tiokarbamid karbamiddən fərqli olaraq, izoparafin və tsiklik karbohidrogenlərlə kompleks əmələ gətirir. Bu, onun kanallarının diametrinin karbamidin kanallarının diametrindən böyük olması ilə ($5,8-6,8 \text{ m}^{-10}$) izah edilir. Tiokarbamid kompleksi karbamid kompleksinə nisbətən davamsız olub, tez parçalanır.

Rentgen üsulu ilə müəyyən edilib ki, tiokarbamidin molekulları kompleksdə romboedr şəklində yerləşib, psevdohexsaqonal kanallar əmələ gətirir. Tiokarbamidin molekulunda olan kükürd atomunun ölçüsünün karbamid molekulunda olan oksigen atomunun ölçüsündən böyük olması onun kanallarının da diametrinin böyük olmasını təmin edir.

Tiokarbamidlə 25°C -də kompleks verə bilən karbohidrogenlərdən tsiklopentani, tsikloheksani, metiltsikloheksani, tsiklooktani, dekahidronaftalini, di- və trimetilbutani, tri- və tetrametilpentani, tetrametildodekani və s. göstərmək olar. Bu karbohidrogenlərdən heç biri karbamidlə kompleks əmələ gətirmir.

Tiokarbamid və karbamidin komplekslərinin termodinamiki xassələri bir-birinə yaxın olub, kompleks əmələ gətirmə istilikləri müxtəlif olur. Tiokarbamidin kompleksinin müvazinət sabiti yüksək, əmələgəlmə istiliyi isə nisbətən az olur ki, bu da tiokarbamidin yüksək ərimə temperaturu ilə (180°C) əlaqədardır. Göstərilən fərqlər karbamidlə tiokarbamidin quruluşlarının müxtəlif olması ilə də izah edilə bilər.

Tiokarbamidin karbohidrogenlərlə kompleks verməsi, kompleksin

ayrılması və parçalanması üsullarının karbamiddən fərqlənməsinə baxmayaraq, onun bu xassəsindən sənaye proseslərində demək olar ki, istifadə edilmir. Tiokarbamidlə karbohidrogenlərin kompleks vermə xassəsindən əsasən yağ fraksiyalarının kimyəvi tərkibinin öyrənilməsində, karbohidrogenlərin ayrılmasında istifadə edilir.

VI FƏSİL

HİDROGENLƏŞMƏ PROSESİ İLƏ YAĞLARIN İSTEHSALI

Hidrogenləşmə prosesindən neftayırma və neft kimya sənayelərində geniş istifadə edilir. Bu proseslərdən yüksək oktanlı benzinlərin, dizel və qazan yanacaqlarının, eləcə də sürtgü yağlarının istehsalında istifadə olunur. Neft-kimya sənayesində hidrogenləşmə reaksiyaları spirtlərin, tsikloheksan və onun törəmələrinin, aminlərin və s. istehsalında işlədilir. Neft məhsullarının keyfiyyətinə olan tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq, son illər hidrogenləşmə proseslərindən onların istehsalında geniş istifadə olunması müşahidə edilir. Neft emalı sənayesində hidrogenləşmə proseslərindən əsasən 2 istiqamətdə istifadə olunur: neft fraksiyalarının hidrogenlə təmizlənməsi və distillat və qalıq məhsulların destruktiv hidrogenləşməsi (hidrokrekinq və hidrodealkilləşmə). Hidrogenlə təmizləmədə xammalda olan heteratomlu birləşmələr parçalanır və parçalanma məhsulları hidrogenlə doyaraq kükürd qazı, ammoniyak və su əmələ gətirir.

Hidrokrekinq xammal komponentlərinin parçalanması və parçalanma məhsullarının hidrogenlə doyması ilə nəticələnir. Hidrogenləşmə uzun yan zəncirli aromatik karbohidrogenlərin yan zəncirini itirməsi, aromatik və parafin karbohidrogenlərinin alınmasını təmin edir. Hidrogenin iştirakı ilə gedən əsas reaksiyalar: katalitik hidrogenləşmə və ya hidrogenin $C=C$, $C\equiv C$, $C-C$, aromatik, $N=N$, $N=C$ rabitələri ilə birləşməsi; destruktiv hidrogenləşmə (hidrogenoliz və ya hidrokrekinq); hidrogenin oksigen birləşmələri ilə reduksiyası. Neft emalında işlədilən hidrogenləşmə prosesində əsas əhəmiyyəti birinci iki reaksiya kəsb edir.

Fiziki-kimyəvi qanunlara əsasən hidrogenləşmə reaksiyaları dehidrogenləşmə reaksiyalarına oxşar olub, dönən sistemlərə aid edilir. Bütün hidrogenləşmə reaksiyaları ekzotermikdir.

Əsas hidrogenləşmə reaksiyalarının istilik effekti dehidrogenləşmə

reaksiyasında olduğu kimidir, yalnız göstəriciləri əksdir. Əsas reaksiyaların endotermik olmasına baxmayaraq, temperatur artdıqca müvazinət endotermik reaksiya sayılan dehidrogenləşmə istiqamətinə yönəlir. Buna görə də hidrogenləşmə prosesini nisbətən aşağı temperaturda aparmaq lazımdır. Lakin reaksiyaların istənilən sürətini əldə etmək üçün sənayedə proses 400°C və 30-40 MPa-ya qədər təzyiqdə aparılır.

Katalizatorlar düz və əks sintezi eyni sürətlə təmin etdiklərindən, hidrogenləşmə və dehidrogenləşmə reaksiyalarında katalizator kimi eyni adlı maddələrdən istifadə edilir. Bu, əsasən I və VIII qrup metalları (Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Pt, Pd), bəzi oksidlər (MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃) və çoxfunksiyalı katalizatorlardır.

Bu fəsildə yağ istehsalında istifadə olunan hidrogenləşmə prosesindən danışılacaq və onların nəzəri əsasları şərh ediləcək.

Hidrogenləşmə prosesinin yağ istehsalında istifadə olunan proseslərdən əsas fərqi bu prosesdə yağ fraksiyaları komponentlərinin onların tərkibindən çıxarılması deyil, kimyəvi quruluşlarının dəyişilməsi ilə başa gəlir [191].

Bütün proseslərdə komponentlərin quruluşunun dəyişilməsi hidrogenin və katalizatorun iştirakı ilə yüksək temperatur və təzyiqdə aparılır. Alınan məhsullardan istifadəsiz qalanı olmadığından proses ekoloji təmiz və tullantısızdır. Yağın çıxımının çox, əsas və aralıq məhsulların keyfiyyətli olması prosesin səmərəsinin yüksək olmasını təmin edir. Prosesdə xammal kimi distillat və qalıq yağ fraksiyalarından, parafin və parafinli distillatlardan və s. istifadə edilir. Hidrogenlə yağ fraksiyalarının bütün karbohidrogenləri, tərkibində kükürd, azot və oksigen olan heteroatomlu birləşmələr, asfalt-qətran birləşmələri qarşılıqlı təsirdə ola bilər.

Heteroatomlu birləşmələrin çevrilməsi

Hidrogenləşmə proseslərində heteroatomlu və asfalt qətran birləşmələrinin çevrilməsi nəticəsində xammal hidrogenlə zənginləşir. Tərkibində kükürd olan üzvi birləşmələr hidrogenoliz reaksiyasına düşər olaraq, C-S rabitəsinin qırılmasına səbəb olur, parçalanma məhsulları

hidrogenləşərək uyğun karbohidrogen və hidrogen sulfid əmələ gətirir.

Nəticədə merkaptanlar: $\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$

sulfidlər: $\text{RSH}' + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'\text{SH}$

$\text{R}'\text{SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{R}'\text{H} + \text{H}_2\text{S}$

əmələ gətirir.

disulfidlər $\text{RSSR} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{RSH} + \text{R}'\text{SH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{RH} + \text{R}'\text{H} + 2\text{H}_2\text{S}$

Tiofen, benz- və dibenztiofenlər əvvəlcə hidrogenləşərək tetrahidrotiofenin törəmələrinə, sonra isə parafin və alkilaromatik karbohidrogenlərə və hidrogensulfidə çevrilirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu halda aromatik həlqələrin hidrogenlə doyması prosesin yumşaq şəraitdə aparılması ilə əlaqədar olaraq, mümkün olmur. Yuxarıda göstərilən birləşmələrdən hidrogenləşməyə qarşı ən davamlısı tiofendir. Onun hidrogenləşməsi üçün temperatur $400-425^\circ$, təzyiq isə 3MPa -dan az olmalıdır. Kükürlü birləşmələrin hidrogenləşmə sürətini: tiofenlər < tetrahidrotiofenlər $\approx$ sulfidlər $\leq$ disulfidlər < merkaptanlar kimi göstərmək olar.

Kükürlü birləşmələrin quruluşunda həlqələrin sayı artdıqca onun hidrogenləşməyə davamlılığı artır. Qəbul olunmuş hidrogenləşmə şəraitində kükürlü birləşmələrin çevrilmə dərinliyi 99% -ə qədər olur. Yağ fraksiyalarının özlülüyü artdıqca onların kükürddən təmizlənməsi çətinləşdiyindən hidrogenləşməni nisbətən sərt, yəni temperaturun və kontakt müddətinin çoxalması ilə əldə edirlər.

Kükürlü birləşmələrin hidrogenləşməsində reaksiyanın istilik effektinin də böyük rolu var. Reaksiya ekzotermik olduğundan xammalın tərkibində olan onun istilik effekti dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, tiofenlərin hidrogenləşməsindən alınan istilik sulfidlərin hidrogenləşməsindən alınan istilikdən iki dəfə çox, merkaptanlarınki isə sulfidlərdən iki dəfə azdır. Kükürdün çox olması prosesin ekzotermik olması ilə əlaqədar olaraq prosesin texnoloji rejimini poza bilər. Bunun qarşısını almaq üçün reaktoru seksiyalara ayırır və ya reaksiya zonasına soyuq hava verirlər.

Azot birləşmələrinin hidrogenin təsirindən çevrilməsi kükürd və oksigen birləşmələrinə nisbətən çətin olur. Ən asan hidrogenləşən birləşmələr azot amin qrupunda olan birləşmələrdir. Bu birləşmələrdə amin qrupu həlqədən

uzaqlaşdıqca parçalanma asanlaşır. Azotu həlqədə olan birləşmələrin hidrogenləşməsi çətin olur. Bitsiklik və politsiklik aromatik karbohidrogenlərin parçalanması həlqədə başlayır. Nəticədə uyğun karbohidrogenlər və ammoniyak alınır. Neytral azot birləşmələrinin hidrogenləşməyə davamlılığı əsas xassəli birləşmələrdən çox olur. Azot birləşmələrinin kütləsi artdıqca onların hidrogenləşməyə qarşı davamlılığı azalır. Onların parçalanması xammalın qızdırılması ilə başlayır, buna baxmayaraq, azot birləşmələrinin hidrogenləşmədə xammalın tərkibindən çıxarılması nisbətən sərt şərait tələb etdiyindən onun azotdan təmizlənməsi kükürdə nisbətən çətin olur. Yağ fraksiyalarının heteratomlu birləşmələrində oksigen əsasən spirt, efir, fenol, naften turşuları şəklində rast olunur.

Yuxarı temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının komponentlərində oksigen körpüdə və ya həlqədə yerləşir. Yağ fraksiyalarının qaynama temperaturu artdıqca onların tərkibində oksigenin miqdarı artır. Bu da tərkibində asfalt-qətran birləşmələrinin miqdarının artması ilə əlaqədardır.

Oksigen birləşmələrinin hidrogenləşməsindən uyğun karbohidrogen və su alınır. Adi katalizatorların iştirakı ilə oksigeni yağ fraksiyalarının tərkibindən tamamilə çıxarmaq mümkündür. Parçalanma C-O rabitəsinin qırılması ilə başa gəlir. Oksigen birləşmələri azot birləşmələrindən daha asan hidrogenləşir. Bu birləşmələrin kütləsi artdıqca, onların hidrogenləşməsi asanlaşır.

Yağ fraksiyalarında olan üzvi metal birləşmələri aktiv katalizatorun iştirakı ilə hidrogenləşdikdə parçalanır və sərbəst metalın alınması ilə nəticələnir. Alınan metal isə katalizatoru zəhərləyir. Qeyd etmək lazımdır ki, yağ fraksiyalarını üzvi metal birləşmələrindən 75-95% təmizləmək olur.

Hidrogenləşmədə karbohidrogenlərin çevrilməsi

Qeyd etdiyimiz kimi hidrogenləşmədə çevrilməyə əsasən heteroatomlu birləşmələr düşar olur. Prosesin nisbətən sərt şəraitdə aparılması (hidrokrekinq, hidrotəmizləmə) yuxarıda göstərilən birləşmələrin çevrilməsi ilə yanaşı karbohidrogenlərin də çevrilməsini təmin edir. Çevrilmə karbohidrogenin qarşılıqlı təsirindən baş verir.

Yağ fraksiyalarını təşkil edən karbohidrogenlərdən ən çox dəyişikliyə aromatik karbohidrogenlər düçar olur. Çünki onların çevrilməsi nisbətən aşağı temperaturda (400°C -yə qədər) gedir, hidrogenləşmənin dərinləşməsi isə təzyiqin artırılması ilə tənzimlənir. Prosesin 380°C -də 5MPa-da aparılması kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsinə təmin edir. Lakin başqa karbohidrogenlərin çevrilməsi üçün bəzən daha yüksək temperatur tələb olunur ki, bu da aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsinə mane ola bilər. Bunun qarşısını almaq üçün nisbətən yüksək təzyiq və onların hidrogenləşməsinə təmin edə bilən daha aktiv katalizatorlardan istifadə edilir. Eyni temperaturda aromatik karbohidrogenlərin molekul kütləsi artdıqca onların hidrogenləşməsi çətinləşir. Ona görə yağ fraksiyalarının aromatik karbohidrogenlərinin hidrogenləşməsinə dərinləşdirmək çox da asan deyil.

Uzun yan zəncirli aromatik karbohidrogenlər hidrogenləşərək uyğun naften karbohidrogenləri əmələ gətirir. Kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi həlqədən-həlqəyə keçərək aralıq məhsulu kimi naften-aromatik (hibrid) karbohidrogenlər əmələ gətirir ki, onlar da iki istiqamətdə parçalanır. Bunlardan biri naften həlqəsinin parçalanması və hidrogenləşməsidir (hidrodetsiklizasiya). Bu halda həlqəsi az, yəni zənciri çox olan karbohidrogenlər alınır ki, bunlar da öz növbəsində hidrogenləşir. İkincisi aromatik həlqələrin hidrogenləşməsi, bu halda uyğun naften karbohidrogenləri alınır ki, bunlar da sonradan hidrogenləşmədə hidrodetsiklizasiya reaksiyasına məruz qalırlar.

Bu reaksiyalarla yanaşı izomerləşmə, yan zəncirin yerini dəyişməsi, hidrogenləşmə və eləcə də polikondensləşmə reaksiyaları da olur. Bu reaksiyalar prosesin parametrlərini dəyişməklə tənzimlənir. Demək, aromatik karbohidrogenlərin əsas uyğun naften karbohidrogenlərinin, və eləcə də molekulunda reaksiyaya götürülən aromatik karbohidrogenlərdən həlqələrinin azlığı ilə fərqlənən aromatik və naften karbohidrogenlərinin alınması ilə nəticələnir.

Hibrid, yəni naften-aromatik karbohidrogenlər hidrogenləşmə və hidrodetsiklizasiya reaksiyalarına məruz qalırlar. Nəticədə naften və ya

aromatik karbohidrogenlər alınır. Aromatik karbohidrogenlər yuxarıda göstərilən dəyişikliklərə uğrayır. Bununla yanaşı bu birləşmələr izomerləşmə, krekinq, dehidrogenləşmə reaksiyalarında da iştirak edirlər. Prosesin təzyiqi 5MPa temperaturu isə çox yüksək olmadıqda bu birləşmələr 80-85% çevrilərək alifatik və naften karbohidrogenləri əmələ gətirirlər.

Naften karbohidrogenləri hidrogenləşmədə demək olar ki, heç bir dəyişikliyə uğramırlar. Sərt şəraitdə xüsusi katalizatorların iştirakilə onlar hidrodetsiklizasiya reaksiyası nəticəsində izoparafinlərə çevrilirlər. Naften karbohidrogenlərinin molekulunda həlqələrin sayı artdıqca onların çevrilməsi asanlaşır, yəni prosesdə keyfiyyətsiz naften karbohidrogenləri monotsiklik naftenlərə və izoparafinlərə çevrilərək, məhsulun özlülük indeksinin artmasını təmin edirlər. Naften karbohidrogenləri eyni zamanda izomerləşmə, hidrodealkilləşmə və ya zəncirdə yerdəyişmə reaksiyalarında iştirak edirlər. Temperaturun artıq dərəcədə artması onların dehidrogenləşməsinə səbəb olur. Bu əmələ gələn karbohidrogenlərin polikondensləşməsinə gətirib çıxarır, bu da öz növbəsində katalizatoru kondensləşmə məhsulları ilə zəhərləyir.

Məlumdur ki, yağ fraksiyalarının tərkibində olan normal və izo-quruluşlu parafin karbohidrogenləri bir-birindən keyfiyyətcə fərqlənir. Normal parafinlər yüksək özlülük indeksinə malik olmalarına baxmayaraq, yağın donma temperaturunu artırır, məhz buna görə onların yağın tərkibində qalması istənilmir.

Izoparafinlər yüksək özlülük indeksi və aşağı donma temperaturu ilə fərqləndiklərinə görə onların yağda olması onun keyfiyyətini yaxşılaşdırır. Ona görə yağ fraksiyalarının hidrogenləşməsində normal parafinlərin izomerləşməsinə təmin etmək əsas məqsədlərdən biri olmalıdır.

Hidrogenləşmənin sərt şəraitdə aparılması, karbohidrogenlərin izomerləşməsinə təmin edir. Bu əsasən hidrokrekinq və izomerləşmə proseslərində istifadə edilən katalizator yüksək izomerləşdirmə qabiliyyətinə malik olduqda müşahidə olunur. Prosesdə parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi ilə yanaşı, onların parçalanması reaksiyaları da gedir. Lakin bu reaksiyaların sürəti müxtəlif olur, adətən, karbohidrogenlərin izomerləşməsi daha böyük sürətlə gedir.

Hidrogenin sürətinin müəyyən həddə qədər artması (5 MPa) hər iki reaksiyanın getməsinə sürətləndirir, sonrakı artım reaksiyaların sürətinə, xüsusən izomerləşməyə əks təsir göstərir. Demək, izomerləşmə 5MPa qədər olan təzyiqdə daha səmərəli olur.

Prosesin optimal temperaturu istifadə olunan katalizatorun aktivliyindən asılıdır. Optimal izomerləşmə temperaturu 400-430°C-dir. Temperatur bu həddən yuxarı olduqda parafin karbohidrogenləri dehidrogenləşməyə məruz qalırlar, alınan karbohidrogenlər tsiklləşmə reaksiyası nəticəsində aromatik karbohidrogenlərə çevrilirlər.

Olefin karbohidrogenləri asanlıqla hidrogenləşib parafin karbohidrogenləri əmələ gətirir, onlar da yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi çevrilirlər. Demək, yağ fraksiyalarının karbohidrogenləri hidrogenləşmə proseslərində müxtəlif çevrilmələrə məruz qalırlar. Xammalın çevrilməsi və reaksiyaların sürəti isə katalizator və prosesin şəraitindən asılı olur. Yağ fraksiyalarının çevrilməsi hidrokrekinq prosesində daha dərin getdiyindən prosesin ximizminin öyrənilməsi də böyük əhəmiyyət kəsb edir. Müəllif öz əməkdaşları ilə birlikdə müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyalarının hidrokrekinq prosesində hansı dəyişikliyə məruz qaldığını öyrənmişdir (37-ci cədvəl). Bu məqsədlə 410-475, 410-500 və 340-500°C-də qaynayan yağ fraksiyaları və onların 340°C-dən yuxarı temperaturda qaynayan hidrogenizatları (400°C və 20 MPa) silikageldə xromotoqrafiya üsulu ilə karbohidrogen qruplarının ayrılıb. Tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, xammal kimi istifadə edilən yağ fraksiyaları bir-birindən tərkibcə az fərqlənir. Onlar 70,3-71,9% metan-naften, 25,5-26,3% aromatik karbohidrogenlər və 2,2 – 3,4% qətranlı qətranlı birləşmələrdən ibarətdirlər (38-ci cədvəl).

Hidrokrekinq prosesində onlardan alınan yağ fraksiyalarında müxtəlif çevrilmələr nəticəsində metan-naften karbohidrogenlərinin miqdarı 93,3-93,8%-ə qədər artmış, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 5,2-6,2%-dək azalmışdır. Geniş yağ fraksiyasının (340-500°C) hidrogenizatında şüasındırma əmsalı n_d^{20} 1,5900-dən çox olan aromatik karbohidrogenlər tam çevrilməyə məruz qalmışlar. Qətranlı birləşmələr böyük çevrilmələrə düşər olduqlarından hidrogenizatlarda onların miqdarı yox dərəcəsinə qədər

Cədvəl 37. Yağ fraksiyaları və onlardan alınan hidrogenizətlərin keyfiyyət göstəriciləri

Məhsulun adı	Məhsulun qaynama həddi, °C	n_D^{20}	ρ_4^{20}	Özlülük, mm ² /s		Özlülüyn çəki əmsali	Özlülük indeksi	Donma temperaturu, °C
				50°C	100°C			
Yağ fraksiyası	410-475	1,5014	0,8985	20,7	5,1	0,852	89	+26
Hidrogenizat	>350	1,4709	0,8490	10,0	3,1	0,793	-	+15
Yağ fraksiyası	410-500	1,5028	0,9058	35,6	7,2	0,855	82	+34
Hidrogenizat	>350	1,4741	0,8541	13,0	4,0	0,795	-	+33
Yağ fraksiyası	340-500	1,4995	0,8959	20,9	5,1	0,846	89	+24
Hidrogenizat	>350	1,4700	0,8491	8,9	4,0	0,793	-	+22

Cədvəl 38. Yağ fraksiyaları və onların hidrokrekinqindən alınmış yağların karbohidrogen tərkibi

Məhsulun adı	Məhsulun qaynama həddi, °C	Karbohidrogen tərkibi, kütləsi %-lə				Qətranlı birləşmələr, %-lə
		Metan-naftən karbohidrogenləri	Aromatik karbohidrogenlər			
			Yüngül	Orta	Ağır	
Yağ fraksiyası	410-475	71,9	9,6	8,4	7,7	2,4
Hidrokrekinq yağı	>350	93,4	4,2	1,4	0,6	0,4
Yağ fraksiyası	410-500	70,3	10,5	7,7	8,1	3,4
Hidrokrekinq yağı	>350	94,3	3,8	0,9	0,5	0,5
Yağ fraksiyası	340-500	71,7	10,5	6,9	8,1	2,8
Hidrokrekinq yağı	>350	93,8	3,8	2,1	-	0,3

azalmışdır. Demək, xammalın aromatik karbohidrogenləri prosesdə parçalanma və hidrogenləşmə reaksiyalarına düşər olaraq kiçik molekul, metan-naften karbohidrogenlərinə çevrilirlər. Nəticədə hidrokrekinq məhsulu, yəni yağ az həlqəli, uzun yan zəncirli naften karbohidrogenlərilə zənginləşir, parafin karbohidrogenləri isə müəyyən qədər izomerləşərək məhsulu təşkil edən metan-naften karbohidrogenlərinin özlülük indeksini 104-108-dən 120-138-ə qədər artırır.

Yağ fraksiyaları və onların hidrogenizatlarından ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərindən seçici-həlledicilərin iştirakı ilə sülb karbohidrogenlər ayrılıb, işlənmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogenizatlardan ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərinin tərkibində karbamildə kompleks əmələ gətirə bilən karbohidrogenlərin miqdarı nisbətən azdır. Bu da hidrokrekinq zamanı izo-quruluşlu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsini təsdiq edir. Izo-birləşmələr isə normal parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi və ya çoxhəlqəli naftenlərin hidrogenləşib, parçalanması nəticəsində əmələ gəlir. Bu nöqteyi-nəzərdən tərkibində sülb karbohidrogenlərinin miqdarı ən çox olan yağ fraksiyası (410-500°C) daha yaxşı xammal hesab edilə bilər (39-cu cədvəl).

Spektral (infra qırmızı şüada) analizin nəticələri göstərmişdir ki, müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyaları və onların hidrogenizatlarından ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərinin spektrdə təsviri bir-birinə yaxındır. Yəni bu karbohidrogenlər hidrokrekinq prosesində, əvvəllər müəyyən edildiyi kimi, dərin çevrilmələrə məruz qalmırlar (4-cü şəkil).

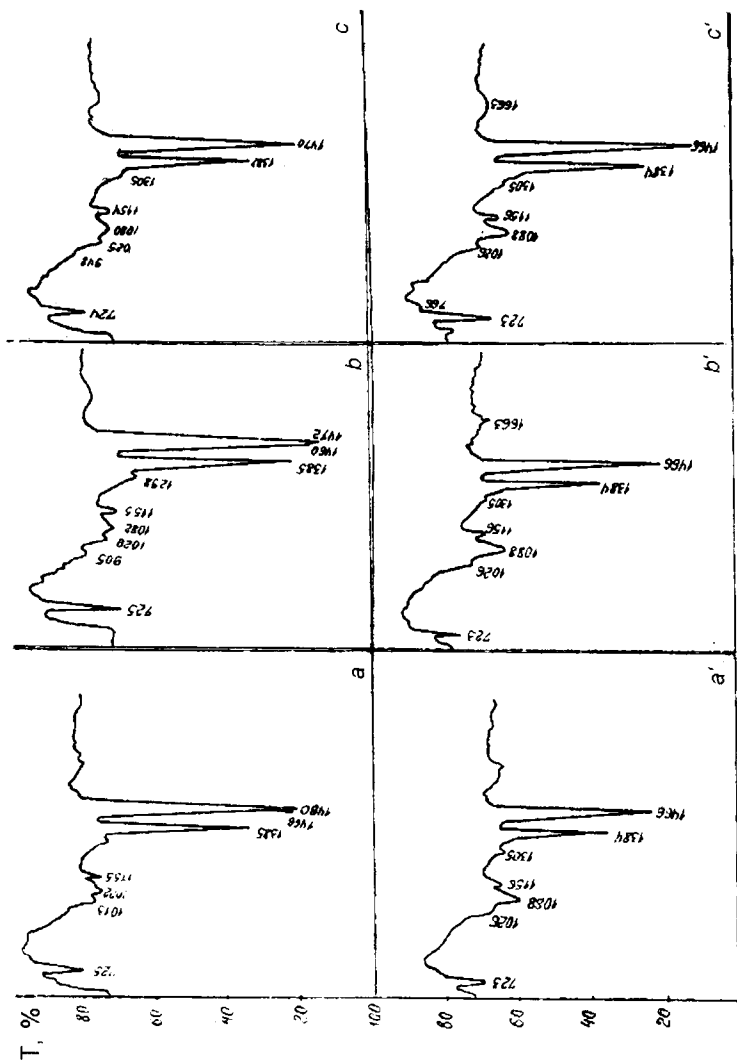
Yağ fraksiyaları və onların hidrogenizatlarından ayrılmış aromatik karbohidrogenlərin ultra bənövşəyi spektrlərinin müqayisəsi göstərmişdir ki, onların yüngül (n_D^{20} -1,4900-1,2300) və orta (n_D^{20} 1500-1,5900) fraksiyaları bir-birinə oxşardır (5-ci şəkil). Şüasındırma əmsalı (n_D^{20}) 1,5900-dən yuxarı olan aromatik karbohidrogenlər isə kondensləşmə dərəcəsinə görə fərqlənirlər. Hidrogenizatlardan ayrılmış aromatik karbohidrogenlərin kondensləşmə dərəcəsi daha yüksəkdir. Bu da prosesdə heterotsiklik karbohidrogenlərin çevrilməsi ilə əlaqədardır.

Cədvəl 39. Yağ fraksiyaları və onların hidrogenizatlarının karbamidlə işlənməsindən alınan sülb karbohidrogenlərin keyfiyyət göstəriciləri

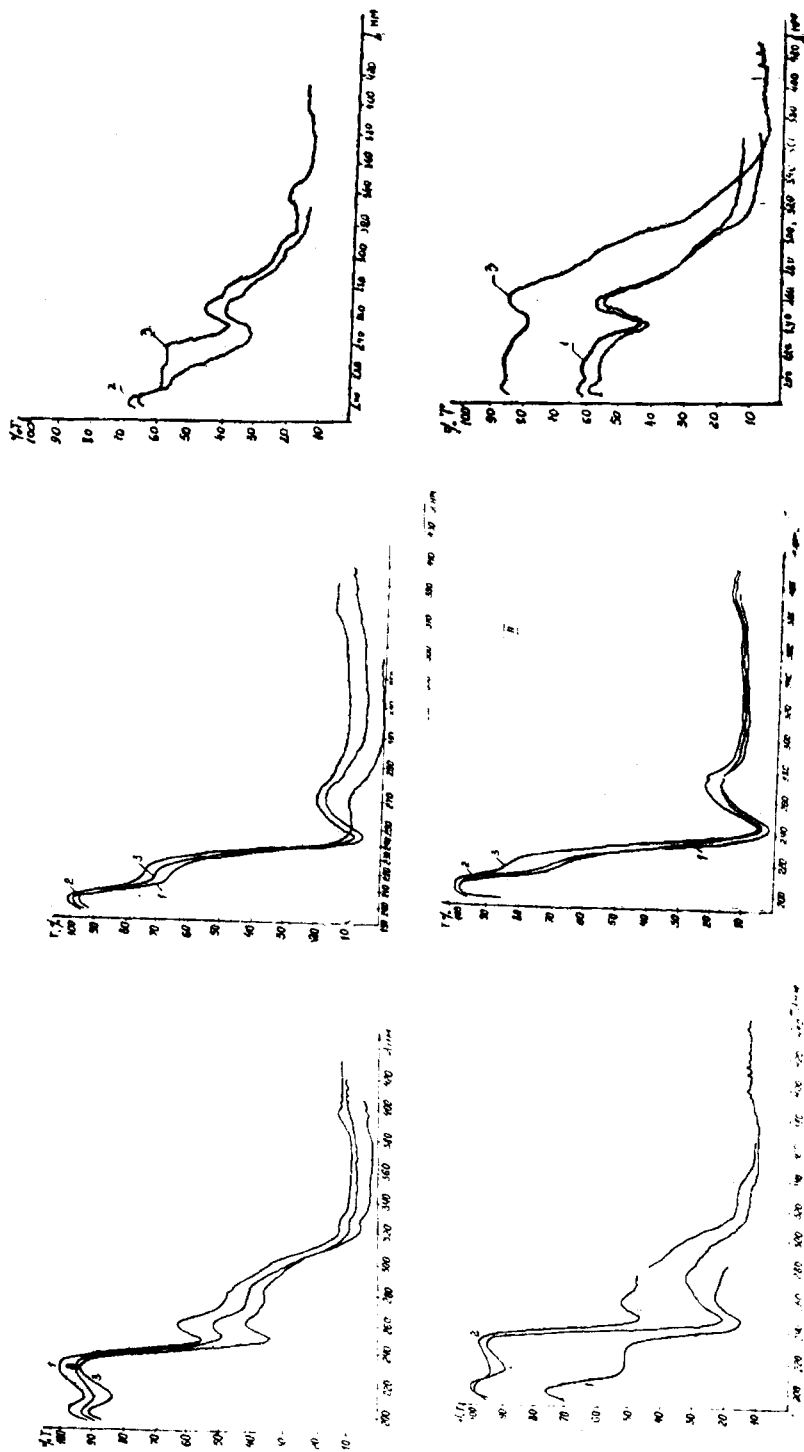
Yağ fraksiyasının həddi, °C	Məhsulun adı	Çıxım, %-lə	n_D^{20}	ρ_4^{20}	$v_{00}^1, \text{mm}^2/\text{s}$	Ərimə temperaturu, °C	M
1	2	3	4	5	6	7	8
340-500	Xammalın sülb k/h	17,2	1,4554	0,8410	3,64	46	353
	Kompleks verən	44,3	1,4542	-	-	54	355
	Kompleks verməyən	55,7	1,4566	-	-	43	351
	Hidrogenizatin sülb k/h	13,7	1,4542	0,8281	3,09	44	340
	Kompleks verən	36,6	1,4537	-	-	53	350
410-475	Kompleks verməyən	63,4	1,4549	-	-	42	335
	Xammalın sülb k/h	16,4	1,4557	0,8395	3,58	49	350
	Kompleks verən	51,6	1,4543	-	-	53	350
	Kompleks verməyən	48,4	1,4570	-	-	43	334

Cədvəl 39 (ardı)

1	2	3	4	5	6	7	8
	Xammalın sülb k/h	14,3	1,4545	0,8282	3,38	47	340
	Kompleks verən	49,1	1,4539	-	-	54	367
	Kompleks verməyən	50,9	1,4552	-	-	45	329
410-500	Xammalın sülb k/h	17,4	1,4571	0,8700	4,20	51	406
	Kompleks verən	49,7	1,4560	-	-	56	415
	Kompleks verməyən	50,3	1,4576	-	-	49	395
	Hidrogenizatsiyanın sülb k/h	12,4	1,4554	0,8390	3,52	49	395
	Kompleks verən	34,8	1,4549	-	-	55	374
	Kompleks verməyən	65,2	1,4565	-	-	43	365



Şəkil 4. Müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyaları və onların hidrogenizatsiyalarından ayrılmış metan-naftən karbohidrogenlərinin infraqırmızı spektrləri. a, b, c – uyğun olaraq 410-500, 410-470, 340-500°C qaynayan fraksiyalardır.



Şəkil 5. Müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan yağ fraksiyaları və onların hidrogenizətlərindən ayrılmış yüngül (I, II), orta (I, II) və ağır (I, II) aromatik karbohidrogenlərinin ultrabənövşəyi şüaları. 1, 2, 3-500, 410-500 və 410-475°C-də qaynayan fraksiyalar.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, hidrokrekinqdə alınan məhsulun, yeni hidsrokrekinq yağının əsasən metan-naften və bəsit quruluşlu aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olduqlarını göstərmək olar. Bu da yağ fraksiyasının hidrokrekinqi zamanı onların tərkibində olan qətranlı birləşmələrin, şüa sındırma əmsalı 1,5900-dən yuxarı olan aromatik və naften-aromatik (hibrid) və az miqdarda aromatik karbohidrogenlərin orta fraksiyasının (n_D^{20} 1,5300-1,5900) çevrilməsi hesabına olmasını sübut edir.

Yağ fraksiyalarının dərin çevrilməsini təmin edən hidrokrekinq prosesinin imkanlarının geniş olması ilə əlaqədar olaraq, prosesdə xammal kimi distillat yağ fraksiyaları ilə yanaşı qalıq yağ fraksiyalarından da istifadə edilir. Çünki hidrokrekinq prosesi xammalın karbohidrogen tərkibini istənilən istiqamətdə dəyişməyə imkan yaradır. Bunu nəzərə alaraq, Səngəçal dəniz neftinin qalıq yağ fraksiyaları da hidrokrekinqə düçar edilib. Bu məqsədlə müxtəlif qaynama hədlərinə (475 və 500°C-dən yuxarı) malik olan qudronların deasfaltizasiya məhsulundan-deasfaltizatlardan istifadə edilib, proses isə 375, 400 və 425°C, 20 MPa, 0,5 saat⁻¹ həcmi sürətdə və hidrogenin 1000 l/l miqdarında volframnikelsulfid katalizatorunun iştirakı ilə aparılıb.

Deasfaltizatlar və onların 350°C-dən yuxarı temperaturda qaynayan hidrogenizatlarının kimyəvi tərkibi öyrənilib. Müəyyən edilib ki, temperaturun 375°C-dən 425°C-dək artırılması alınan məhsulların kimyəvi tərkibinə böyük təsir göstərir (40-cı cədvəl). Belə ki, 375°C-də əsasən qətranlı birləşmələrin və çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin intensiv çevrilməsi gedir. Bunun hesabına alınan yağda aromatik karbohidrogenlərin yüngül fraksiyasının miqdarı artır.

400°C-də aromatik karbohidrogenlərin çevrilməsi nəticəsində yağda metan-naften karbohidrogenlərinin miqdarı artır. 425°C-də alınan hidrokrekinq yağı əsasən metan-naften və şüasındırma əmsalı 1,5300-ə qədər olan aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olur. Qətranlı birləşmələr və n_D^{20} 1,5300-1,5600 olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 0,7-1,7 və 2,0 və 3,6%-ə qədər azalır.

Cədvəl 40. Müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan deasfəltizətlər və onların hidrogenizətlərinin (>350°) keyfiyyəti və kimyəvi tərkibi

Keyfiyyət göstəriciləri	Deasfəltizat >475°C	Ondan alınmış hidrogenizətlər			Deasfəltizat >500°C	Ondan alınmış hidrogenizətlər		
		375°C	400°C	425°C		375°C	400°C	425°C
Çıxım xammala görə, %-lə	72,0	95,2	94,8	73,9	67,5	90,8	79,2	67,3
Xüsusi çəki, kq/m ³ , 20°C-də	0,9119	0,9001	0,8945	0,8682	0,9188	0,9002	0,8862	0,8700
Özlülük, mm ² /s, 100°C-də	19,7	17,4	14,8	6,4	25,4	17,5	125	6,8
Özlülüğün çəki əmsali	0,845	0,832	0,826	0,806	0,851	0,832	0,818	0,808
Alişma temperaturu, °C	258	264	252	190	84	270	260	192
Ərimə temperaturu, °C	62	63	58	55	60	62	48	46
Şüasındırma əmsali n _D ²⁰	1,5020	1,4933	1,4912	1,4776	1,5059	1,4929	1,4882	1,4791
WPA markası ilə rəngi	-	3+	3+	3-	-	4,5	4-	4
Kimyəvi tərkibi, %-lə: metan-naften karbohidrogenləri	56,9	57,5	63,5	90,7	54,5	60,7	72,5	81,7
aromatik karbohidrogenlər:								
yüngül fr.	22,4	32,0	28,5	6,6	23,4	27,1	18,2	11,6
ağır fr.	10,4	7,1	5,9	2,0	9,4	8,4	5,9	3,6
orta fr.	3,8	-	-	-	4,1	-	-	1,2
Qatranlı birləşmələr	6,6	2,4	2,1	0,7	8,5	3,8	3,4	1,7

Hidrogenizatlardan ayrılmış karbohidrogen qruplarının tədqiqi göstərmişdir ki, temperatur artdıqca karbohidrogenlərin sıxlığı, özlülüyü, molekul kütləsi və özlülüynün çəki əmsalı azalır. Müstəsnaqlıq yalnız 425°C -də alınan hidrokrekinq yağının yüngül və orta aromatik fraksiyaları təşkil edir ki, bu da 425°C -də hidrogenləşmə və izomerləşmə reaksiyaları ilə yanaşı dealkilləşmə reaksiyalarının getməsinə göstərir. Nəticədə göstərilən fraksiyaların sıxlığı artır. 425°C -də karbohidrogenlərin quruluşunda həlqələrin sayı azalır, yan zəncirin uzunluğu artır. Müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan deasfaltizatların hidrogenizatlarından ayrılmış eyni adlı karbohidrogenlərin müqayisəsi göstərir ki, onların quruluşunda həlqələrin sayının yaxın olmasına baxmayaraq, onlar yan zəncirlərinin uzunluğunun müxtəlif olması ilə fərqlənilirlər. Belə ki, qaynama həddi 500°C -dən yuxarı olan deasfaltizatın hidrokrekinqdən alınan yağın karbohidrogenlərinin alkil fraqmentləri, yəni yan zənciri daha uzun olur. Lakin yağın tərkibində qətranlı birləşmələrin və çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin çox olması onun özlülük indeksinin nisbətən az olmasına səbəb olur (115 əvəznə 106).

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, prosesin temperaturunun artırılması ilə hidrogenizatlarda sülb karbohidrogenlərin miqdarı artır, tərkibi dəyişir. Sülb karbohidrogenlərdə karbamidlə kompleks əmələ gətirə bilən karbohidrogenlərin miqdarı 2-3 dəfə azalır ki, bu da prosesdə izo- quruluşlu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsini bir daha təsdiq edir. Bununla yanaşı kompleks əmələ gətirən karbohidrogenlərin ərimə temperaturu $45-50$ -dən $73-74^{\circ}\text{C}$ -yə qədər artır.

Müxtəlif qaynama hədlərinə malik olan deasfaltizatlar və onların hidrogenizatlarından ayrılmış metan-naften karbohidrogenlərinin infraqırmızı şüada analizi onların bir-birinə oxşar olduğunu sübut etmişdir.

Hidrogenizatlardan ayrılmış aromatik karbohidrogenlərin orta və ağır fraksiyalarının ulturabənövşəyi şüada tədqiqi onların mono- və bitsiklik karbohidrogenlərdən ibarət olduğunu göstərmişdir. Orta fraksiyanın nisbətən ağırlaşması, onların tərkibində bi- və politsiklik karbohidrogenlərin nisbətən ağır fraksiyalarının azalması da müşahidə edilir. Beləliklə, qalıq yağ fraksiyalarının hidrokrekinqdə də distillat yağ fraksiyalarında olduğu

kimi, çevrilməyə əsasən aromatik karbohidrogenlərin orta və ağır fraksiyaları düşər olur. Bitsiklik karbohidrogenlərin çevrilməsi hesabına monotsiklik karbohidrogenlərin də tərkibinin dəyişməsi müşahidə edilir. Naften karbohidrogenlərinin quruluşu dəyişir. Əsasən politisiklik naftenlər çevrilməyə məruz qalır, onların quruluşu sadələşir.

Cədvəl 41. Müxtəlif xammalın hidrokrekinqdən alınan yağların keyfiyyəti

Deasfaltizat	Təzyiq Yağın		Çıxım, xammala görə, %-lə	Sıxlıq, 20°C-də kq/m ³	Özlülük, mm ² /s		Özlülük indeksi
	MPa	Fraksiya tərkibi, °C			38°C	99°C	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Səngəçal dəniz neftindən (ρ_4^{20} -0,9119; ν_{100} - 19,7 mm ² /s)	200	>350	46,2	864,1	39,2	6,20	115
	250	>350	39,5	838,8	20,9	4,37	145
	250	350-500	33,3	838,7	16,0	3,67	133
Qərbi texas neftindən (ρ_4^{20} 0,9218; ν_{100} -35,0 mm ²)	Sərt rejim	-	35,0	855,0	-	9,6	120
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Ordovik neftindən (ρ_4^{20} -0,9100, ν_{100} -34,5 mm ² /s)	-	-	38,9*	852,0	-	7,0	122
Vayoming neftindən (ρ_4^{20} -0,9100, ν_{100} -43,78 mm ² /s) (izomaks)	-	-	36,7	845,8**	29,4	5,44	133

*həcm %-lə,

**15,5°C-də

Müəllifin rəhbərliyi ilə ikipilləli deasfaltizasiya prosesinin məhsulları- I və II pillələrin deasfaltizatları müxtəlif şəraitdə hidrokrekinq prosesinə düşər

edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, II pillənin deasfaltizatının I pilləlinin deasfaltizatu ilə birlikdə hidrokrekinqi onun karbohidropogenlərinin çevrilməsinin müəyyən qədər qarşısını alır. Eyni şəraitdə alınan yağın özlülüyü və çıxımı artır. Deasfaltizatların hidrogenizatlarından ayrılmış karbohidrogenlərin sıxlığı, şüasındırma əmsalı, molekulunun kütləsi, həlqələrin sayı və s. artır.

Deasfaltizatların hidrokrekinqi alınan yağın özlülüyünün və çıxımının artmasına, özlülük indeksinin isə nisbətən azalmasına səbəb olur. Yağın oksidləşməyə qarşı davamlılığı da azalır. Yüksək stabilliyə malik olan yağ ancaq hidrokrekinqi 450°C apardıqda almaq mümkün olur.

Təzyiqin 15 MPa-dan 25 MPa-ya qədər artırılması aromatik karbohidrogenlərin tam çevrilməsini təmin edir. Yağın oksidləşməyə davamlılığı artır. Yüksək təzyiqdə ağır komponentlərin tam hidrogenləşməsi təmin edilir, əmələ gəlmiş doymuş karbohidrogenlər parçalanır. Lakin buna baxmayaraq birinci pillədən alınan deasfalytizatın hidrogenizatından alınan yağın özlülük indeksi çox (97-141), deasfaltizatların qarışığından alınan hidrokrekinq yağının özlülük indeksi isə nisbətən aşağı (88-109) olur. Hər iki halda alınan yağın korroziyaya davamlılığı yüksəkdir.

Tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, Səngəçal dəniz neftindən hidrokrekinqlə alınan yağ keyfiyyətə izomaks (ikipilləli hidrokrekinq) prosesindən alınan yağdan geri qalmır (41-ci cədvəl). «Limmus» firmasının mütəxəssislərinin apardığı müqayisəli tədqiqatlar göstərmişdir ki, hidrpkrekinq prosesinin mümkünatı böyükdür. Bu proses seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesindən fərqli olaraq, yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınmasını təmin edərək xammalın keyfiyyətindən asılı olmur. Bakı neftlərindən özlülük indeksi 90-dan çox olan yağ almaq üçün hidrokrekinqin imkanlarından istifadə etmək daha əlverişli idi olar, çünki seçici həlledicilərlə təmizləmədə göstərilən xammaldan özlülük indeksi 85-90-dan çox olan yağ almaq mümkün deyil. Bu Azərbaycan neftlərinin yağ fraksiyalarındakı karbohidrogenlərin özlülük indeksinin aşağı olması ilə əlaqədardır. Yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınmasını təmin etmək üçün karbohidrogenlərin quruluşunun dəyişilməsi lazımdır ki, bu da hidrokrekinq

prosesindən istifadə etdikdə mümkün ola bilər. Hidrokrekinq prosesinin istehsalata tətbiqi isə yüksək səmərəyə malik olan katalizatorların iştirakı ilə bağlıdır.

Yağ fraksiyaları və onların rafinatlarının hidrogenlə zənginləşdirilməsi

Son zamanlar ədəbiyyatda [166-173] yüksək özlülük indeksli yağların istehsalında yumşaq şəraitdə hidrokrekinq və seçici həlledicilərlə təmizləmə proseslərinin birlikdə istifadə olunması haqda məlumat çoxalıb. Məlumatlarda hidrogenlə zənginləşmə prosesinin nisbətən aşağı təzyiqdə (4-5 MPa), seçici həlledicilərlə təmizləmədən əvvəl və sonra aparılmasından danışılır. Bu iki prosesin birlikdə istifadəsinin özlülük indeksi 95-100 olan yağların alınmasını təmin etdiyi göstərilir.

Bəzi tədqiqatlar [170-172] yağ fraksiyalarının seçici həlledicilərlə təmizlənməsindən əvvəl hidrogenlə zənginləşdirilməsinə həsr edilib. Digər işlərdə yağ fraksiyalarının hidrokrekinqi seçici həlledicilərlə təmizləmədən sonra aparılıb, yəni rafinatlar hidrogenlə zənginləşdirilib [171, 173, 190].

Səngəçal dəniz neftindən yüksək indeksli yağ almaq məqsədilə yağ fraksiyası yüngül hidrokrekinq → furfurolla təmizləmə → parafinsizləşdirmə sxemi üzrə emal edilib [7, 127]. Bu məqsədlə müəlliflərin qaynama hədləri 410-500°C, özlülüüyü 8,17 mm²/s (100°C-də) olan yağ istehsalında istifadə etmişlər.

Müəyyən edilib ki, bu yağ fraksiyasının tərkibində qətranlı birləşmələrin və keyfiyyətsiz aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çox olduğundan, yəni aromatik karbohidrogenlərin özlülük indeksi çox aşağı olduğundan onun furfurolla təmizlənməsindən alınan yağın özlülük indeksi 70-75-dən çox olmur. Bu yağ fraksiyasından yüksək özlülük indeksinə malik olan yağ almaq üçün onu təşkil edən komponentlərin quruluşu dəyişdirilməlidir.

Bu məqsədlə yağ fraksiyası volframnikelsulfid katalizatorunun (8376) iştirakı ilə 400-430°C və 4-5 MPa təzyiqdə, 1 saat⁻¹ həcmi serətində hidrogenlə (1000 l/l) zənginləşdirilib. Müəyyən edilib ki, prosesin temperaturunu 420°-

dək artırmaqla alınan yağın özlülük indeksini 89-dan 98-ə qədər çatdırmaq olur. Bu halda alınan yağ yalnız seçici həlledicilərin iştirakı ilə alınan yağın keyfiyyətə və aşqarı qəbul etmə xassəsinə görə xeyli üstündür. Özlülük indeksi 108-113 olan yağın alınmasını təmin etmək üçün prosesin temperaturu və çevrilmə dərinliyi 27-30%-ə qədər artırılıb. Lakin bu dəyişiklik yağın özlülüynün (2,5-2,7 mm²/s) və çıxımının (8-10%) azalmasına səbəb olub. 42-ci cədvəldə müxtəlif üsullarla alınmış yağın n-d-M üsulu ilə tədqiqinin nəticələri verilib.

Cədvəldən görünür ki, hidrogenlə zənginləşmədən alınan yağda həlqələrin ümumi sayı 2,75-dən 2,2-ə qədər azalmış parafin quruluşlarında olan karbon atomlarının faizlə miqdarı 39,7-dən 57,21-dək artmışdır. Eyni zamanda aromatik quruluşlarda olan karbon atomlarının faizlə miqdarı 14,8-dən, 2,79-a qədər azalmışdır. Nəticədə yuxarıda göstəriləndi kimi, yağın özlülük indeksi artıb, 100-dən çox alınıb.

Cədvəl 42. Müxtəlif temperaturda alınan yağların qrup quruluşu

Yağın adı	Ko	Ka	%Ca	%Cn	%Cp
Yağ fraksiyası - xammal	2,75	0,65	14,8	45,5	39,7
Hidrokreking yağı (400°C)	2,25	0,32	8,28	2921	52,51
-"- (420°C)	2,17	0,22	5,43	39,40	55,17
-"- (430°C)	2,05	0,11	2,79	40,0	57,21

Seçici həlledicilərlə təmizləmədən sonra alınan rafinatın hidrogenlə zənginləşdirilməsi əldə edilən nəticələrin yaxın olmasına baxmayaraq, daha əlverişli hesab olunur. Çünki bu halda istifadə edilən xammalın (rafinatın) tərkibində olan heteratomlu birləşmələrin yağ fraksiyalarında olduğundan az alındığına görə katalizatorun işləmə müddəti artır.

43-cü cədvəldə Günəşli dəniz yatağı neftindən alınmış rafinatı hidrogenlə zənginləşməsinin nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 43. Rafinatın hidrogenlə zənginləşdirilməsinin nəticələri

Məhsulun adı	Hidrogenləşmənin temperaturu, °C	Çıxım %-lə	ρ_4^{20} , kq/m ³	n_D^{20}	ν_{50} mm ² /s	Özlülük indeksi
Rafinat	-	-	886,4	1,4841	18,23	78
Hidrogenlə zənginləşmədən sonra	350	98,5	883,4	1,4840	17,10	86
"- (420°C)	370	95,3	881,4	1,4830	16,43	89
"- (430°C)	390	86,8	880,4	1,4810	15,85	92

Qeyd: hidrogenləşmə prosesi 4 MPa təzyiqdə, 0,75 saat⁻¹ və hidrogenin 1000 l/l miqdarında QS-108 ω y katalizatorunun iştirakı ilə aparılıb.

Sürtgü yağı istehsalının son mərhələsində hidrogenləşmə

Sürtgü yağı istehsalında ən geniş yayılan proses son mərhələdə istifadə edilən hidrogenləşmədir. Bu prosesin inkişafı 1960-cı ildən, katalitik riforminq prosesinin aralıq məhsulu olan ucuz hidrogenin alınması ilə başlanıb. 1972-ci ildə ABŞ-da istehsal olunan yağların çoxu son mərhələdə bu üsul ilə təmizlənirdi.

Son illərdə hidrogenlə təmizləmə üsulu daha yaxşı keyfiyyət və çıxım təmin etdiyindən mövcud üsulları (turşu-kontakt və perkolyasiya) sıxışdırıb, istifadədən çıxarmışdır, beləliklə, küllü miqdarda tullantının (turş qudron və işlənmiş adsorbenti-gilin) əmələ gəlməsinin qarşısını alıb. Bu, hidrogenləşmə prosesinin göstərilən üsullardan fasiləsiz işləməsi və səmərəli olması ilə fərqləndiyindən irəli gəlir.

Son mərhələdə hidrogenləşmə prosesi bütün istehsal olunan yağların təmizlənməsi üçün istifadə edilə bilər. Proses adətən 4-5 MPa, 300-350°C, 0,5-4,0 saat-1 həcmi sürətlə hidrogenin 300-800 l/l miqdarında aparılır. Bu

halda hidrogenin sərfi 0,5%-dən çox olmur (kütlə %). Təmizlənən yağın özlülüyü artdıqca prosesin temperaturu və kontakt müddətini artırmaq lazım gəlir.

Prosesdə əsasən hidrogenoliz reaksiyaları gedir, yəni əsasən kükürd, azot və oksigen birləşmələri çevrilməyə düşər olur. Nəticədə yağda qətranlı birləşmələrin miqdarı 90%, kükürd və azotlu birləşmələrin miqdarı uyğun olaraq 80 və 50%-ə qədər azalır. Bununla bərabər aromatik karbohidrogenlər (əsasən kondensləşmiş) də 20-25% çevrilməyə məruz qalır, prosesin xammalı həlledici qalığından da azad olur. Bütün bu çevrilmələr hesabına yağın koklaşma göstəriciləri azalır, rəngi xeyli yaxşılaşır, oksidləşməyə qarşı sabitliyi artır, özlülük indeksi 1-3 ədəd artır.

Cədvəl 44. Səngəçal neftindən alınan qalıq yağın son mərhələdə müxtəlif üsullarla təmizlənməsinin nəticələri

Təmizləmə üsulu	Metan-naftən karbohidrogenləri, %-lə	Aromatik karbohidrogenlər, %-lə		Qətranlı birləşmələr, %-lə
		Yüngül fraksiya	Orta fraksiya	
Hidrogenləşmə (350°C)	68,9	17,6	12,2	1,3
Adsorbentlə kontakt üsulu ilə təmizləmə	62,2	20,3	17,3	3,2

Alınan yağ aşqarı da yaxşı qəbul edir. Bununla yanaşı yağın özlülüyü də bir qədər azalır, donma temperaturu 1-2° artır. Çıxım yağın özlülüyündən asılı olaraq, 96-98% təşkil edir. Çevrilmə məhsulu qaz və yüngül karbohidrogenlərdən ibarət olur. Prosesin məhsulunun, yəni yağın kimyəvi tərkibi də müəyyən qədər dəyişir (44-cü cədvəl).

Yağın çıxımı çox və proses tullantısız olduğundan onun iqtisadi səmərəsi də böyük olur. Məhz buna görə onun tətbiqi genişdir. Hazırda "Azərneftyağ" BNZ-da məhsuldarlığı ildə 1,0 mln.t. olan beş seksiyalı hidrogenləşmə qurğusu istismar olunur. Qurğuda zavodda istehsal olunan motor yağlarının

son mərhələdə təmizlənməsi aparılır. Qurğuda Yeni Bakı neftayırma zavodunun riformiq qurğusundan aralıq məhsulu kimi alınan hidrogenli qazdan istifadə edilir.

Hidroizomerləşmə və katalitik parafinsizləşdirmə prosesləri

Hidroizomerləşmə prosesi parafin, qac, petrolatum, parafinli yağ distillatları və eləcə də yağsızlaşdırma prosesində alınan aralıq məhsulun-filtratın emalı üçün istifadə edilir. Bu proses bəzən hidrokrekinq-hidroizomerləşmə də adlanır.

İzomerləşmə prosesinin hidrokrekinqdən fərqi yüksək izomerləşdirmə qabiliyyətinə malik olan, tərkibində Pt və Pd kimi nəcib metallar olan katalizatorların köməyi ilə xammal karbohidrogenlərinin izomerləşməsini təmin etməkdir. Lakin belə katalizatorlar xammalın kükürlü birləşmələri ilə tez zəhərləndiyindən hidroizomerləşmə prosesi adətən 2 pilləli olur. Birinci pillədə xammalı göstərilən birləşmələrdən təmizləmək üçün onu yüngül hidrogenləşmə prosesinə düşər etdikdən sonra 2-ci mərhələdə izomerləşdirirlər. Proses çox da yüksək olmayan təzyiqdə 4-7 MPa, 380-420°C, 0,5-1,5 saat⁻¹ həcmi sürətdə və hidrogenin 1000-2000 l/l miqdarında aparılır.

Hidrogenləşdirmə məhsulu əsasən izoparafin karbohidrogenlərindən ibarət olduğundan onun özlülük indeksi çox yüksək (140-160), aşqarı qəbuletmə xassəsi də son dərəcə yaxşı olur.

Aşağıda parafinin hidroizomerləşməsindən alınan müxtəlif yağların keyfiyyət göstəriciləri verilmişdir:

Sıxlıq, kq/m ³ , 20°C-də	818,2	832,0
Özlülük, mm ² /s, 100°C-də	3,3	7,0
Özlülük indeksi	143	144
Donma temperaturu, °C	-52	-18
Şüasındırma əmsali n_D^{20}	1,4580	1,4630

Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən hidroizomerizasiya yağları və aşqar kompozisiyaları əsasında xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində istifadə edilən sənaye, motor və s. yağlar almaq mümkündür. Bəzən bu prosesdən aşağı donma temperaturuna malik olan yağlar da almaq olur. Bu halda xammalı təşkil edən karbohidrogenlərin tam çevrilməsi, əsasən, onların hidroizomerləşməsi daha səmərəli prosesin tətbiqi məsələsini aşkar edir ki, bu da xüsusi katalizatorların işlədilməsini tələb edir. Hidroizomerləşmə prosesində istifadə olunan katalizatorun tərkibində nəcib metalların (Pt, Pd) miqdarı artırılmalı, daşıyıcı kimi alyüminium oksidi və ya alyumosilikatlardan istifadə edilməlidir.

Prosesdə parafin karbohidrogenləri parçalanma və izomerləşmə reaksiyalarına düşər olur. Daşıyıcının tərkibindən asılı olaraq, bu reaksiyaların sürəti dəyişir. Belə ki, izomerləşmə reaksiyaları krekinqi (parçalanmanı) üstələdikdə alınan məhsulun özlülük indeksi artır. Əks halda məhsulun özlülük indeksi azalır, donma temperaturu aşağı düşür. Aromatik karbohidrogenlərin xammalın tərkibində olması hidroizomerləşməyə əks-təsir göstərdiyindən, onların prosesdən əvvəl xammalın tərkibindən çıxarılması prosesin səmərəsinin artmasına yəni temperaturun və həcmi sürətin azalmasına imkan yaradır. İlk hidrogenləşmə və hidrokrekinqdən istifadə etdikdə alınan yağın çıxımı artır, donma temperaturu aşağı düşür. Demək, hidrokrekinqlə katalitik parafinsizləşdirmə prosesinin birlikdə istifadə edilməsi daha səmərəli hesab edilə bilər. Çünki bu halda ancaq katalitik proseslərin istifadəsi donma temperaturu mənfi 50°C olan yağların alınmasını təmin edir, seçici həlledicilərlə deparafinizasiya prosesinin işlədilməsinə lüzum qalmır. Katalitik parafinsizləşdirmə əksər halda 4-7 MPa təzyiq, $360-420^{\circ}\text{C}$ və $0,5-1,0 \text{ saat}^{-1}$ həcmi sürətdə aparılır. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, bu halda alınan yağın özlülük indeksini 81-dən 110-a qədər artırıb, donma temperaturun mənfi 18°C -dək azaltmaq olur [174].

Beləliklə qeyd etmək lazımdır ki, yağ fraksiyaları karbohidrogenlərinin quruluşunu dəyişərək, özlülük indeksi 150-160 olan yağlar almaq olar. Hazırda belə yağları neftdən seçici həlledicilərlə təmizləməklə almaq mümkün olmur; seçici həlledicilərin iştirakı ilə ən yaxşı xammaldan alınan yağın

özlülük indeksi 105-110-dan çox olmur. Gələcəkdə seçici həlledicilərin iştirakı ilə təmizləmə prosesinin imkanları sürtgü yağlarının keyfiyyətinə olan tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq məhdudlaşa bilər. Hidrogenləşmə proseslərinin imkanları isə geniş olduğundan onun iqtisadi səmərəsi də böyükdür.

Müqayisəli tədqiqatların nəticəsi göstərmişdir ki, özlülük indeksi 95 olan yağın seçici həlledicilərlə təmizləmək üçün istifadə olunan qurğunun qiyməti özlülük indeksi 110 olan yağı istehsal edən hidrokrekinq qurğusundan 15%, yağın qiyməti isə 8,7 doll/m³ ucuzdur. Lakin özlülük indeksi 95 olan yağın özlülük indeksini 110-a qədər artırmaq üçün tələb olunan aşqarın qiymətini onun üstünə gəldikdə bu fərq itir. Bununla yanaşı hidrokrekinq prosesi istənilən keyfiyyətdə xammalı emal etdiyindən və tullantısız olduğundan ondan geniş miqyasda istifadə edilə bilər.

Hidrokrekinq yağlarının aşqarı qəbuletmə xassəsi yüksək olduğundan onlar qatılaşdırılmış yağların əsası kimi də istifadə oluna bilər. Qatılaşdırılmış yağlar isə ilin bütün fəsillərində istifadə edilir.

Az özlülüklü hidrokrekinq yağlarının və polimer aşqarlarının əsasında özlülük indeksi 180-277 ədəd olan yüksək indeksli yağlar almaq mümkündür [175-177]. 45-ci cədvəldə özlülük indeksi 180-dən yuxarı olan yağların keyfiyyət göstəriciləri verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, belə yağlar yüksək özlülük indeksinə malik olmaqla yanaşı temperaturun dəyişməsilə öz özlülüklərini çox az dəyişirlər.

Hidrogenləşmə prosesinin təkmilləşdirilməsi, yeni yüksək səmərəyə malik olan katalizatorların sintezi, prosesin iqtisadi səmərəsinin artırılması özlülük indeksi 100-120 və daha çox olan yağların alınmasında, onların daha geniş istifadə olunmasına imkan yaradır.

Cədvəl 45. Hidrokrekin yağları qatılaşdırmadan əvvəl və sonra

Yağı adı	Aşqar	Aşqarın miqdarı, %-lə	Özlülük, mm ² /s					Özlülük indeksi	Donma temperaturu, °C	n _D ²⁰	Oksidləşməyə davamlılıq	
			100°C	50°C	0°C	-10°C	-18°C				Çöküntü, %-lə	Tuşun edən, mg KON
Hidrokrekin yağı 340-425°C	-	-	2,23	5,84	41,7	78,8	144,5	112	-45	1,4730	0,02	0,11
Yağ+aşqar	PMA «D»	3,0	4,21	11,37	75,3	141,4	253,5	203	-44	1,4730	-	-
"-	"	6,0	6,99	18,45	125,8	231,5	438,1	277	-42	1,4730	-	-
"-	PIB	3,6	5,89	17,35	137,8	271,0	519,0	215	-44	1,4747	-	-
"-	"	6,0	12,35	38,32	342,6	710,0	1366,3	243	-42	1,4756	-	-
Hidrokrekin yağı 425-490°C	-	-	3,17	9,85	94,6	203,9	403,9	105	-24	1,4749	0,02	0,06
Yağ+ aşqar	PMA «D»	3,0	5,76	17,90	162,6	339,4	631,9	180	-36	1,4751	-	-
"-	"	6,0	9,19	28,32	254,4	514,4	1008,5	231	-32	1,4751	-	-
"-	PIB	3,0	8,29	28,37	320,1	707,3	143,9	189	-26	1,4767	-	-
"-	"	6,0	17,00	62,51	814,3	1828,7	3848,9	207	-22	1,4767	-	-
Hidrokrekin yağı 340°C-dən yuxarı	PMA «D»	3,0	7,92	28,37	343,6	755,0	1743,8	165	-34	1,4747	-	-
"-	"	6,0	12,34	43,59	524,6	1116,2	-	157	-28	1,4759	-	-
"-	PIB	3,0	10,57	42,30	621,1	1445,7	71,87	197	-20	1,4748	-	-

VII FƏSİL

ƏNƏNƏVİ OLMAYAN ÜSULLA YÜKSƏK ÖZLÜLÜK İNDEKSİNƏ MALİK OLAN YAĞLARIN ALINMASI

Yuxarıda qeyd etdik ki, neftdən ənənəvi üsulların köməyiylə, yəni asfaltsızlaşdırma, seçici həlledicilərlə ekstraksiya, parafinsizləşdirmə və hidrogenləşdirmə proseslərinin köməyiylə müxtəlif keyfiyyətdə və çeşiddə yağ almaq olur. Lakin bu yağların özlülük indeksi neftin keyfiyyətindən asılı olaraq 85-95-ə qədər olur.

Göstərilən proseslərdən fərqli olaraq, yalnız yağ fraksiyalarının hidrokrekinqi özlülük indeksi 100-dən çox olan yağlar almağa imkan verir. Prosesdə özlülük indeksi 100-dən çox olan yağların alınması, yağ fraksiyalarını təşkil edən komponentlərin quruluşunun dəyişilməsi hesabına olur.

Hidrokrekinqlə yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların alınması isə yüksək temperatur və yüksək təzyiqdə xüsusi katalizatorların iştirakı ilə başa gəlir. Bu da göstərilən şəraitdə işləyə bilən xüsusi avadanlıq tələb edir. Özlülük indeksi 95-100 olan yağları almaq üçün neft yağlarını sintetik yağlar və ya polimer aşqarlarla da qarışdırırlar.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, sintetik yağ komponentlərindən istifadə edilməsi daha səmərəli və əlverişlidir. Çünki belə yağlar ekstremal şəraitdə onların xassələrini yaxşılaşdırmağa imkan yaradır.

Bunu nəzərə alaraq, müəllif əməkdaşları ilə birlikdə yeni, ənənəvi olmayan üsulla belə yağların alınmasını təmin edən texnologiya hazırlayıb, təklif etmişdir [188]. Təklif edilən üsul ənənəvi üsullardan sadəliyi ilə fərqlənib, yağ fraksiyaları komponentlərinin olefinlərin iştirakı ilə katalitik çevrilməsinə əsaslanıb [189].

Prosesdə yağ fraksiyaları komponentlərinin olefinlərlə sintezi və eləcə də olefinlərin oliqomerləşməsi, tsikilləşməsi və s. nəticəsində yeni quruluşlu karbohidrogenlər əmələ gəlir ki, bu karbohidrogenlərlə yağ fraksiyalarının

reaksiyada iştirak etməyən karbohidrogenlərilə qarışığı özlülük indeksi 100-dən çox olan yarım sintetik yağın alınmasını təmin edir. Prosesin ximizminin öyrənilməsi üçün xammal kimi istifadə edilən yağ fraksiyası – rafinat və onun olefinlərlə sintezindən alınan məhsulun (350°C-dən yuxarı qaynayan) kimyəvi tərkibi öyrənilmişdir. Bu məqsədlə rafinat və prosesdən alınan yağ silikageldə xromatoqrafiya üsulu ilə komponentlərə-naften-parafin karbohidrogenlərinə, aromatik karbohidrogenlər və qətranlı birləşmələrə ayrılmışdır. Aşağıda rafinat, α -olefinlər və sintez məhsulunun (yağın) keyfiyyət göstəriciləri və tərkibi verilmişdir.

	Rafinat	α -olefinlər	Yarım sintetik yağ
Qaynama həddi, °C	340-430	180-240	350-dən yuxarı
Sıxlıq, q/sm ³ , 20°C-də	0,905	0,741	0,869
Özlülük, 100°C-də, mm ² /s	7,67	1,6*	12,0
Donma temperaturu, °C	-2	-60	-14
Alışma temperaturu, °C	200	-	210
Özlülük indeksi	76	-	110
Şüasındırma əmsalı	1,4980	1,4680	1,4880
Rəng, NPA markası ilə	5	1 1/2	4 1/2
Xammala görə çıxım, %-lə	-		75,0

*50°C-də

Xammal və yarım sintetik yağın kimyəvi tərkibinin müqayisəsi göstərir ki, prosesin məhsulunda naften-parafin karbohidrogenlərinin miqdarı rafinatdan 16% çox, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 17,4% azdır. Qətranlı birləşmələrin miqdarı isə dəyişməyib, demək, onlar sintezdə iştirak etməyiblər.

	Rafinat	α -olefinlər	Yarım sintetik yağ
Kimyəvi tərkibi, %-lə:			
naften-parafin karbohidrogenləri	54,0	10,2	71,5
aromatik karbohidrogenlər	42,9	5,1	25,5
olefin karbohidrogenləri	-	84,7	-
qətranlı birləşmələr	3,1	-	3,0

Rafinat və sintez olunmuş yağın kütlə spektrometriyası ilə tədqiqi göstərmişdir ki, onları təşkil edən karbohidrogenlər bir-birindən quruluş və molekul çəkirlərinə görə fərqlənirlər.

Bundan əlavə alınan yağın tərkibində izoparafin və monotsiklik naften karbohidrogenlərinin miqdarı xammaldakından xeyli çoxdur (46-cı cədvəl).

Cədvəl 46. Rafinat və sintez edilmiş yağın kütlə spektroskopiyası ilə tədqiqinin nəticələri

Karbohidrogenlər	Rafinat	Sintez edilmiş yağ
Naften-parafinlərin qarışığı izoparafinlər	10,72	20,55
Naftenlər:		
monotsiklik	7,94	17,86
bitsiklik	9,02	10,71
tristiklik	6,92	7,43
tetratsiklik	40,96	9,29
pentatsiklik	5,55	3,26
heksatsiklik	2,85	1,17
Aromatik karbohidrogenlərin qarışığı:		
alkilbenzollar	11,43	0,89
indan və (və ya) tetralinlər	2,71	2,13
dinaftenbenzollar	2,67	0,99
naftalinlər	2,92	0,18
atsenaftenlər	4,51	1,13
fenantrenlər	3,87	4,91
fluorenlər	3,09	0,06
naftenfenantrenlər	3,42	2,92
pirenələr	1,01	0,36
xrizenlər	1,60	0,65
benztiofenlər	1,36	3,10
dibenztiofenlər	1,72	5,82
naftenbenztiofenlər	2,61	2,36

Bu prosesdə çoxhəlqəli naftenlərin detsiklizasiya, izomerləşmə və hidrogenin yerdəyişmə reaksiyalarına düşər olması, olefinlərin həlqələr əmələ gətirməsi, oliqomerləşməsi və aromatik karbohidrogenlərlə alkilləşməsi nəticəsində baş verir. Sintez zamanı demək olar ki, rafinatda olan aromatik karbohidrogenlərin hamısı dəyişikliyə uğrayır. ən böyük dəyişikliyə alkilbenzollar, dinaftenbenzollar, astenaftenlər, fluoren, piren və xrizenlər düşər olur. indan, fenantren, naftenantrenlər sintezdə iştirak etmirlər. alınan yağda benz-, dibenztiofenlərin miqdarı artır ki, bu da prosedə göstərilən birləşmələrin polimerləşməsini göstərir. 47-ci cədvəldə NMR üsulu ilə rafinatın və sintezdən alınan yağın naften-parafin və aromatik komponentlərinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Cədvəldən görünür ki, xammalın naften-parafin karbohidrogenlərinin orta molekulunda 36,6% hidrogen olduğu halda, sintez nəticəsində alınmış yağın orta molekulunda 66,2% (H_β) hidrogen atomu vardır. Bu proses də yeni quruluşlu naften-parafin karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsini göstərir. Naften-parafin karbohidrogenlərinin metil qrupunda (H_γ) hidrogen atomlarının %-nin artması da (16,8-dən 20,9%-ə qədər) müşahidə olunur ki, bu da naften karbohidrogenlərinin yan zəncirinin alkilləşmə nəticəsində uzanmasını göstərir.

Prosesdə olefinlərin həlqələşib, alifatik radikallı naftenlər əmələ gətirməsi, eyni zamanda aromatik karbohidrogenlərin vəziyyətində olan metil (X_β) quruluşlarının şaxələnməsi (1,5-dən 1,9%-dək) də olur ki, bu da aromatik karbohidrogenlərin prosesdə detsiklizasiyası ilə bağlıdır.

Beləliklə, yağ fraksiyalarının olefinlərin iştirakı ilə katalitik çevrilməsi yüksək indeksli, aşağı donma temperaturuna malik olan yağların alınmasını təmin edir. Bu halda alınan yağ xammal kimi istifadə edilən yağ fraksiyasından komponentlərinin quruluşu və miqdarına görə fərqlənilir. Fərq əsasən naften-parafin karbohidrogenləri ilə zənginləşib, alifatik zəncirin uzunluğunun artmasından ibarətdir.

Cədvəl 47. NMR üsulu ilə xammal və sintezlə alınan yağın orta struktur parametrlərinin qiyməti

Məhsulun adı	N _v	N _β	K _{mas}	C _p	C _n	C _γ	C _{βp}	X _β
Naften-parafinlər								
Yağ fraksiyası-rafinat	16,8	36,6	2,85	16,43	7,77	5,6	10,83	1,97
Sintez olunmuş yağ	20,9	66,2	3,35	28,3	12,9	6,97	21,33	1,94
Aromatik karbohidrogenlər								
Yağ fraksiyası-rafinat	13,1	27,9	3,4	7,6	15,0	4,4	3,2	1,5
Sintez olunmuş yağ	17,6	53,9	2,15	24,0	19,28	5,87	18,5	1,9

Yüksək özlülük indeksinə malik olan yağların sintezində bu üsul ən əlverişli və mütərəqqi üsullardan hesab edilə bilər. Təklif olunan üsul ekoloji təmiz və sadə olduğu üçün yüksək səmərəyə malik olan katalizatorların sintezi və prosesdə işlədilməsi dünya bazarına çıxarıla bilən yüksək keyfiyyətli yağların alınmasını təmin edə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Ашумов Г.Г. Азербайджанские нефти. – Баку. Изд. АН Азерб. ССР, 1961, с. 553.
2. Naşimov N.N. Azərbaycan neftləri. – Bakı. Elm 1982.
3. Нефти СССР. Справочник, том III. – М.: Изд. «Химия». 1972, с. 21-162.
4. Quliyev Ə.M. Bakı neftlərinin sürtkü yağları və onların tədqiqi. – Bakı: Azərneft nəşr. 1957.
5. Кулиев А.М., Кулиев Р.Ш., Алиев М.М. Технология получения и исследование масел из бакинских нефтей. – Баку: Азербайджаннефтишр, 1958.
6. Кулиев Р.Ш. Производство масел на бакинских заводах и пути улучшения их качеств. – Баку: Изд. АА АзССР, 1964, с. 316..
7. Самедова Ф.И. Смазочные масла из бакинских парафинистых нефтей. - Баку: Изд. «Элм», 1987, с. 156.
8. Химия нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Под. Ред. В.А. Проскурянова и А.Е. Драбкина. – Л.: Химия. 1981, с. 359.
9. Химия нефти (Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др.). – Л.: Химия, 1984, с. 360.
10. Химия нефти и газа. Учебное пособие для вузов (А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.), 2-издание, перераб. – Л.: Химия. 1989. с. 424.
11. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков В.В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 415.
12. Ашумов Г.Г., Агаева Р.М., Меджидов А.А. и др. Сборник трудов ИНХП АН Азерб. ССР, вып. X II. Исследование нефтей и их переработка. – Баку: Элм, 1982, с. 3-9.
13. Ширинов Ф.Р. Автореферат канд. Дис. – Баку, 1974.
14. Жердева Л.Г., Потанина В.А., Кроль Б.Б. Химия и технология топлив и масел, 1956, № 2, с. 13-15.
15. Зими́на К.И. и др. Труды VIII Международного нефтяного конгресса. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971, ДС-20, с. 3-27.
16. Сергинко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964, с. 542.
17. Гольдберг Д.О., Крейн С.Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. – М.: Изд. «Химия», 1972, с. 11.

18. Наметкин С.С. Химия нефти. Изд. 3-е. – М.: АН СССР, 1955, с. 799.
19. Гольдберг Д.О., Гухман Л.А. Азербайджанское нефтяное хозяйство, № 4, 1935, с. 5-7, ЖОХ, 1939, т. 9, № 12, с. 10667-1070.
20. Гухман Л.А., Оруджева И.А. ЖОХ, № 9, № 12, 1067, 1939.
21. Черножуков Н.И., Казакова Л.П. Химия и технология топлив и масел, 1957, № 1, с. 3.
22. Оболенцев Р.Д. и др. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. III, Уфа, БашФан СССР, 1960, с. 167-172, т. VI, М., Химия, 1964, с. 252-255, т. VII, с. 104, 109. т. IX, М., Высшая школа, 1972, с. 355-343.
23. Гальперн Г.Д. Успехи химии, 1976, т. 45, № 8. с. 1395-1427, Нефтехимия, 1970, т. 10, № 5, с. 741-747.
24. Марков Ю. Л., Рубинштейн И.А., Крейн С.Э. Нефтехимия, 1968, т. 8, № 5, с. 682-686, т. 8, № 6, с. 904-907, т. 10, № 5, с. 736-740.
25. Самедова Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф. Ввысокомолекулярные гетероатомные соединения нефтей Азербайджана. – Баку, Азернешр, 1992, с. 186.
26. Самедова Ф.И., Мир – Бабаев М.Ф. АНХ, № 12, 1988, с. 40-43.
27. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск. Изд. «Наука» СО АН СССР, 1983, с. 238.
28. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А. Химия и технология топлив и масел, № 2, 1986, с. 34-35.
29. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988, с. 213.
30. Кулиев А.М., Кулиев Р.Ш., Антонова К.И. Нафтеновые кислоты. – М.: Химия, 1965, с. 119.
31. Гурвич Л.Г. Научные основы переработки нефти, изд. 3, ГОНТИ, 1940, с. 170.
32. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А. Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1989, № 2, с. 46-49.
33. Агафонов А.В. и др. Новости нефтяной и газовой техники. Серия «Нефтепереработка и нефтехимия», 1961, вып. I, с. 18-21, вып. 2, с. 17-27.
34. Самедова Ф.И., Агаева Р.М. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Химсостав нефтей и нефтепродуктов» (Тбилиси) – М.: Наук, 1984, с. 64.

35. Биккулов А.З. Докт. Дисс. М., МИНХ и ГП, 1967.
36. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978, с. 318.
37. Биккулов А.З. Химия и технология топлива и масел. 1958, № 6, с. 52-56, № 6, с. 13-14.
38. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа, ч. 3. – М.: Химия, 1978.
39. Губенко И.Б., Черножуков Н.И. и др. Труды ВНИИНП, вып. XII, 1970, с. 103.
40. Богданов Н.Ф., Мартыненко А.Г., Артемьева О.А. Сб. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. – М.: Изд. АН СССР, 1958.
41. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. Химия и технология топлив и масел, 1969, № 2, с. 4-6.
42. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1967, № 3.
43. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. Химия и технология топлива и масел, 1974, № 1, с. 17-20.
44. Бражников В.Т. Современные установки для производства смазочных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 83.
45. Жузе Т.П. Итоги науки. – Г.П. Изд. АН СССР, 1958, с. 450.
46. А.с. СССР № 113325, Бюлл., № 6, 1958.
47. Жузе Т.П. Химия и технология топлива и масел, 1966, № 9, с. 25, 1967, № 1, с. 15.
48. Биккулов А.З. Новости нефтяной техники, 1957, № 7, с. 7.
49. Черножуков Н.И., Биккулов А.З. Нефть и газ. 1958, № 2, с. 83.
50. Биккулов А.З., Черножуков Н.И. Химия и технология топлив и масел, 1958, № 6, с. 52.
51. Гухман Л.А., Оруджаева И.А., Гурвич Г.Т. Нефтяное хозяйство, 1939, № 2.
52. Вознесенская Е.В. и др. Труды ВНИИ НП, вып. VII, М.: Гостоптехиздат, 1958.
53. Вознесенская Е.В. Кутукова В.И. Труды ВНИИ НП, вып. XII, М., Химия, 1970, с. 37.

54. Колесник И.О., Грязнов Б.В. и др. Труды ВНИИ НП, вып. XXX, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
55. Радченко Е.Д. Химия и технология топлив и масел, 1980, № 2, с. 5.
56. Топильницкий и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 12.
57. Беркович С.Р., Сласеренко М.И. Тезисы докладов Республиканской конференции молодых ученых и специалистов. – Грозный, 1987, с. 18.
58. Патент Англии, № 1354173, заявл. 21.05.74.
59. Мартыненко А.Г. и др. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Научные основы переработки нефти и газа и нефтехимии». – М.: 1977, с. 235.
60. Золотарев П.А., Канаев А.А. Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 2, с. 15.
61. А.с. СССР, № 1004448, 1983, Бюлл. Изобр., № 10, 1983.
62. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. Химия и технология топлив и масел, № 6, 1985, с. 8-9.
63. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. АНХ, № 3, 1988, с. 44-47.
64. Sankey B.V., Bushuelli D. and Ivdelis B.A. – Труды X Между народного конгресса. – Бухарест, 1979.
65. Карасева А.а., Вознесенская Е.В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1937, № 10.
66. Евтюхим Н.А., Максименко М.З. и др. Химия и технология топлив и масел, 1975, № 3, с. 30.
67. Польшенский В.В., Колов Л.М. Химия и технология топлив и масел, № 7, 1975.
68. Золотарев П.А., Бикташева М.Ф. Химия и технология топлив и масел, 1975, № 9.
69. Кузнецова М.Г. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, с. 66.
70. Максименко и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, № 7, с. 62-64.
71. Еникеева Л.С. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, с. 66.
72. Агаев А.А. и др. Нефть и газ, 1976, № 6, с. 51-56.
73. Щердина Е.И. и др. Химия и технология топлив и масел, 1937, № 3.
74. А.С. СССР, № 374089, Б.И., № 14, 1973.
75. Вознесенская Е.В. и др. Сб. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. – Л.: Химия, 1966, с. 282.

76. Патент США, № 2895865, 1954.
77. А.С. СССР, № 259306, 1967. Бюлл. Изобр., 1970, № 2.
78. Узункоян П.Н. Автореферат канд. дис. – М.: 1972.
79. Кутукова В.И., Вознесенская Е.В. и др. Труд ВНИИ НП, 1970, вып. XII, с. 28.
80. Патент США № 2928788, 1960.
81. Богданов Ш.К., Вознесенская Е.В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, № 1, с. 14.
82. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. АНХ, 1978, № 9.
83. Индюков Н.М., Сидорчук И.И. Сб. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. – Л.: Химия, 1966, с. 262.
84. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др. АНХ, 1985, № 1.
85. Максименко М.З. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1964, № 6, с. 41, 1965, № 10, с. 40.
86. Максименко М.З. и др. Химия и технология топлив и масел, 1964, № 4, с. 16.
87. Марушкин Б.К., Бондаренко М.Ф. и др. Химия и технология топлив и масел, 1958, № 8, с. 12.
88. Голдберг Д.Д. Контроль производства масел и парафинов. Изд. Химия, 1964.
89. Глазов Г.И., Фукс И.Г. Производство нефтяных масел. – М.: Химия, 1976, с. 192.
90. Каличевский В.А. Современные методы производства смазочных масел. М.: - Гостоптехиздат, 1947.
91. Гурвич В.Л., Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработке нефти. М.: - Гостоптехиздат, 1953, с. 45.
92. Мартыненко А.Г. и др. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Научные основы переработки нефти и газа и нефтехимии», М.: 1977, с. 235.
93. Вишневский. Автореферат диссертации, Грозный, 1984.
94. Митрофанов М.Г. и др. Химия и технология топлив и масел, 1969, № 8, с. 13.
95. Сидляронок Ф.Г., Жердева Л.Г. Труды ВНИИ НП, вып. VII. – М.: Гостоптехиздат, 1958, с. 34-48.
96. Думский Ю.В., Варшавер Е.М. и др. Нефтепереработка и нефтехимия,

1974, № 1, с. 17.

97. Думский Ю.В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 6, с. 13, № 8, с. 13.

98. Митрофанов М.Г. и др. Химия и технология топлив и масел, 1974, № 5, с. 20-21.

99. Патент США, № 4081352, 78.

100. Патент Японии, № 437, 1955.

101. Богданов Н.Ф., Перверзев А.Н. Дипарафинизация нефтяных продуктов. – М.: Химия, 1961, с. 246.

102. Ивановский Г.Ф. и др. – Сб. Улучшение качества нефтепродуктов на НУ НПЗ, М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.

103. Вознесенская Е.В., Грязнов Б.В. и др. Труды ВНИИ НП, вып. XII, 1970, с. 95.

104. Перверзев А.Н., Рощин Ю.Н. и др. Химия и технология топлив и масел. 1970, № 6.

105. А.С. № 145562, 1962, Бюлл. Изобр., 1962, № 6.

106. Абрамович С.Ш. Автореферат канд. диссертации, МИНХ и ГПИ, 1966.

107. Абрамович С. Ш. и др. Труды ВНИИ НП, 1971, вып. IX, с. 26-37.

108. Голдберг Д.О., Ольков П.Л. Труды ВНИИ НП, вып. IV, Гостопиздат, 1960, с. 57.

109. Санин П.И. Труды института нефти АН СССР, вып. 6, 1956, с. 116.

110. Devis G.H., Backwood A.I., Eng. Chem., 1931, V. 23, p. 1452.

111. Пат. США, 2240964, 1941, 2355203, 1944.

112. Казакова Л.П., Черножуков Н.И. Нефтепереработка и нефтехимия, 1969, № 9.

113. Казакова Л.П., Калявина С.И., Гундырев А.А. Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 4, с. 40-43.

114. Грязнов Б.В. и др. Химия и технология топлив и масел, 1978, № 1, с. 21.

115. Worbert Schneider. – Hydrokarbon f Processing und Petrulatom Refiner, 1963, 42, № 12, 1046.

116. Пат. США 3262873, 1966. – РЖХ, 1971, № 10.

117. Eagen Büssel. –

118. Фурнаджиева В., Арашова Н. И др. – Нефть и химия, 10, с. 97-101.

119. Пат. ФРГ 925125, 1955.
120. Пат США 2760904, 1956.
121. Пат США 2880159, 1957.
122. Пат США 3320153, 1968.
123. Пат Франции 1129092, 1970.
124. Казакова Л.П., Калявина С.И., Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 4.
125. Калявина С.И. Нефть и газ. Сб. статей МИНХ и ГП им. М.И. Губинка. – М.: 1972.
126. Казакова Л.П. и др. Химия и технология топлив и масел. 1976, № 10, с. 18.
127. А.С. СССР, № 159920, Б.И. № 1, 1962.
128. Кабанова А.Г. Нефтепереработка и нефтехимия, 1964, № 12, с. 6.
129. Кулиев Р.Ш., Сеидов Н.И. и др. Химия и технология топлив и масел. А.С. № 887622, опубл. в БИ, 1981, № 49, А.С. № 958474, опубл. в Б.И., 1982, № 4, АНХ, 1993, № 12.
130. Hydrokarbon. Proc., 1974, № 9, p. 170.
131. Переверзев А.Н., Овсянникова Э.В. Нефтепереработка и нефтехимия. 1970, № 6, с. 61.
132. Тронов В.П., Сучков Б.М. Труды ТатНИИ, 1964, вып. 5, с. 267-277.
133. Пат США 3304251, 1968.
134. Англ. пат. 1353695, 1974.
135. Агаев С.Г. Канд. Дисс. – М.: МИНХ и ГП, 1972.
136. Агаев С.Г. и др. Химия и технология топлив и масел. 1976, № 4, с. 19-22, 1980, № 9, с. 40.
137. Агаев С.Г., Таранова Л.В. ХТТМ, 1996, № 3, с. 31, № 10, с. 27.
138. Гундырев А.А. и др. ХТТМ, 1976, № 8, с. 20-22.
139. А.С. № 1063802 (СССР).
140. Брещенко Е.М. Азерб. нефт. Хозяйство, 1957, № 4, с. 29.
141. Великовский А.С., Павлова С.Н. Советские нефти, Гостоптехиздат, 1947.
142. Герасимов И. Я. и др. Курс физической химии. – М.: Химия, 1964.
143. Благодаров М.Л. Отбеливающие земли СССР. – М.: Гостоптехиздат, 1935.

144. Жердева Л.Г., Михайлов И.А. и др. Труды ВНИИ НП, вып. VII, М.: Гостоптехиздат, 1958, с. 93, 103, 119.
145. Левинсон С.З., Михайлов И.А. Труды ВНИИ НП, вып. 12-М.: Гостоптехиздат, 1970.
146. Пакилла А.О. и др. Труды IV Международного Нефтяного конгресса. – М.: Гостоптехиздат, 1956, т. IV.
147. Гуревич И.Л. Сб. переработки нефти, т. Н. – М.: Гостоптехиздат, 1958, с. 189.
148. Багирзаде Т.М., Кулиев А.М. и др. Азерб. Нефтяное хозяйство, 1964, № 8.
149. Денисенко К.К., Бадыштова К.М. и др. Химия и технология топлив и масел. 1962, № 10.
150. Чесноков А.А., Бурмистров Г.Г. и др. Промышленно-экономический бюллетень. – КСНХ, 1962, № 10.
151. Левинсон С.З. Химия и технология топлив и масел. 1969, № 2.
152. Патриляк К.И. Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. – Киев: Наукова Думка, 1987.
153. Усачев В.В. Карбамидная депарафинизация. – М.: Химия, 1967.
154. Клименок Б.В. и др. Изв. Вузов «Нефть и газ», 1958, № 7, с. 83-89.
155. Гуревич И.Л. Труды МИНХ и ГП им. М. Губкина, 1963, вып. 44, с. 167.
156. Рудакова Н.Я., Тимошина. «Карбамидное комплексообразование нефти». Изд. Химия, Ленинградское отделение, 1985 г., с. 240.
157. Самедова Ф.И., Наджафова Г.Н. и др. Тезисы докладов Международной конференции по нефти. – Томск, 1991.
158. Николаева В.Г. и др. Труды ВНИИ НП, 1958, вып. 7, с. 253.
159. Кузьмин С.Г., Черножуков Н.И. Химия и технология топлив и масел. 1958, № 10, с. 12.
160. Пат США, 2809961, 1957.
161. Австрал. Патент 165437, 1956.
162. Гопалан К.В. Труды IV Международного нефтяного конгресса, т. 4. – М.: Гостоптехиздат, 1956, с. 230.
163. Гуревич И.Л. и др. Химия и технология топлив и масел. 1957, № 8, с. 56.

164. Мартиросов Р.А. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭнефтехим, 1972, № II, с. 48, 1975, № 10, с. 37.
165. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа под редакцией Б.И. Бондаренко. – М.: Химия, 1983.
166. Шаволина Н.В., Злотников В.З. Химия и технология топлив и масел, 1975, № 4.
167. Oil and Gas F. 1972, 70, № 24, p. 94-97.
168. Пат. Англии, № 1182885, 1970.
169. Petrol Informis. 1973, № 1267, p. 11-12.
170. Бекаев Р.Б., Черножуков Н.И. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 4.
171. Радченко Е.Д., Данченко А.В. Химия и технология топлив и масел, 1989, с. 2-6.
172. Касумова А.М. Автореферат канд. дис. – Баку, 1975.
173. Самедова Ф.И. и др. Химия и технология топлив и масел. 1991.
174. Пат. США 3654133, 1972.
175. Кулиев Р.Ш., Самедова Ф.И. и др., ХТТМ, 1977, № 5, с. 36.
176. Биллон, Г. Парк. Производство и применение моторных масел. По материалам VIII Мирового нефтяного конгресса. – М.: 13-19 июня, 1971, с. 3-28.
177. Переработка нефти за рубежом, вып. 2 ЦНИИТЭнефтехим. – М.: 1970, с. 20.
178. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в переработке нефти. – М.: Химия, 1971.
179. Черножуков Н.И., Крейн С.Э. Окисляемость минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1955.
180. Hyudrokarb. Process., 1974, № 9, p. 199-253.
181. Wehner K. and oth. Chem. Techink, 1969, Bd. 21, № 9, p. 548-552.
182. Cooper B.E. I. a., Chem. Eng. Grogress, 1966, v. 62, p. 69-73.
183. Пат. США 2982715, 1960.
184. Пат. США 3243366 1965.
185. Фалькович М.И. Автореферат канд. диссертации. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1969.
186. Фалькович М.И., Черножуков Н.И., Эльтеков О.А. Химия и

технология топлив и масел. 1969, № 12, с. 11-15; 1970, № 11, с. 8-11; 1971, № 3, с. 7-10; 1972, №3, с. 16-19.

187. Ибадзаде А.Д., Ашумов Г.Г. Химия и технология топлива и масел, 1984, № 8, с. 36.

188. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З. Химия и технология топлива и масел, № 10, 1991.

189. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З. АНХ, 1991, №3.

MÜNDƏRİCAT

Müəllifdən	3
I FƏSİL. NEFTİN YÜKSƏK TEMPERATURDA QAYNAYAN FRAKSİYALARININ KİMYƏVİ TƏRKİBİ	4
Yağ fraksiyalarının komponentləri	5
Naften karbohidrogenləri	5
Aromatik və naften-aromatik karbohidrogenlər	9
Sülb karbohidrogenləri	12
Kükürdlü birləşmələr	14
Asfalt-qətran birləşmələri	15
Azotlu birləşmələr	18
Neft turşuları	21
Üzvi metal birləşmələri	25
II FƏSL. YAĞ FRAKSİYALARI KOMPOONENTLƏRİNİN HƏLLEDİCİLƏRDƏ HƏLL OLMASININ NƏZƏRİ ƏSASLARI	27
Molekullararası qüvvələr	28
Hidrogen rabitəsi	30
Həlledicilərin keyfiyyəti	31
Yağ fraksiyası komponentlərinin quruluşunun müxtəlif təbiətli həlledicilərdə həll olmasına təsiri	33
Həlledicinin təbiətinin yağ fraksiyaları komponentlərinin həllolmasına təsiri	36
Yağ fraksiyası komponentlərinin həlledicinin böhran temperaturuna yaxın temperaturda həll olması	42
Deasfaltizasiya prosesinə təsir edən amillər	45
Deasfaltizasiya prosesinin intensivləşdirmə yolları	49
Sıxılmış qazların iştirakilə asfaltsızlaşdırma	61
Seçici həlledicilərlə təmizləmə prosesinin səmərəsinə təsir edən amillər	62
Xammalın keyfiyyəti	63
Həlledicinin keyfiyyəti və təbiəti	64
Yağ fraksiyalarının təmizlənməsində istifadə olunan yeni həlledicilər	68
Mövcud proseslərin təkmilləşdirmə yolları	73
Qoşalaşma prosesi	77
III FƏSİL. YAĞ FRAKSİYALARI KOMPOONENTLƏRİNİN POLYAR VƏ QEYRİ-POLYAR HƏLLEDİCİLƏRDƏ KRİSTALLAŞMASI.....	82

	Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin nəzəri əsasları	83
	Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinə təsir edən amillər	86
	Həlledicinin təbiəti, tərkibi və xammala nisbəti	88
	Parafinsizləşdirmə və yağsızlaşdırma proseslərinin intensivləşdirmə yolları	92
	Fiziki amillərin təsiri ilə aparılan proseslər	101
	Mikroboloji deparafinizasiya	104
IV FƏSİL.	YAĞ FRAKSİYALARININ ADSORBENTLƏRLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ	106
	Yağ fraksiyalarının adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi	111
	Seolitlərdə adsorbsiya	120
V FƏSİL.	YAĞ FRAKSİYALARI KARBOHİDROGENLƏRİNİN KARBAMİDLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİ	127
	Karbamidlə parafinləşdirmə prosesinə təsir edən amillər	131
	Həlledicilər və aktivatorlar	135
	Karbamidin sərfi və aqreqat halı	137
	Karbamidlə parafinləşdirmə prosesinin səmərələşdirmə yolları	140
	Kompleksin parafinləşdirilmiş yağ məhlulundan ayrılması	141
	Karbohidrogenlərin tiokarbamidlə kompleks əmələ gətirməsi	144
VI FƏSİL.	HİDROGENLƏŞMƏ PROSESİ İLƏ YAĞLARIN İSTEHSALI	146
	Heteroatomlu birləşmələrin çevrilməsi	147
	Hidrogenləşmədə karbohidrogenlərin çevrilməsi	149
	Yağ fraksiyaları və onların rafinatlarının hidrogenlə zənginləşdirilməsi	165
	Sürtgü yağı istehsalının son mərhələsində hidrogenləşmə	167
	Hidrogenləşmə və katalitik parafinsizləşdirmə prosesləri	169
VII FƏSİL.	ƏNƏNƏVİ OLMAYAN ÜSULLA YÜKSƏK ÖZLÜLÜK İNDEKSİNƏ MALİK OLAN YAĞLARIN ALINMASI	173
	Ədəbiyyat	179